



HAL
open science

Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)

Jean-Baptiste Sirven

► **To cite this version:**

Jean-Baptiste Sirven. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT: . tel-00122546

HAL Id: tel-00122546

<https://theses.hal.science/tel-00122546>

Submitted on 3 Jan 2007

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 : 3219

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Jean-Baptiste SIRVEN**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : lasers et matière dense

DÉTECTION DE MÉTAUX LOURDS DANS LES SOLS PAR SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION SUR PLASMA INDUIT PAR LASER (LIBS)

Soutenue le : lundi 18 septembre 2006

Après avis de :

Jean-Pierre HUVENNE	Professeur, Université de Lille	Rapporteur
Alexandre SEMEROK	Professeur, CEA Saclay	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Vladimir TIKHONCHUK	Professeur, Université Bordeaux 1	Président
Laurent SARGER	Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
Jean-Pierre HUVENNE	Professeur, Université de Lille	Rapporteur
Alexandre SEMEROK	Professeur, CEA Saclay	Rapporteur
Martine POTIN-GAUTIER	Professeur, U. de Pau et des Pays de l'Adour	Examineur
Martin RICHARDSON	Professeur, University of Central Florida	Examineur
Bruno BOUSQUET	Maître de Conférence, Université Bordeaux 1	Membre invité

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne de l'Université Bordeaux 1, grâce au soutien financier de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) et de la Région Aquitaine.

Merci à toi, Laurent,
cher Directeur de thèse,
farouche défenseur de
l'Université, grâce à ton dynamisme
et à ton optimisme sans faille tu sais
abondier en toute situation, tu t'es toujours
décarcassé pour tirer de ton chapeau une solution à
nos multiples soucis financiers, tâche ingrate s'il en est.

Merci à toi, Lionel, tes
éclaircies fulgurantes de brillante
physique, mais ton enthousiasme
à suivre et ton énergie débordante sont
communicatifs et ton investissement irremplaçable.

Merci aux autres intermédiaires
de l'équipe, Armand, pour ta
générosité toute landaise et pour ta
convivialité à Montréal
annuel, Arnaud, pour m'avoir fait acheter chaque
année les cartes de Noël aux gamins qui passent
au labo, elles sont toujours dans le tiroir de mon bureau,
Edwin, pour ton prénom mystérieux, Mathieu, parce que tu es
jamais le prononciation exacte, Mathieu, parce que tu es
sans dire que l'avant-dernier album des Red Hot ne vaut rien
notre bureau, avec une pensée particulière pour Thomas
et sa joyeuse bande de coloc, je n'en dirai pas plus.

Merci aux autres membres présents, parés et fidèles
Jean-Benoît, Pierre, Alexandre, Tommaso, pour
avoir accepté d'être les représentants
de ce travail, et je remercie
également les autres membres du jury
d'avoir accepté d'y participer, Valentine
Johanna, Vladimir, Erik, Richard et
Martin Richardson.

Merci aux
supports techniques
informatique, travaux,
(mécanique, électronique,
entretien) et administratifs
(direction, secrétariat, missions)
du laboratoire, avec qui mes rapports
sont aussi divers qu'enrichissants.

Merci à toi qui
la joie que
qui sais toute
la réorganisation
d'après à te
suivre à mes côtés

Merci à la SNEF,
que je ne saurais
oublier en dépit des
déplacements fréquents sur la ligne
Bordeaux - Paris.

Bruno, Lionel, Laurent, vous m'avez
énormément appris durant ces trois
ans, sur tous les plans. Travailler
avec vous a été une chance et un
plaisir quotidien.

À mes grands-pères.

Table des matières

Table des matières	7
Table des figures	13
Liste des tableaux	17
Introduction	21
1 Les métaux lourds dans les sols	25
1.1 Sources, devenir et impact des métaux dans les sols	26
1.1.1 Place spécifique des métaux dans l'économie mondiale	26
1.1.2 Les sols	28
1.1.3 Impact des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé	30
Généralités sur les métaux et les éléments traces	30
Contamination des sols par les métaux lourds	31
Spécificités de la pollution par les métaux	36
Toxicologie des métaux lourds	39
1.2 Décision et action environnementales	43
1.2.1 De l'identification du risque aux mesures de protection	43

Évaluation et gestion du risque	44
Rôle de la mesure	46
Traitement des sites pollués	47
1.2.2 Contexte réglementaire	49
Sols et boues de stations d'épuration	49
VDSS et VCI-sol	50
Autres réglementations	52
Les techniques d'analyse normalisées	53
1.3 Évaluation de la contamination d'un site	56
1.3.1 Difficulté de la détermination de la pollution des sols par les métaux	56
Spéciation VS teneur totale	57
Détermination de l'origine d'une contamination	57
Sources de variabilité du processus d'analyse	60
Échantillonnage des sols	62
1.3.2 Évaluation sur site du degré de contamination par les métaux	64
Intérêt de la mesure de surface	65
La mesure sur site de la teneur en métaux lourds	66
1.4 Conclusion	69
2 La spectroscopie sur plasma induit par laser	71
2.1 Généralités	72
2.1.1 Bref historique	72
2.1.2 Principe	72

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	9
2.1.3 Atouts de la LIBS	74
2.2 Influence des paramètres expérimentaux	76
2.2.1 Laser	76
Durée d'impulsion	77
Longueur d'onde	79
Énergie par impulsion – fluence	81
Mode spatial – focalisation du faisceau	83
2.2.2 Cible	85
Paramètres de l'échantillon	85
Nature et pression du gaz ambiant	86
2.2.3 Collecte et analyse du signal	88
Dispositif de collecte	88
Spectromètre	89
DéTECTEUR	93
2.3 LIBS et environnement	95
2.3.1 Étude des sols par LIBS	95
Effets de matrice	95
Autres travaux de laboratoire	97
Instruments de terrain	98
2.3.2 Autres applications liées à l'environnement	100
2.4 Conclusion	102
3 Dynamique temporelle du plasma	105
3.1 Étude des régimes nano- et femtoseconde	106

3.1.1	Ablation laser	106
	En régime nanoseconde	107
	En régime femtoseconde	110
3.1.2	Étude granulométrique du plasma	113
	Distribution de taille des particules et stœchiométrie	113
	Particules contribuant au signal LIBS	116
3.2	Étude temporelle de l'émission du plasma	118
3.2.1	Dispositif expérimental	118
3.2.2	Résolution temporelle du Bremsstrahlung et des raies atomiques	120
	Continuum	121
	Raies de l'aluminium	122
	Conclusion	129
3.3	Processus hors équilibre	130
3.3.1	Mécanismes d'émission du plasma	131
3.3.2	L'équilibre thermodynamique local (ETL)	134
	Définition et critères de l'ETL	134
	Principe de la CF-LIBS	136
3.3.3	À propos des recombinaisons ioniques	138
3.3.4	Discussion sur l'équilibre thermodynamique local	142
3.4	Conclusion	145
4	Analyse des sols par LIBS et chimométrie	147
4.1	Traitement des spectres LIBS	148
4.1.1	Normalisation des spectres et analyse quantitative	149

4.1.2	Analyse qualitative	151
4.1.3	Comment traiter les cas analytiques complexes?	152
4.2	Apport de la chimiométrie	154
4.2.1	Techniques d'analyse qualitative	154
	Analyse en Composantes Principales	155
	Autres techniques	158
4.2.2	Généralités sur l'analyse quantitative	159
4.2.3	Techniques d'analyse quantitative	161
	Régression PLS	161
	Réseaux de neurones	166
4.2.4	Application au traitement de spectres LIBS	170
4.3	Analyse de sols pollués par LIBS et chimiométrie	173
4.3.1	Échantillons et dispositif expérimental	174
4.3.2	Classification d'échantillons	175
	Analyse en Composantes Principales d'échantillons variés	176
	Identification de sols	182
4.3.3	Facteurs de mérite pour l'analyse quantitative	186
4.3.4	Analyse quantitative par régression PLS	187
	Résultats préalables obtenus avec une courbe d'étalonnage	188
	Prédiction de la teneur en chrome dans un sol	190
	Limites de la régression PLS en LIBS	193
	Une solution : linéarisation de la variable Y	194
4.3.5	Analyse quantitative par réseaux de neurones	197

4.3.6	Prédiction d'un même élément dans deux matrices différentes	201
	Régression PLS	202
	Réseau de neurones	203
4.3.7	Optimisation du réseau de neurones	204
	À propos de la réduction des données	204
	Réduction de la bande spectrale	206
	Sélection des variables	208
4.4	Conclusion	212
	Conclusion	215
	Bibliographie du Chapitre 1	219
	Bibliographie du Chapitre 2	223
	Bibliographie du Chapitre 3	235
	Bibliographie du Chapitre 4	243
	Index	250

Table des figures

1.1	Fonction de quelques éléments dans l'organisme	31
1.2	Localisation et mobilité des métaux dans le sol	37
1.3	Schéma général de la gestion du risque	45
1.4	Principe de l'analyse bivariable	58
1.5	Teneurs en métaux lourds mesurées pour différentes fractions granulométriques de sol	61
2.1	Montage de LIBS standard	73
2.2	Spectres LIBS obtenus à t_0 , $t_0 + 100$ ns et $t_0 + 670$ ns sur un échantillon d'aluminium	74
2.3	Ablation femtoseconde de l'aluminium par des impulsions de différentes longueurs d'onde	80
2.4	Dispositifs de collecte de l'émission du plasma	89
2.5	Schémas des spectromètres Paschen–Runge et Czerny–Turner	90
2.6	Principe d'un spectromètre Echelle	91
2.7	Spectres d'un échantillon de sol obtenus avec un spectromètre Czerny–Turner et Echelle	92
2.8	Principe de la détection résolue en temps	94
3.1	Spectres LIBS d'un échantillon d'aluminium obtenus pour deux tirs laser successifs	120

3.2	Évolution temporelle du Bremsstrahlung en régime nanoseconde et femtoseconde	122
3.3	Spectres obtenus en régime nanoseconde et femtoseconde, à 134 et 67 J/cm ² , après un seul tir laser	123
3.4	Évolution temporelle de 4 raies de l'aluminium après un seul tir laser à 134 J/cm ²	124
3.5	Évolution temporelle de 4 raies de l'aluminium après un seul tir laser à 67 J/cm ²	127
3.6	Ratio I_{ns}/I_{fs} de l'intensité de 4 raies de l'aluminium en régime nanoseconde et femtoseconde, à une fluence de 134 et 67 J/cm ²	128
3.7	Peuplement et dépeuplement d'un niveau d'énergie d'un atome dans le plasma	133
3.8	Spectre de l'aluminium à deux délais de la détection différents et signal obtenu au cours du temps pour les raies du Al ²⁺ et du Al ⁺	140
4.1	Projection des données initiales dans des plans contenant une quantité variable d'information	156
4.2	Principe de l'Analyse en Composantes Principales	157
4.3	Principe de la construction d'un modèle quantitatif et de la prédiction des concentrations des éléments recherchés	160
4.4	Sous-apprentissage et surapprentissage d'un lot de données par un modèle quantitatif	163
4.5	Compromis biais/variance	164
4.6	Simulation d'une régression PLS à partir de 50 spectres	165
4.7	Principe du perceptron et du réseau de neurones	168
4.8	Analyse en Composantes Principales d'échantillons variés	178
4.9	Projection des spectres et des variables sur les composantes principales 1 et 3 de l'ACP 1 — cf. Fig. 4.8	180
4.10	Spectres bruts des trois sols et spectres normalisés par rapport à la raie du fer à 373.49 nm	183

4.11	Analyse en Composantes Principales de spectres de trois sols	184
4.12	Justesse et précision d'une mesure	187
4.13	Courbes d'étalonnage du chrome dans le sol Bourran	188
4.14	Prédiction de la concentration en chrome dans le sol Bourran par régression PLS	193
4.15	Courbe d'étalonnage du chrome dans la kaolinite et résultat de la régression PLS avec changement de variable sur la concentration . . .	197
4.16	Prédiction de la concentration en chrome dans le sol Bourran par réseau de neurones	200
4.17	Spectre de kaolinite dopée à 500 ppm de chrome	207
4.18	Vecteurs de coefficients de la régression PLS pour différents nombres de composantes	210

Liste des tableaux

1.1	Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie	27
1.2	Nature des composés du sol en fonction de leur granulométrie	29
1.3	Principales sources anthropiques de pollution des sols par les métaux lourds	34
1.4	Teneurs totales en métaux traces de sols français mesurées lors du programme ASPITET	36
1.5	Temps de demi-vie biologique de quelques éléments	39
1.6	Toxicité des principaux métaux lourds	41
1.7	Directives 2004 de l'Organisation Mondiale de la Santé sur la qualité de l'eau de boisson	42
1.8	Méthodes de dépollution des sols par les métaux lourds	48
1.9	Arrêté du 8/01/1998 sur les métaux lourds dans les sols et dans les boues de station d'épuration	50
1.10	Valeurs guides en matière de pollution des sols pour 15 éléments	51
1.11	Limites de détection obtenues pour l'analyse de sols selon les normes AFNOR X31-147 et X31-151	55
1.12	Teneurs en métaux lourds mesurées à différentes profondeurs dans deux sols	59
1.13	Teneurs en métaux lourds de sols « ordinaires »	60

3.1	Constantes de temps de la décroissance des raies de l'aluminium en régime nanoseconde et femtoseconde, à 67 et 134 J/cm ²	127
4.1	Composition des sols Pierroton et Bourran	175
4.2	Lots de spectres déterminés par Analyse en Composantes Principales d'échantillons variés	179
4.3	Lots de spectres utilisés pour l'étalonnage et pour la validation, pour les trois sols	185
4.4	Identification de trois sols par un réseau de neurones à trois couches calibré pour prédire une valeur numérique arbitraire	185
4.5	Justesse, précision et limite de détection obtenues avec une courbe d'étalonnage, pour différentes normalisations des spectres	189
4.6	Influence de la normalisation des spectres, de la bande spectrale et de l'Orthogonal Signal Correction sur les performances de la régression PLS	191
4.7	Influence du lissage et de la dérivation des spectres sur les performances de la régression PLS	192
4.8	Influence de la linéarité entre les spectres et la concentration sur les performances de la régression PLS	193
4.9	Ajustement de la courbe d'étalonnage du chrome pour le sol Bourran et pour la kaolinite	195
4.10	Régression PLS avec changement de variable de la concentration . . .	196
4.11	Comparaison de quatre traitements des spectres pour la mesure quantitative du chrome dans le sol Bourran	196
4.12	Optimisation séquentielle de l'étalonnage du réseau de neurones . . .	198
4.13	Influence de la largeur spectrale sur les performances du réseau de neurones	199
4.14	Influence du lissage et de la dérivation des spectres sur les performances du réseau de neurones	199

- 4.15 Comparaison des performances de la courbe d'étalonnage, de la régression PLS avec et sans changement de variable, et des réseaux de neurones pour la mesure quantitative du chrome dans le sol Bourran . 201
- 4.16 Prédiction de la concentration en chrome dans deux matrices à partir d'un unique modèle chimiométrique 203
- 4.17 Concentrations en chrome dans le sol Bourran et dans la kaolinite prédites par le réseau de neurones calibré simultanément sur les deux matrices 204
- 4.18 Influence de la largeur de la bande spectrale sur les performances du réseau de neurones pour la détermination de la teneur en chrome dans la kaolinite 206
- 4.19 Adjonction d'information spécifique à la matrice en entrée du réseau de neurones pour la détermination de la teneur en chrome dans la kaolinite 208
- 4.20 Sélection de 10 variables en entrée du réseau de neurones à partir du vecteur de coefficients d'une régression PLS 211

Introduction

La pollution des sites et des sols par les métaux lourds représente un risque important de santé publique en raison des pathologies variées que peuvent engendrer ces éléments. L'exposition aux métaux lourds prend en effet deux formes : l'inhalation de particules, et l'ingestion, directe (de poussières) ou par l'intermédiaire d'aliments contaminés. Dans les deux cas, les sols sont un vecteur important du transfert des métaux de l'environnement vers l'organisme. Pour cette raison, il est essentiel de disposer de moyens de mesure de la teneur en métaux lourds dans les sols.

L'étude des sites et sols pollués est un des domaines d'intervention prioritaires de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), au sein duquel le développement d'instruments de terrain dédiés à la mesure des polluants *sur site* voire *in situ* est une composante stratégique. En effet, dans le cas des métaux lourds les techniques actuellement utilisées afin de mesurer leur concentration dans les sols, comme l'ICP-MS ou l'ICP-AES, sont très lourdes à mettre en œuvre en termes de temps (de l'ordre de l'heure), de complexité (liée à la préparation de l'échantillon) et de coût de la mesure. Surtout, elles ne sont pas mobiles et nécessitent donc d'effectuer un prélèvement d'échantillons et de transférer ceux-ci vers un laboratoire d'analyse. Si les résultats fournis par ces techniques de référence sont fiables, il n'en demeure pas moins que la méthodologie de mesure, de par les délais qu'elle impose, restreint considérablement les possibilités d'analyse, et freine par conséquent le processus global de décision et d'action en matière de sites et sols pollués.

Technique d'analyse multiélémentaire, rapide, compacte et ne nécessitant qu'une préparation minimale de l'échantillon, la spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) apparaît adaptée pour réaliser à moindre coût un système de mesure portable (ou transportable) des métaux lourds dans les sols. Moins sensible que les techniques de référence avec une limite de détection à l'échelle de la dizaine de ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-4} \%$), la LIBS possède néanmoins des atouts majeurs qui la positionnent en tant que méthode de *pré-analyse*, peut-être moins précise que ses concurrentes mais permettant tout de même de prendre une première décision vis-à-vis d'un site donné.

Au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) de l'Université Bordeaux 1, l'équipe dans laquelle j'ai effectué ma thèse disposait en 2003 de

tous les moyens humains et matériels nécessaires pour étudier la faisabilité d'une solution LIBS pour la mesure des métaux dans les sols. En outre ce projet s'inscrivait pleinement dans la continuité des activités de l'équipe sur la thématique « Laser et environnement », puisqu'une collaboration avec une entreprise privée avait déjà débouché sur un transfert de technologie axé sur la détection de polluants organiques dans l'eau par fluorescence induite par laser.

Moteur de la recherche fondamentale et appliquée, la Région Aquitaine s'est associée à l'ADEME pour financer cette thèse située au cœur des priorités de ces deux institutions. Par ailleurs afin de réunir toutes les compétences requises pour ce projet, nous avons noué un partenariat avec le Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour pour son expertise dans le domaine des sols pollués et pour son savoir-faire dans la synthèse d'échantillons de sols contaminés aux métaux lourds. À l'issue de trois ans, notre objectif est de définir les paramètres d'un système LIBS pour l'analyse des sols et d'évaluer les potentialités de la technique pour la mesure quantitative des concentrations, et notamment d'examiner la qualité des résultats, qui détermine la fiabilité de l'analyse. Il faut souligner que notre travail est centré sur les performances de l'*instrument* de mesure et que les tâches connexes liées à l'utilisateur final telles que l'échantillonnage du site et les questions de représentativité des mesures qu'il implique, pour fondamentales qu'elles soient, ne sont pas de notre ressort.

Compte tenu de l'expérience du CPMOH dans ce domaine et de l'engouement de la communauté de la LIBS sur ce sujet au début des années 2000, nous souhaitons aborder en premier lieu l'étude de la LIBS en régime femtoseconde. En effet nombre d'articles disponibles dans la littérature font état d'atouts significatifs des impulsions ultracourtes par rapport aux dispositifs expérimentaux standards fonctionnant en régime nanoseconde. Nous nous sommes donc demandés si le régime femtoseconde présentait des avantages *du point de vue de l'analyse quantitative*, puisque c'est cela qui nous intéresse en priorité, par rapport au régime nanoseconde.

Par ailleurs nous nous posons la question de la méthodologie à adopter pour extraire des spectres l'information recherchée, c'est-à-dire la concentration de l'analyte dans l'échantillon. Deux approches très différentes se distinguent dans ce domaine : la première, dite *calibration-free LIBS* ou LIBS sans étalonnage externe, permet de calculer la composition totale d'un échantillon à partir d'un unique spectre à condition que soit vérifiée l'hypothèse de l'*Équilibre Thermodynamique Local*. La deuxième regroupe les traitements des spectres dits *supervisés* reposant sur un étalonnage préalable à partir d'un lot d'échantillons de concentrations connues, étalonnage à partir duquel il est ensuite possible de prédire la concentration d'un échantillon inconnu. L'exemple le plus répandu est celui de la courbe d'étalonnage, qui représente le signal d'une raie d'émission en fonction de la concentration.

Nous souhaitons donc d'une part examiner en détail la validité de la procédure d'analyse sans étalonnage externe, d'autre part étudier de nouveaux outils de trai-

tement des spectres. Ces outils, issus du domaine de la *chimimétrie*, ont fait leurs preuves dans d'autres secteurs de la spectroscopie analytique, en particulier la spectroscopie proche infrarouge de laquelle ils sont devenus pratiquement indissociables, en améliorant indéniablement la qualité des résultats. Les méthodes chimimétriques apparaissent ainsi tout à fait prometteuses pour l'analyse quantitative d'échantillons par LIBS.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

- Le **Chapitre 1** rassemble des données générales sur l'origine et l'impact des métaux lourds dans les sols, et donne les grandes lignes du processus de décision et d'action en matière d'environnement. L'accent est mis sur la difficulté d'établir un diagnostic de pollution d'un site par les métaux.
- Le **Chapitre 2** se veut un « guide pratique » à l'attention de l'expérimentateur en LIBS. On y trouvera des généralités sur la technique ainsi qu'un inventaire des paramètres expérimentaux et de leur influence sur l'interaction laser-matière et sur le signal d'émission. Le chapitre se termine par une revue des applications environnementales de la LIBS rapportées dans la littérature.
- Le **Chapitre 3** est consacré à l'étude de l'émission du plasma résolue en temps, en régime nanoseconde et femtoseconde. Les mécanismes d'ablation et d'émission du plasma y sont discutés, ainsi que la validité de l'hypothèse de l'Équilibre Thermodynamique Local.
- Le **Chapitre 4** est dédié à l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons de sols par LIBS et chimimétrie. Outre les résultats expérimentaux, il comporte une partie pédagogique expliquant en détail le principe des traitements des spectres que nous avons utilisés.

Chapitre 1

Les métaux lourds dans les sols

La France a été l'un des premiers pays à s'intéresser concrètement à la pollution des sols en établissant dès 1978 un premier inventaire des sites contaminés¹. Ce souci de recensement et de contrôle apparaît à ce moment-là aussi nécessaire que tardif, tant il est vrai que l'explosion de la consommation mondiale à partir des années 50 commençait à avoir de sérieuses répercussions sur l'environnement à l'échelle planétaire — réchauffement climatique, pluies acides, etc. Parmi la variété de polluants du sol, les métaux lourds posent un problème particulier dans la mesure où ils sont non biodégradables : ils s'accumulent donc dans le sol tant que perdure la source de contamination ; cette période peut durer plusieurs dizaines d'années. Ajoutons que la toxicité des métaux lourds, connue depuis l'Antiquité pour certains d'entre eux, a été tragiquement illustrée au XX^e siècle par plusieurs catastrophes telle que celle de Minamata (Japon) dans les années 50 — cf. § 1.1.3 —, qui ont motivé l'étude des effets de ces éléments sur l'environnement et sur la santé.

Aujourd'hui, la qualité des sols est soumise d'année en année à des règles plus strictes, même si la réglementation française sur les métaux reste timide. Ainsi une étude de marché réalisée en 2000 à la demande du ministère de l'agriculture montre une progression constante des dépenses consacrées aux sites et sols pollués, avec une large prédominance (50 %) des industries chimiques et électroniques [1]. En France plusieurs organismes publics s'occupent de la gestion de ces sites et financent des travaux de recherche. L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), le Bureau des Recherches Géologiques et Minières (BRGM), l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) ou le Centre National de Recherche sur les Sites et Sols Pollués (CNRSSP) sont les plus importants. Au niveau européen, le Comité Européen de Normalisation (CEN) a créé en 2003 un comité technique chargé de la caractérisation des sols (CEN/TC 345) avec pour objectif d'étudier la mise en place d'une normalisation européenne harmonisée sur la qualité des sols, en tenant compte de leur protection et de leur réhabilitation.

¹Source : Ministère de l'Écologie et du Développement Durable.

Dans ce qui suit nous donnerons quelques généralités sur les sols ainsi que sur les métaux. Nous décrirons l'impact des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé humaine. Nous exposerons ensuite les étapes principales de la gestion des sites pollués ainsi que les réglementations associées. Nous terminerons par un examen détaillé et une discussion sur la façon d'évaluer le degré de contamination d'un site.

1.1 Sources, devenir et impact des métaux dans les sols

1.1.1 Place spécifique des métaux dans l'économie mondiale

Depuis la révolution industrielle au XIX^e siècle, les métaux occupent une place prépondérante dans l'activité économique mondiale. Les industries du fer, de l'acier, de l'aluminium et du cuivre ont majoritairement contribué à notre développement technologique, à travers la conception d'outils et de machines de plus en plus sophistiqués, eux-mêmes permettant ensuite la fabrication de produits toujours plus évolués. Il est toutefois remarquable qu'avant même le début de l'ère industrielle, les métaux ont eu un rôle stratégique dans les relations internationales : l'insuffisance en ressources minières des pays les plus avancés, notamment en Europe, a ainsi motivé la colonisation de territoires mieux dotés en richesses naturelles². Dans le cas de la France, on peut citer la Mauritanie pour le fer, la Nouvelle Calédonie pour le nickel, le Maroc pour les phosphates, la Guinée pour la bauxite, la Guyane pour l'or, etc.

Aujourd'hui, on distingue :

- Les métaux d'usage courant, dont le Tableau 1.1 recense les principales utilisations dans l'industrie. La fabrication d'alliages est naturellement l'application dominante, mais plusieurs métaux sont également employés dans le secteur de la chimie ou pour des applications spécifiques telles que les piles (pour le cadmium) ou les batteries (pour le plomb).
- Les éléments plus rares qui sont l'objet d'un intérêt économique accru en raison de leur rôle stratégique pour certaines applications [2]. C'est notamment le cas du scandium [3] (fort potentiel dans l'aéronautique en remplacement du titane), du platine [4] (piles à combustible, catalyse Diesel), du rhénium [5] (utilisé pour fabriquer des superalliages dans l'aéronautique), du germanium, de l'indium ou du tantale [6] [7] [8] (tous trois employés en microélectronique

²Les propos d'A. Sarraut, Ministre français des colonies en 1931, sont éloquentes à ce sujet : « La nature a distribué inégalement, à travers la planète, l'abondance et les dépôts de ces matières premières ; [...] elle a concentré les plus vastes réservoirs de ces matières dans les Afriques, les Asies tropicales, les Océanies équatoriales, vers lesquelles le besoin de vivre et de créer jettera l'élan des pays civilisés. » (*Grandeur et servitudes coloniales*).

Métal	Utilisation	Métal	Utilisation
Al (8.1 %)	transport 25 % bâtiment 20 % emballage 20 % construction électrique 10 % autres 25 %	Ni (75 ppm)	acier inoxydable 65 % alliages de nickel 15 % aciers et fontes alliées 7.5 % revêtements de surface 7.5 % autres 5 %
Cd (0.1 ppm)	piles 70 % pigments 13 % autres usages industriels 17 %	Hg (20 ppb)	cellules d'électrolyse 50 % construction électrique 25 % autres 25 %
Cr (100 ppm)	aciers inoxydables 65 % chimie et réfractaires 20 % utilisations métallurgiques diverses 15 %	Pb (10 ppm)	batteries 70 % laminés et munitions 10 % chimie 10 % autres 10 %
Co (25 ppm)	superalliages 72.6 % aimants 9 % carbures cimentés 3.4 % céramiques 9.6 % chimie (pigments, catalyseurs, agents siccatifs...) 5.4 %	Zn (80 ppm)	galvanisation 50 % pièces moulées 15 % laiton et autres métaux d'alliages 20 % demi-produits 5 % chimie et autres 10 %
Cu (50 ppm)	construction électrique 55 % bâtiment 20 % équipement industriel 10 % transport 5 % autres 10 %	Sn (2 ppm)	fer blanc 30 % soudure 30 % chimie 15 % étain ouvré et divers 25 %
Fe (5.0 %)	sidérurgie 99 % autres 1 %	Mo (1.5 ppm)	ferro-molybdène et alliages 70 % chimie (catalyseurs) 30 %

ppm : partie par million, soit 10^{-6} . 1 ppm = 0.000 1 %.

ppb : partie par milliard (« billion »), soit 10^{-9} . 1 ppb = 0.000 000 1 %.

TABLEAU 1.1 – Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie (entre parenthèses : abondance moyenne de chaque élément dans la croûte terrestre) [9].

et dans les NTIC³). Or, ces éléments sont souvent des sous-produits d'autres minerais plus communs (comme Sc, In ou Ge), voire des sous-produits de sous-produits (c'est le cas du rhénium, sous-produit du molybdène, lui-même sous-produit du cuivre). La teneur des gisements primaires en ces éléments stratégiques étant souvent faible, le traitement métallurgique permettant de les extraire est d'autant plus lourd.

Les industries d'extraction et de transformation des minerais sont naturellement soumises aux impératifs économiques de productivité et de rentabilité, de même que celles qui les utilisent pour la fabrication de produits à plus haute valeur ajoutée. Mais ces activités sont également la source de pollutions importantes de l'environnement par les métaux lourds, qu'il s'agisse de l'air, de l'eau, des sols, voire directement des êtres vivants. L'impact négatif des métaux dans l'environnement sera étudié plus en détail au paragraphe 1.1.3.

³Nouvelles Technologies de l'Information et de la Communication.

1.1.2 Les sols

Le mot *sol* désigne des choses assez différentes selon le point de vue sous lequel on se place. Il peut s'agir, dans son acception la plus commune, de ce que nous avons sous les pieds, au sens le plus large. Pour le spécialiste en pédologie, le sol est une entité parfaitement définie et complètement caractérisée aux plans morphologique, hydrique, minéralogique et biologique. Le géologue, lui, définira le sol comme étant tout ce qui recouvre la roche-mère, objet principal de ses investigations. Enfin, il existe aussi une approche fonctionnelle qui décrit le sol à partir des interactions entre ses différents constituants, qu'ils soient inertes (eau, air, minéraux...) ou qu'il s'agisse d'êtres vivants, végétaux ou animaux.

Chacune de ces définitions fournit des éléments pertinents. En guise de synthèse, dans ce paragraphe le *sol* désignera la couche de matériau plus ou moins meuble, issue de l'altération de la roche-mère au cours du temps, constituant la partie supérieure de la croûte terrestre, matériau hétérogène composé d'éléments vivants et non vivants en interactions complexes. Un sol a une épaisseur de l'ordre de quelques décimètres à quelques mètres, négligeable devant celle de la lithosphère (≈ 100 km). Plus précisément, le sol est décrit comme une superposition et une juxtaposition d'*horizons*. Un horizon est une « couche » de sol, c'est-à-dire un volume considéré comme homogène dont les dimensions horizontales sont de l'ordre de la dizaine de mètres jusqu'au km, et dont la dimension verticale est de l'ordre du cm jusqu'au mètre [10]. Les horizons sont généralement visibles à l'œil nu sur des coupes transversales de sol, leurs caractéristiques physico-chimiques, morphologiques et biologiques peuvent varier fortement entre deux horizons voisins.

À titre indicatif — étant donné l'extrême diversité des terrains —, un sol contient en moyenne 25 % d'air, 25 % d'eau, 45 % de composés minéraux et 5 % de composés organiques [11] :

- L'*air* provient de l'atmosphère et augmente la capacité d'oxydation du sol, ce qui favorise notamment l'insolubilisation des éléments traces [12] et qui limite donc leur biodisponibilité — cf. § 1.1.3.
- L'eau est le constituant majeur de la *solution du sol*, vecteur d'éléments dissous, de complexes, de particules, et de colloïdes qui alimente les plantes et les êtres vivants du sol. Les différents types de sols ont une teneur en eau variable — elle est plus importante pour les sols argileux que pour les sols sableux par exemple — qui influence tous les paramètres physico-chimiques et biologiques du sol.
- Les *composés minéraux* sont de nature très diverse ; on peut les classer en fonction de leur granulométrie, c'est-à-dire de la taille des particules (Tableau 1.2). Parmi eux, les argiles sont des alumino-silicates disposés en couches (*phyllosilicates*) qui jouent un rôle clef vis-à-vis des plantes de par leur capacité à stocker les éléments nutritifs entre leurs couches. Ces éléments sont principalement les cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ , et sont ainsi phytodisponibles. Les argiles se forment au cours du temps par effritement des roches et des minéraux sous l'ef-

Nature du composé	Taille des particules
Argile	0.2-2 μm
Limon	2-600 μm
Sable	0.6-2 mm
Gravier	2-60 mm

TABLEAU 1.2 – Nature des composés du sol en fonction de leur granulométrie [11].

fet de phénomènes mécaniques (gélifraction), chimiques (réactions avec l'eau et l'air) et biologiques, ou sont directement issues de la sédimentation marine. La kaolinite ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$) et la montmorillonite ($Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$) sont les deux argiles les plus répandues.

- Les *composés organiques* sont les substances humiques provenant de la décomposition de débris animaux et végétaux. C'est la source d'azote naturelle la plus importante pour les plantes. Elles forment des macromolécules naturelles ayant comme les argiles la capacité de rétention des éléments nutritifs. Les composés organiques sont biodégradés ou minéralisés au fil du temps par les micro-organismes. Leur temps de résidence dans le sol est de l'ordre de 15 ans.

Enfin, le sol contient de très nombreux micro-organismes et animaux de toutes tailles qui interagissent fortement avec les autres constituants du sol : bactéries (200000 milliards par m^3), champignons, unicellulaires, vers, algues, mites, araignées, escargots...

Le sol se situe donc au confluent de la lithosphère, de l'atmosphère, de l'hydrosphère et de la biosphère. Milieu complexe et extrêmement diversifié, il occupe une place centrale dans l'équilibre des écosystèmes. La pollution des sols⁴, à travers les plantes, mais également à travers la contamination des nappes phréatiques par lessivage, a des effets potentiels sur la santé de l'homme et est donc un sujet de préoccupation majeur à (très) court terme aussi bien qu'à (très) long terme. La prise de conscience du risque écologique lié aux sols pollués a émergé relativement tard, il y a 30 à 40 ans, après un siècle de développement industriel effréné. Aujourd'hui tous les compartiments de l'environnement sont potentiellement concernés par ce problème ; il importe donc d'identifier les sources de pollution, de comprendre les interactions des substances toxiques avec les constituants du sol, d'être capable d'évaluer son degré de pollution ainsi que le risque écologique de la contamination, et de savoir prendre les mesures nécessaires pour traiter le sol, ou, à défaut, protéger les êtres vivants.

Près de 3800 sites pollués sont actuellement recensés en France par le Ministère de l'Écologie et du Développement Durable [13]. Parmi ceux-ci, environ la moitié

⁴Un polluant est une substance potentiellement dangereuse pour les organismes vivants, que ce soit de manière directe (plantes, micro-organismes du sol par exemple) ou à travers la chaîne alimentaire (animaux, hommes)

sont simplement identifiés comme ne présentant pas de risque important pour l'environnement et sont surveillés le cas échéant. L'autre moitié concerne les sites dont la contamination est préoccupante et fait l'objet d'actions de la part des responsables de ces sites. Les principaux polluants sont en premier lieu les hydrocarbures et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), suivis des métaux lourds présents à l'état de traces, des solvants halogénés, des acides, des pesticides... Les sols et les nappes phréatiques représentent les deux tiers des sites pollués.

1.1.3 Impact des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé

Généralités sur les métaux et les éléments traces

Les *métaux* sont les éléments du tableau de classification périodique situés à gauche de la diagonale définie par le bore, le silicium, le germanium, l'antimoine, et le polonium (cf. Fig. 1.1), à l'exception de l'hydrogène. Ils ont en commun les propriétés suivantes :

- Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide,
- Aspect brillant,
- Ductilité, malléabilité,
- Électrons de conduction faiblement liés, d'où une propension à former des cations et des liaisons ioniques,
- Bonne, voire excellente conductivité thermique et électrique.

Parmi ces éléments, ceux que l'on désigne sous le terme de *métaux lourds* sont ceux dont la masse volumique est supérieure à $5\text{-}6\text{ g/cm}^3$. On appelle également parfois « métaux lourds » les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique — c'est-à-dire à partir du potassium. Néanmoins l'usage courant fait que cette dénomination assez floue implique une notion négative de toxicité, ce qui n'est pas anodin puisque la majorité des métaux lourds sont toxiques. Mais c'est la raison pour laquelle des éléments tels que l'arsenic ou le sélénium, qui ne sont pas rigoureusement des métaux, sont tout de même inclus dans cette appellation.

Dans la suite nous parlerons indifféremment de métaux lourds, de métaux traces ou d'*éléments traces métalliques*. En effet, sauf en cas de pollution très importante, les métaux toxiques sont présents en faible ou très faible concentration dans le sol. De manière générale, on qualifie d'élément trace tout élément dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0.1 % (ou 1000 ppm). Symétriquement, on définira les *éléments majeurs* comme étant ceux dont la concentration est supérieure à 0.1 %. Dans la nature, la majorité des éléments sont des éléments traces ; on ne dénombre que 12 éléments majeurs représentant plus de 99 % de la composition de la lithosphère :

O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	H	P	Mn
46.6 %	27.7 %	8.1 %	5.0 %	3.63 %	2.80 %	2.50 %	2.00 %	0.44 %	0.14 %	0.11 %	0.1 %

Signalons enfin que certains éléments sont nécessaires à la vie en très faible quantité : ce sont les *oligo-éléments*. À trop faible dose ils provoquent des carences dans l'organisme, mais ils deviennent toxiques à haute dose. Ils sont en particulier nécessaires à la synthèse de certaines protéines ou enzymes, comme le fer dans l'hémoglobine par exemple. Les oligo-éléments font partie du cercle plus large des *micro-éléments*, c'est-à-dire ceux que l'on trouve dans les organismes vivants à des concentrations inférieures à 0.01 % (par rapport à la matière sèche), par opposition aux *macro-éléments*, indispensables au fonctionnement du vivant en grande quantité. Ces éléments sont le calcium, le potassium, le sodium et le magnésium ; ils sont présents dans l'organisme sous forme ionique en solution aqueuse et permettent la conduction de signaux électriques. La Fig. 1.1 récapitule ces différentes définitions.

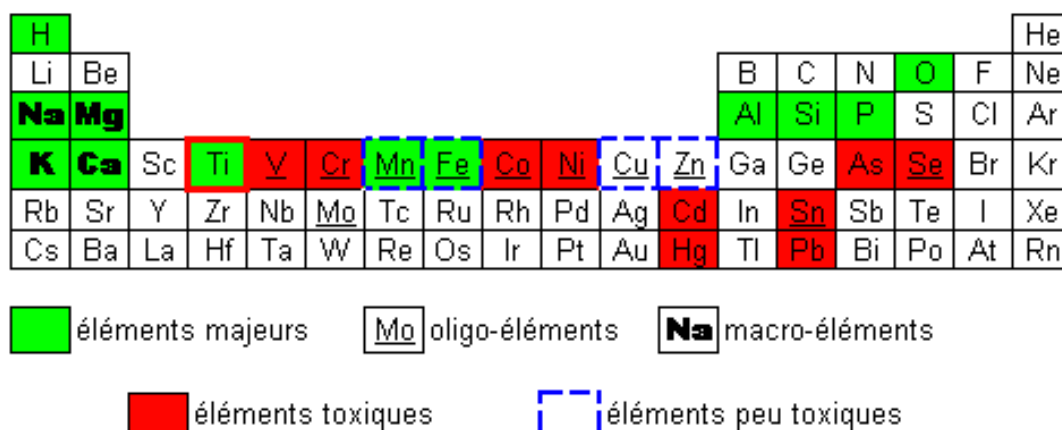


FIG. 1.1 – Fonction de quelques éléments dans l'organisme.

Contamination des sols par les métaux lourds

Les métaux se répartissent dans les sols sous des formes variées. On les trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique — qui leur permet d'être absorbés par les plantes —, sous forme de complexes ou associés à des molécules organiques. Ils peuvent être inclus dans des phases cristallines ou directement adsorbés⁵ sur des particules d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. Enfin, ils peuvent être retenus dans les restes d'un organisme vivant qui les contenait. La forme des métaux dans les sols dépend de manière dynamique de leur composition minéralogique, des conditions de salinité, de pH, d'oxydo-réduction,

⁵Adsorption : fixation réversible (on parle alors de *désorption*) de particules, molécules ou ions sur la surface des constituants du complexe d'échange [14].

de la granulométrie du sol, de sa teneur en eau, de la présence de ligands en solution et de micro-organismes. Tous ces facteurs influencent la solubilisation des métaux ou au contraire, leur précipitation ou leur adsorption [15] [16]. Les interactions entre les différents compartiments du sol ont lieu par l'intermédiaire de la solution du sol qui transporte les métaux sous toutes leurs formes, solubles ou particulières. La forme sous laquelle les éléments traces sont présents dans le sol conditionne leur mobilité et leur biodisponibilité, deux paramètres extrêmement importants pour évaluer leur impact toxicologique — cf. § 1.1.3 et Fig. 1.2.

La teneur en métaux des sols peut être d'origine naturelle ou *d'origine anthropique*, c'est-à-dire issue des activités humaines. L'apport en métaux se fait par des voies différentes dans les deux cas. Détaillons ces deux contributions.

Sources naturelles de contamination En dehors de toute intervention de l'homme, les sols ont une concentration naturelle en métaux provenant de l'altération de la roche-mère. L'effritement de celle-ci (cf. § 1.1.2) et l'érosion conduisent à la formation des sols. Ces processus géochimiques associés à d'autres phénomènes, en particulier biologiques, sont désignés sous le terme de *différenciation* des sols. Elle s'effectue sur une échelle de temps de l'ordre de plusieurs milliers d'années et est la source principale de contamination naturelle du sol en métaux. Ainsi, une roche-mère riche en arsenic, par exemple, donnera un sol riche en arsenic, bien que cette corrélation soit plus marquée pour certains métaux (Cr, V, Zn) que pour d'autres (Co, Mo, Pb, Se) dont l'abondance dans le sol peut être plus fortement liée au cycle bio-géochimique⁶ [17]. Dans certains cas les sols ainsi formés peuvent donc être fortement concentrés en métaux, au point que cette contamination naturelle soit problématique sur le plan écologique.

D'autres sources de contamination naturelle des sols par les métaux sont identifiables, mais leur contribution est relativement faible comparée à l'apport d'origine géologique. Citons [12] [18] :

- Le cycle bio-géochimique entre les sols et les plantes. Celles-ci absorbent des métaux dans le sol ou bien par voie atmosphérique, puis les redéposent à la surface (feuilles mortes, décomposition des végétaux...).
- Processus d'accumulation, dans un horizon du sol, des métaux provenant d'un autre horizon (*illuviation*).
- Apport par lessivage du sol et érosion en surface.
- Apports lointains d'origine atmosphérique : volcans (émissions d'As, Hg, Ni, Zn), feux de forêt (émission de Zn), embruns marins (émissions de Hg, Na), poussières et aérosols transportés par les vents.

⁶Cycle bio-géochimique : succession de transferts d'un élément ou d'une substance chimique au sein d'un écosystème, impliquant particulièrement les différents horizons des sols et les plantes (racines et parties aériennes) [14].

Sources anthropiques de contamination La pollution des sols due à l'activité humaine intervient sur une échelle de temps beaucoup plus courte, de l'ordre de la décennie, voire moins. On distingue deux types de contamination [11] :

- Les *contaminations diffuses*, mettant en jeu un faible nombre de polluants aux concentrations peu variables provenant de sources non stationnaires ou de grande étendue, ou bien d'un grand nombre de sources. Dans ce cas, la pollution se fait par voie atmosphérique sous forme de poussière et d'aérosols issus de l'activité industrielle, des chauffages domestiques, des automobiles, etc., se déposant sur les sols, sur les végétaux et sur les eaux de surface sous forme de précipitations sèches (transport par les vents, sédimentation) ou humides (pluie, neige, grêle), ou par interception de particules en suspension (brouillards). On parlera alors de *sol pollué*.
- Les *contaminations ponctuelles*, qui peuvent faire intervenir un grand nombre de polluants fortement concentrés, sur des zones localisées. C'est typiquement le cas d'une usine ou d'une mine, dans ce cas on préférera parler de *site pollué* ; mais il peut s'agir également d'apports agricoles bien délimités : engrais (notamment phosphatés, riches en cadmium), boues de station d'épuration (contenant la plupart des métaux toxiques), traitements phytosanitaires (pesticides et autres), lisiers de porcs (chargés en zinc), compost, sulfate de cuivre (la « bouillie bordelaise » employée dans les vignes), etc.

Il faut souligner que dans les deux cas, nous avons essentiellement affaire à des pollutions par voie aérienne. Les métaux sont transportés par les particules (liquides ou solides) constituant les aérosols. Les particules inférieures au micron peuvent être transportées sur de très longues distances (jusqu'à plusieurs milliers de km) alors que les particules plus grosses (10-100 μm) contaminent plutôt les zones proches de la source d'émission [19]. Pour évaluer quantitativement l'impact de l'activité humaine sur les émissions globales en métaux lourds, on a recours au *facteur d'interférence atmosphérique*, égal au rapport entre les émissions d'origine anthropique totales et les émissions naturelles totales. Dans la référence [20], ce facteur vaut 28 pour le plomb, 5.8 pour le cadmium, 2.9 pour le zinc, 1.4 pour le mercure et 0.71 pour le chrome. Ces chiffres sont rapportés ici à titre indicatif, car le facteur d'interférence atmosphérique est difficile à déterminer avec précision, varie selon les études, et varie également dans le temps.

Les principales sources anthropiques de pollution des sols par les métaux lourds les plus fréquents sont résumées dans le Tableau 1.3. Elles sont en premier lieu liées aux activités de transformation primaire des métaux, c'est-à-dire aux industries d'extraction (mines) et aux industries métallurgiques. Au sein de ces dernières, deux grandes classes se distinguent : la transformation des minerais ferreux, centrée sur la production de fer et d'acier, et celle des métaux non-ferreux tels que l'aluminium, le cuivre, le zinc, etc. Certains métaux sont liés à l'une ou à l'autre — par exemple le chrome, qui entre dans la composition des aciers, ou le cadmium, sous-produit du zinc —, ou aux deux — c'est le cas de l'arsenic. La transformation d'énergie par combustion de carburants fossiles ainsi que le raffinage du pétrole

Él.	Sidérurgie (fer/acier)	Métallurgie des non- ferreux	Combustion des carburants fossiles (charbon, foin)	Incinération des ordures ménagères	Circulation automobile, transport	Industrie du verre	Industrie manufac- turière	Boues de station d'épuration	Autres
As	X	X	X	X		X			Insecticides, herbicides
Cd	X	X	X	X	Usure des pneus	X		X	Piles, engrais phosphatés, pigments
Co	X							X	
Cr	X		X	X		X			Industrie du verre et du ciment
Cu		X	X		Transport ferroviaire (usure des caténaïres)		X	X	Bouillie bordelaise, compost
Fe	X (source principale)								
Hg		X	X	X				X	Chimie, production du chlore
Ni	X		X	X	X			X	
Pb	X		X	X	X		X	X	Munitions, chasse, insecticides
V		X	X	X					
Zn	X	X	X	X	Usure des pneus, revêtements des chaussées		X	X	Lisiers de porcs

TABLERAU 1.3 – Principales sources anthropiques de pollution des sols par les métaux lourds les plus fréquents [19] [12].

sont également des sources importantes de pollution par les métaux en raison de la présence de traces dans les combustibles. Même si les éléments considérés y sont présents en très faible concentration, la quantité de matériau consommé (dans le cas d'une centrale électrique à charbon par exemple) implique une émission de métaux non négligeable. De même, la plupart des métaux lourds sont envoyés dans l'atmosphère par les incinérateurs de déchets à très haute température. Enfin, certains métaux sont spécifiquement utilisés dans des industries particulières, comme le cadmium pour les piles (accumulateurs Ni-Cd), l'arsenic pour la conservation du bois [21] ou le plomb pour les munitions.

La circulation automobile a nettement réduit ses émissions en métaux lourds (tout du moins en France) depuis que l'essence au plomb est interdite, soit depuis le 1^{er} janvier 2000, et depuis l'apparition des pots catalytiques⁷. Aujourd'hui la pollution au plomb est majoritairement due aux industries manufacturières et aux activités de transformation d'énergie. Le transport routier reste néanmoins une source de pollution de certains métaux liée à l'usure des pneumatiques (Cd, Zn).

Enfin, il faut signaler la part importante de la contamination d'origine agricole, qui se différencie des pollutions précédemment décrites par le fait qu'*elle a pour finalité* d'ensemencer directement les sols en substances diverses, dont le but est de fertiliser le sol (engrais, boues) ou de se débarrasser des êtres vivants nuisibles aux cultures (pesticides, herbicides, etc.). Ces épandages variés ont cependant pour conséquence néfaste la contamination directe et quasi-immédiate des sols en métaux lourds. Cette pollution est d'autant plus grave que les métaux peuvent très vite passer des sols vers les nappes phréatiques par lessivage, et contaminer ainsi l'eau potable. Le problème particulier des boues de stations d'épuration, sur lequel nous reviendrons au § 1.2.2, est particulièrement critique à cet égard puisqu'il s'agit d'épandre des déchets potentiellement hautement toxiques, car très chargés en métaux lourds — et pas seulement —, dont certains très dangereux et dont on ne sait pratiquement rien concernant les boues de stations d'épuration — c'est le cas du thallium [12] ! Il est d'autre part paradoxal que le refus (louable) de rejeter dans l'environnement des eaux fortement polluées se traduise par une gestion des déchets de ce processus allant à l'encontre de l'idée de départ. Plus marginalement, certaines pratiques anciennes d'arrosage avec des eaux de gouttière issues de canalisations en zinc ont pu contaminer notablement certaines zones en zinc et en cadmium.

Pour apprécier de manière plus quantitative les concentrations en métaux dont il est question ici, regardons le Tableau 1.4. Ce tableau reprend les valeurs médianes⁸ des teneurs totales en 9 métaux (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe) mesurées lors

⁷Avant cette interdiction, le plomb était utilisé comme anti-détonant dans les carburants automobiles, et les gaz d'échappements représentaient 90 % des émissions de plomb d'origine anthropique.

⁸La *valeur médiane* est la valeur de la concentration qui sépare la population en deux parties égales, c'est-à-dire que la moitié des échantillons a une teneur inférieure à cette valeur. Elle a été préférée à la valeur moyenne car elle est moins sensible aux *outliers* (échantillons marginaux) donc plus représentative de la population dans son ensemble.

Élément	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe
(1)	0.13	13.9	64.8	12.4	29.7	31.2	72	681	3.12
(2)	0.22	-	52.5	15.0	24.5	30.4	68	-	-
(3)	0.1	25	100	50	75	10	80	1000	5.0

Fe en %, les autres éléments en ppm.

TABLEAU 1.4 – Teneurs totales médianes en métaux traces de sols français mesurées lors du programme ASPITET [12].

(1) : 580 échantillons issus de zones rurales non notoirement contaminées.

(2) : 516 horizons de surface labourés.

(3) : abondance moyenne de l'élément dans la croûte terrestre (Tableau 1.1).

du programme ASPITET (Apports d'une Stratification Pédologique pour l'Interprétation des Teneurs en Éléments Traces) mené par l'INRA entre 1994 et 1997, dont l'objectif était de montrer l'intérêt d'une approche pédologique pour l'acquisition de données et l'interprétation des teneurs en éléments traces dans les sols [22]. 580 échantillons de sols ont été analysés, d'horizons et de granulométrie divers, provenant de zones rurales *a priori* non contaminées — les échantillons pollués de manière évidente ayant été écartés des résultats. Les concentrations ont été mesurées selon les méthodes normalisées AFNOR X31-147 et X31-151 [23]. D'autre part, une deuxième série de 516 échantillons a également été analysée, cette fois provenant uniquement d'horizons de surface labourés. Dans les deux cas, les échantillons proviennent majoritairement des régions Centre, Bourgogne et du Bassin Parisien. Le Tableau 1.4 montre bien les ordres de grandeur des concentrations « normales » en métaux. Les valeurs obtenues sont proches entre les deux jeux de données. On note l'écart entre les deux éléments majeurs (Fe et Mn) par rapport aux autres. Parmi les éléments traces, seul le cadmium se distingue par une teneur médiane inférieure aux autres d'un facteur 100 à 500. Enfin, si l'on compare les concentrations déterminées lors du programme ASPITET à l'abondance moyenne de l'élément dans la croûte terrestre (dernière ligne du tableau), on constate que les valeurs mesurées sont logiquement du même ordre de grandeur pour chaque métal.

Spécificités de la pollution par les métaux

Comparés aux polluants organiques, comme les hydrocarbures par exemple, les métaux lourds ont l'inconvénient majeur de n'être pas dégradables par des processus chimiques ou biologiques dans le sol — on parle de *persistance* des métaux. Ils ne sont susceptibles que de changer de forme chimique — dont la répartition dans le sol est désignée sous le nom de *spéciation* — et de passer d'un compartiment du sol à un autre au gré de ces transformations. S'ils ne sont pas présents à l'état métallique, ils peuvent se fixer aux argiles ou aux matières organiques par liaison ionique, ou bien former des complexes en solution, ou des composés inorganiques, ou encore se fixer à la surface de particules par adsorption. De cette façon, ils s'accu-

mulent dans le sol, ou ils sont lessivés par les eaux de ruissellement vers des horizons plus profonds, éventuellement jusqu'aux nappes phréatiques. Pour décrire l'origine, le devenir et la toxicologie des métaux dans les sols, on a recours à deux notions [14] :

- La *mobilité* d'un élément caractérise son aptitude à passer d'un compartiment du sol où il est retenu avec une certaine énergie à un autre, où il est retenu avec une moindre énergie. Plus une substance se déplace dans le sol, plus elle sera susceptible d'être absorbée par un organisme vivant.
- La *biodisponibilité*, qui est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment quelconque du sol dans un être vivant, (bactérie, végétal, animal ou homme), le plus souvent *via* la solution du sol.

Ainsi, la dangerosité d'une substance va de pair avec sa mobilité ainsi qu'avec sa biodisponibilité, mais aussi avec sa *solubilité*, puisque les composés en solution sont très mobiles et pénètrent facilement dans les plantes par leurs racines : ils sont facilement biodisponibles. En fonction de la mobilité de l'élément considéré, celui-ci va s'accumuler préférentiellement dans tel ou tel horizon du sol et avoir un effet différent sur les plantes, qui puisent leurs ressources à travers leurs racines bien au-delà de l'horizon de surface, et sur les organismes du sol. La localisation et la mobilité des métaux sont représentées sur la Fig. 1.2. Sur ce schéma, les *complexes à sphère externe* désignent les ions qui conservent leur entourage de molécules d'eau (*sphère d'hydratation*) lors du processus d'adsorption. Ces ions sont moins fortement liés, donc plus mobiles, que ceux qui forment des *complexes à sphère interne*, c'est-à-dire qui ne conservent pas leur sphère d'hydratation lors de l'adsorption [24].

Certains éléments, comme le cadmium, le thallium ou le zinc, sont réputés très mobiles alors que d'autres, tels que le plomb, le mercure ou le chrome, le sont beaucoup moins. Le zinc et le thallium ont des ions très solubles, donc très mobiles et biodisponibles. En particulier, l'ion Tl^+ a un comportement analogue à celui de

Localisation	Mobilité		
	Immobile	Peu mobile	Très mobile
Solution			Dissous
Minéraux argileux		Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexes à sphère externe)
Oxydes et hydroxydes de Fe, Al, Mn	Métaux à l'intérieur des réseaux cristallins	Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexes à sphère externe)
Carbonates	Métaux à l'intérieur des réseaux cristallins	Métaux à la surface des réseaux cristallins	
Substances humiques		Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexes à sphère externe)

FIG. 1.2 – Localisation et mobilité des métaux dans le sol [25].

l'ion K^+ qui lui permet de se substituer facilement à ce dernier et d'être absorbé par les plantes. D'autre part, la mobilité des métaux dépend également de leur origine, naturelle ou anthropique. D'après [12] par exemple, le cadmium naturel est souvent immobilisé sous des formes relativement inertes, ce qui est *a priori* moins le cas du cadmium anthropique, et qui aggrave donc les risques liés à une pollution industrielle. Ou réciproquement, la donnée de la mobilité d'un élément peut permettre de déterminer si une contamination est d'origine naturelle ou anthropique. Par exemple, le fait de trouver du plomb, réputé très peu mobile (de l'ordre de 100 fois moins que le cadmium) car très fortement lié aux matières organiques, en grande quantité dans les horizons de surface peut être un signe d'une pollution d'origine atmosphérique. Enfin, la forme chimique joue également un rôle essentiel : ainsi le chrome III, très peu mobile, comparé au chrome VI, très mobile.

Finalement, les trois paramètres (mobilité, biodisponibilité, solubilité) dépendent fortement de la spéciation de l'élément considéré. La détermination de la spéciation est donc cruciale pour caractériser le comportement et les effets des métaux traces dans les sols. Deux formes chimiques différentes d'un même élément peuvent avoir des toxicités très différentes, par conséquent la donnée de la teneur totale d'un élément dans un sol n'est qu'un pis-aller en termes d'évaluation de la dangerosité d'un site : elle ne donne qu'une indication globale du degré de pollution, mais ne permet pas de connaître avec précision le risque toxique lié à l'élément — les mesures de teneurs totales sont néanmoins beaucoup plus simples que les mesures de spéciation. Au point que dans certains cas de décontamination de sites pollués, on se contente de changer la spéciation de la substance à risque, à défaut de pouvoir éliminer celle-ci complètement. Dans la référence [15], on étudie également le potentiel de certains sites à changer naturellement la spéciation des polluants au cours du temps. Cette stratégie de remédiation intrinsèque est appelée *l'atténuation naturelle*.

Plus généralement, le degré de pollution des sols dépend de leur nature : les sols dits « légers » comme les sols sableux adsorbent peu les métaux, alors que les sols dits « lourds », contenant beaucoup d'argiles et de matières organiques, les retiennent beaucoup plus. De plus, les oxydes de manganèse et de fer (deux des 12 éléments majeurs) jouent le rôle de pièges pour les éléments traces métalliques, de la même façon que les argiles et les matières organiques. Ainsi, un sol riche en fer aura une propension plus importante à stocker les métaux lourds. De même, un sol acide favorisera la mise en solution, donc la mobilité des métaux⁹ ; à l'inverse un pH élevé favorisera l'accumulation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes ou de complexes (immobilisation). Enfin, l'impact des métaux lourds dépend aussi des espèces : tous les végétaux n'ont pas les mêmes capacités d'absorption, et peuvent accumuler les polluants dans des parties différentes (feuilles, racines...).

⁹Ce phénomène vaut d'ailleurs aussi pour les éléments nutritifs, dissociés des argiles par attaque acide et entraînés vers les couches profondes du sol où ils sont moins biodisponibles.

Toxicologie des métaux lourds

Quand ils ne contaminent pas les eaux souterraines par lessivage, les éléments traces métalliques, non dégradables dans le sol, s’y accumulent puis pénètrent dans les plantes que les animaux consomment ensuite, l’homme y compris. On estime ainsi que les végétaux récoltés stockent environ 1 % des métaux présents dans l’horizon de surface [12]. Pour l’homme, l’inhalation de poussières et d’aérosols reste la principale source d’intoxication, mais les risques liés à l’absorption de métaux lourds par ingestion d’eau ou de nourriture ne sont toutefois pas négligeables. Des exemples historiques montrent qu’une contamination accidentelle massive par ingestion peut avoir des conséquences dramatiques à l’échelle de toute une population. C’est ce qui s’est produit lors de la catastrophe tristement célèbre de la baie de Minamata, au Japon, dans les années 50 [27] : une usine de produits chimiques déversait dans la mer le mercure alors employé comme catalyseur. Les coquillages et les poissons, largement consommés par la population locale, furent fortement contaminés et des teneurs en mercure furent mesurées jusqu’à deux ordres de grandeur au-dessus des normes de l’OMS. Près de 2000 personnes furent contaminées, et la pêche fut interdite pendant 40 ans dans la baie.

Il existe une troisième voie d’introduction des polluants dans l’organisme, la voie dermique, qui intervient en cas de contact direct avec les substances. Cependant, quel que soit le mode de contamination, les éléments s’accumulent dans l’organisme — sang, foie, cerveau, reins... — et ne sont éliminés que très lentement. Le Tableau 1.5 montre, par ordre croissant, la *demi-vie biologique* des métaux [11], au bout de laquelle l’organisme a éliminé la moitié de la quantité absorbée. Celle-ci s’étale de quelques jours pour le molybdène à plusieurs années pour le chrome, le zinc ou

Élément	Temps de demi-vie biologique
Mo	5 jours
Cu	13-33 jours
Mn	15-20 jours
Pb	20-30 jours dans le sang 40-60 jours dans les reins, la moelle, le foie, le cerveau (2-10 ans dans les os)
Hg	30-60 jours (1 an dans le cerveau)
Cr	1-2 ans
Co	2-15 ans
Zn	2-3 ans
Cd	30 jours dans le sang 20-30 ans dans le rein

TABLEAU 1.5 – Temps de demi-vie biologique de quelques éléments [11] [26].

le cadmium. On note que certains éléments (plomb, mercure, cadmium) ont des demi-vies biologiques très différentes selon leur cible dans l'organisme.

De la même façon que le comportement des éléments traces dans l'environnement dépend de leur forme chimique, il faut souligner que leur toxicité varie énormément en fonction de leur spéciation. Ainsi le mercure, par exemple, dont la forme élémentaire (Hg) est quasi-inoffensive par ingestion (mais pas par inhalation), mais dont les formes organo-métalliques telles que le méthylmercure (à l'origine de la tragédie de Minamata) sont beaucoup plus toxiques. Il en va de même pour le chrome VI, beaucoup plus dangereux que le chrome III. Pour préciser le vocabulaire, la directive européenne 99/45/CE a défini dans son article 2 les catégories de danger des substances. Ci-dessous nous reprenons celles s'appliquant à la toxicité des métaux lourds :

- *Irritantes* : si, n'étant pas corrosives, par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau ou les muqueuses, elles peuvent provoquer une réaction inflammatoire.
- *Nocives* : si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent entraîner la mort ou nuire à la santé de manière aiguë ou chronique.
- *Mutagènes* : si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent entraîner des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence.
- *Cancérogènes* : si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent induire le cancer ou en augmenter la fréquence.
- *Toxiques pour la reproduction* : si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture (substances tératogènes) ou porter atteinte aux fonctions ou capacités reproductives mâles ou femelles.
- *Très toxiques* : si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en très petites quantités, elles entraînent la mort ou nuisent à la santé de manière aiguë ou chronique.

Plus précisément, le Tableau 1.6 recense les effets connus de certains métaux lourds sur l'organisme humain. On y fait la différence entre les effets chroniques, apparaissant plus de 6 mois après l'absorption de petites ou très petites quantités, et les effets aigus, apparaissant quelques jours au maximum après une absorption unique de substance. Notons que les effets toxiques ne sont pas nécessairement irréversibles. La plupart des métaux lourds, suite à une absorption importante, provoquent des troubles respiratoires et digestifs (diarrhées, vomissements, douleurs abdominales) pouvant être extrêmement graves, jusqu'à entraîner la mort — c'est le cas du chrome VI, ou des vapeurs de mercure. Les dysfonctionnements rénaux sont également fréquents. En cas d'intoxication chronique, le plomb et le mercure se distinguent par le fait que le système nerveux central est leur cible privilégiée, entraînant des troubles moteurs (coordination des mouvements, tremblements), du comportement, de la mémoire et une altération des capacités intellectuelles. Le plomb perturbe également la synthèse de l'hémoglobine, ce qui provoque l'anémie (défaut de globules rouges).

Él.	Forme la plus toxique	Cancérogène	Toxique pour la reprod.	Troubles respiratoires	Troubles digestifs	Troubles rénaux	Troubles neurologiques	Lésions (C)	Irritations (A)	Autres
As	Formes inorganiques	oui			A		C	Moelle osseuse, sang, foie	Muqueuses	Troubles circulatoires (A)
Cd	Formes inorganiques (chlorure/oxyde de Cd)	Poumon, prostate, foie	oui	AC	A	A		Rein		Ostéoporose (C)
Co		Poumon ?		C	C					Troubles cardiaques (C)
Cr	Formes inorganiques (Cr VI, trioxyde de Cr)	Poumon	oui	C	AC				Muqueuses respiratoires	
Cu	Formes solubles	?			AC	A			Muqueuses respiratoires	Troubles hépatiques (C)
Hg	Méthylmercure	Méthylmercure ?	Méthylmercure ?	A	A	AC	AC	Rein (A)		Troubles du comportement (C), troubles moteurs (C), asphyxie (A)
Ni	Formes organiques (Ni tétracarbonyle)	Poumon (composés inorganiques)		AC	A				Peau (AC)	
Pb	Formes organiques	Poumon (chromates, arséniates), rein	oui		A	AC	AC			Troubles du comportement (C), troubles moteurs (C), anémie (C)
V	Pentoxyde de vanadium			C				Foie, reins	Muqueuses respiratoires, peau	Anémie (C)
Zn	Composés solubles (sels)			A	A				Muqueuses respiratoires, peau	Anémie (C)

TABLEAU 1.6 – Toxicité des principaux métaux lourds [26] [19]. (C) : toxicité chronique. (A) : toxicité aiguë.

Le cadmium s'attaque plutôt aux reins, mais entraîne également une ostéoporose due à une interférence avec le métabolisme du calcium ; le nickel et le chrome provoquent essentiellement des pathologies respiratoires. Certains métaux lourds sont clairement identifiés comme étant cancérigènes (arsenic, cadmium, chrome, nickel), d'autres sont suspectés de l'être ; le doute subsiste en raison du manque de données toxicologiques, ou de leur manque de fiabilité. Enfin, certains métaux sont toxiques pour la reproduction, soit parce qu'ils engendrent des malformations ou des troubles chez les enfants, soit parce qu'ils sont responsables d'une diminution de la fertilité (cas du plomb).

Les doses absorbées au-delà desquelles un risque d'intoxication apparaît sont très difficiles à évaluer. Les *valeurs toxicologiques de référence* (VTR) dépendent du type d'intoxication (aiguë/chronique, existence/absence d'un seuil toxicologique), de la voie d'exposition (orale/inhalation/cutanée), de la population étudiée, de la nature des aliments pollués... et de la spéciation de l'élément d'intérêt. Il ne nous appartient pas de discuter ici du calcul de telle ou telle VTR par tel ou tel organisme, nous nous limiterons donc à la donnée d'un exemple nous permettant d'évaluer les ordres de grandeur des concentrations susceptibles de présenter un risque toxicologique : il s'agit des directives récentes (2004) de l'Organisation Mondiale de la Santé sur la qualité de l'eau de boisson, rassemblées dans le Tableau 1.7. Des chiffres sur les sols auraient été plus appropriés dans le cadre de ce travail, mais on ne trouve pas d'études toxicologiques portant directement sur les sols ; celles-ci se concentrent naturellement sur l'inhalation et l'ingestion de métaux lourds *via* la nourriture et la boisson. Néanmoins la teneur en éléments traces métalliques dans les sols est corrélée à la fois à la toxicité des plantes qui y sont cultivées et à celle des eaux souterraines. Ainsi, les données toxicologiques sur tel élément dans l'eau de boisson sont à rapprocher qualitativement du risque toxicologique lié au même élément dans les sols pollués. Certains éléments, comme le zinc, ne posent pas de problème de santé aux concentrations habituellement rencontrées dans les eaux et ne sont donc pas concernés par les directives de l'OMS. Le Tableau 1.7 illustre le fait que les doses en jeu peuvent varier d'un facteur 2000 d'un élément à l'autre (Hg/Cu). Il montre très concrètement les écarts de toxicité entre des métaux (mercure/cadmium, dont les valeurs indicatives sont beaucoup plus basses que les autres éléments) très toxiques

Élément	Teneur maximale recommandée ($\mu\text{g/L}$ ou ppb)
Cd	3
Cr total	50
Cu	2000
Hg total	1
Ni	20
Pb	10

TABLEAU 1.7 – Directives 2004 de l'Organisation Mondiale de la Santé sur la qualité de l'eau de boisson.

et présents dans le sol en faible concentration (cf. Tableau 1.4), des éléments au statut intermédiaire comme le chrome, le nickel ou le plomb (moins toxiques/plus concentrés dans le sol) et des éléments dont la toxicité est beaucoup moins critique (cuivre, zinc). Ces écarts ont naturellement des conséquences sur le traitement des sols, qui sera différent selon le rapport toxicité/abondance de l'élément considéré.

Ainsi, la prise de conscience du risque toxicologique liée aux métaux lourds dans les sols implique deux choses :

- Les techniques mises en œuvre pour mesurer les teneurs des différents éléments doivent avoir des performances analytiques — fiabilité, limites de détection — compatibles avec les concentrations courantes des métaux considérés dans les sols,
- Savoir qu'un site est pollué et à quel point il l'est ne suffit évidemment pas. Il faut prendre les mesures nécessaires soit pour dépolluer le site, soit pour limiter l'impact de la contamination sur la santé.

1.2 Décision et action environnementales

Historiquement, on s'est d'abord intéressé à la santé humaine plutôt qu'à l'environnement, puis à la pollution des eaux plutôt qu'aux sols, car pendant longtemps on a cru que les sols étaient capables de s'auto-épurer. Ce n'est bien sûr pas le cas, particulièrement lorsqu'il s'agit des métaux lourds. Aujourd'hui, les risques sont (à peu près) connus, et il appartient aux responsables des sites pollués de décider du traitement de cette pollution. Dans cette section nous donnons les grandes lignes du processus allant de l'identification d'un risque écotoxique jusqu'à la phase de décision liée à ce risque.

1.2.1 De l'identification du risque aux mesures de protection

Le *risque* est défini comme étant la probabilité d'apparition d'effets toxiques après l'exposition des organismes à un objet dangereux. L'*évaluation du risque* est un « moyen systématique pour organiser l'information et la connaissances disponibles et pour spécifier le niveau de certitude scientifique, en relation avec les données, modèles et hypothèses nécessaires ; l'objectif est d'en tirer des conclusions sur les risques pour la santé, de quelque nature qu'ils soient » selon [28]. L'évaluation et la gestion du risque sont nécessaires car d'une part, les activités humaines ont potentiellement des effets négatifs (impossibilité de prévoir), d'autre part des décisions doivent être prises, même en l'absence d'information complète (impossibilité d'attendre).

Évaluation et gestion du risque

La démarche à adopter lorsqu'une pollution est suspectée ou avérée a été formalisée en premier par la National Academy of Sciences (États-Unis) en 1983. C'est elle qui a mis en place les bases de gestion du risque, dont le schéma classique est représenté sur le Fig. 1.3.

Celle-ci s'articule autour de trois points principaux :

1. Identifier les acteurs (polluants/pollués), leur cadre d'évolution spatiale et temporelle, leurs interactions et les conséquences de ces interactions (identifier le danger).
2. Bâtir un modèle permettant une représentation simplifiée de l'ensemble des phénomènes, évaluant notamment le degré probable d'exposition des individus au danger et établissant une *relation dose-réponse*, c'est-à-dire une relation entre la quantité de substance absorbée et ses effets sur l'organisme.
3. Déterminer le niveau de risque et son incertitude en fonction de la dose d'exposition, et prendre en conséquence les décisions adaptées.

La démarche initiale est issue des laboratoires de recherche qui identifient les premiers les effets toxiques dus à un polluant (formulation du risque) à partir d'analyses de terrain et d'analyses toxicologiques. Ensuite, la définition de la relation dose-réponse est primordiale mais est très complexe à déterminer précisément. Les cas rapportés d'intoxication aiguë permettent de connaître facilement les effets de doses importantes, mais l'évaluation du risque se positionne plutôt aux faibles doses, à la limite de l'apparition des effets toxiques. On doit donc trouver un moyen d'extrapoler des doses fortes vers les doses faibles. De façon analogue, on peut disposer de données à propos d'effets aigus et chercher les doses (plus faibles) correspondant aux effets chroniques. À l'inverse, on peut disposer d'une dose dont on sait qu'elle n'a pas d'effet nocif (NOEC pour *No Observed Effect Concentration*), et il faut alors extrapoler pour évaluer la dose minimale au-delà de laquelle apparaît la toxicité (LOEC pour *Lowest Observed Effect Concentration*). Une autre difficulté vient du fait qu'en laboratoire, beaucoup de tests écotoxiques sont effectués sur des animaux. Là encore, il faut extrapoler les seuils de toxicité, d'abord de l'individu moyen à la population dans son ensemble, puis de l'animal à l'homme. L'incertitude associée à une relation dose-réponse sera naturellement d'autant plus grande que les études réalisées seront éloignées de l'homme. Pour quantifier cela, on a recours au *facteur de sécurité*, qui exprime l'incertitude entachant l'extrapolation à l'environnement réel de résultats d'essais effectués sur un nombre limité d'espèces. Au vu de la complexité du problème posé, ce facteur est plus empirique que scientifique ; il vaut typiquement 10 pour extrapoler de la NOEC à la LOEC, pour extrapoler de l'animal à l'homme, ou 1/10 pour extrapoler de la NOEC aiguë à la NOEC chronique.

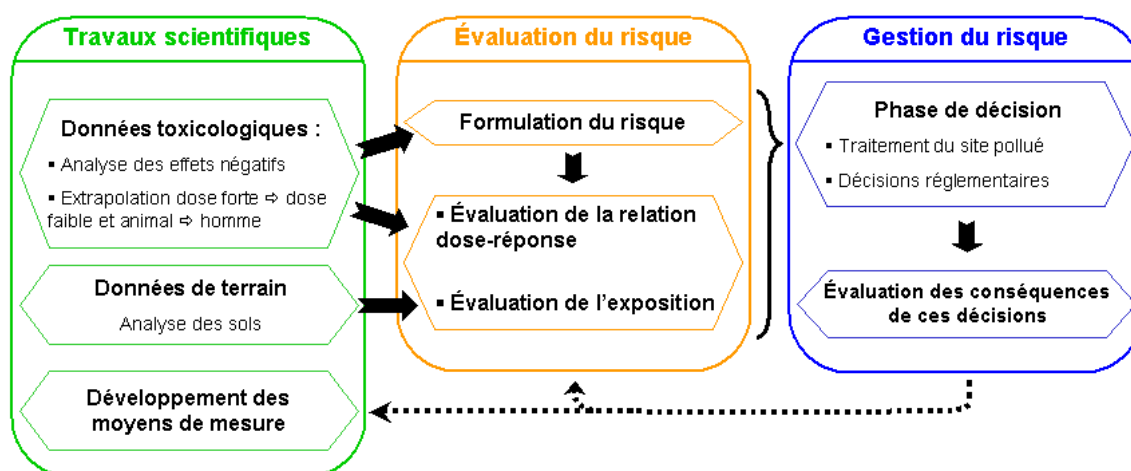


FIG. 1.3 – Schéma général de la gestion du risque (adapté de [29])

Une fois déterminés les seuils de toxicité¹⁰ et leur incertitude, il reste à évaluer le degré d'exposition dans un environnement donné. On cherchera par exemple à apprécier la quantité journalière de plomb inhalée par un individu habitant à moins de 3 km d'un incinérateur de déchets. Comme pour la relation dose-réponse, on aura recours à des modèles permettant de résoudre ce problème difficile. Ces modèles peuvent être statistiques (modèles de régression), stochastiques (basés sur le caractère aléatoire des événements) ou déterministes (basés sur les phénomènes physiques, chimiques et biologiques). En fonction des hypothèses adoptées, on obtiendra une certaine incertitude sur le degré d'exposition. Associé à la relation dose-réponse, on pourra enfin quantifier le risque lié à un polluant dans les conditions initialement définies.

Le processus global de gestion du risque est itératif, puisque les données de départ servant de base aux premières évaluations scientifiques sont souvent incomplètes ou insuffisamment précises ; les modèles mis en place peuvent requérir de nouvelles données au cours du temps. Cela implique une rétroaction entre les travaux scientifiques et les décisions, en particulier réglementaires.

En France, la prise de décision sur les sites et sols pollués s'effectue en deux temps [30]. Dans une première phase, on établit un pré-diagnostic à partir d'une méthode volontairement simplifiée appelée *évaluation simplifiée des risques* (ESR). Cette méthode repose sur l'évaluation de certains paramètres conduisant *in fine* à une grille de notation qui permet, en fonction du score obtenu, d'affecter au site l'une des trois classes suivantes :

- Classe 1 : sites nécessitant un diagnostic approfondi et une évaluation détaillée des risques ;
- Classe 2 : sites à surveiller pouvant nécessiter des mesures de protection particulières ;

¹⁰Notons qu'il peut s'agir de seuils « réels » dans le cas où la relation dose-réponse est à seuil, mais elle peut aussi être linéaire.

- Classe 3 : sites banalisables ne nécessitant pas de mesures particulières pour les conditions d'usage envisagées.

Dans un deuxième temps, les sites de classe 1 feront l'objet d'examens plus poussés et éventuellement d'un traitement.

Rôle de la mesure

De manière évidente, la *mesure* au sens large tient un rôle central dans le processus que nous venons de décrire, qu'il s'agisse de mesurer une relation dose-réponse, ou un degré d'exposition, ou de façon plus tangible la concentration d'un polluant dans un sol — bien que ceci ne soit pas une mince affaire, cf. § 1.3.1 —, en un mot on cherche à *mesurer* un risque. La mesure s'accompagne nécessairement d'une incertitude, sans laquelle on ne peut en évaluer la qualité, et nous avons vu à quel point ce paramètre était critique dans l'évaluation du risque. En ce qui concerne la partie strictement analytique, qui consiste à quantifier le degré de pollution dans un *échantillon* — et non un sol, la nuance est essentielle —, il faut souligner qu'elle est à la base de l'ensemble de la démarche (sans moyens d'analyse, impossible d'estimer le risque), mais également que c'est elle qui permettra la mise en application des décisions, c'est-à-dire le contrôle et le suivi des sites pollués. Il est donc capital que la mesure quantitative satisfasse à un certain nombre de contraintes :

- Des contraintes strictement analytiques :
 - La *limite de détection* doit être suffisamment basse (disons un facteur 10 en-dessous des concentrations habituelles du polluant recherché),
 - Les sources de *variabilité* du procédé de mesure doivent être clairement identifiées, suffisamment limitées et maîtrisées autant que possible, pour pouvoir associer au résultat une incertitude qui ait un sens,
 - La mesure doit être *représentative* de la pollution du site.
- Des contraintes extérieures :
 - Un *temps* de mesure suffisamment court (quelques jours maximum),
 - Un *coût* raisonnable,
 - Un *impact* minimum sur le milieu analysé.

Globalement, on peut dire que l'analyse quantitative est la partie la mieux maîtrisée de l'ensemble de la chaîne, bien que certains polluants posent des problèmes, notamment liés à l'analyse de spéciation. Au § 1.2.2 nous exposerons les techniques analytiques communément employées pour mesurer la concentration en métaux lourds dans les sols.

Traitement des sites pollués

La définition d'une norme ou d'une réglementation sur la qualité des sols à l'issue du processus de gestion du risque implique :

- En amont, l'obligation de prévention et de contrôle,
- En aval, l'obligation de réhabilitation des sites présentant un danger pour la santé.

Dans le premier cas le diagnostic sera basé à la fois sur une investigation documentaire, technique et historique du site ainsi que sur une campagne de mesures [31]. Dans le deuxième cas, trois types de traitements, généralement lourds (grande quantité de matériel), longs (jusqu'à plusieurs années) et coûteux, peuvent être mis en œuvre pour dépolluer un site [31] :

- Traitement *ex situ* : la terre est excavée — plusieurs dizaines de milliers de tonnes sont une quantité courantes sur les gros chantiers — puis transportée dans une installation spécialisée pour y être décontaminée. Cette méthode présente un risque de pollution en dehors du site, ainsi qu'un coût de transport important.
- Traitement *in situ* : le système de dépollution est appliqué directement sur le sol, sans qu'une excavation soit nécessaire. Son inconvénient est qu'il ne permet pas de contrôler précisément l'étendue, l'intensité et l'efficacité du traitement, ni d'apprécier les variations spatiales de la pollution.
- Traitement *sur site* : il consiste à excaver le matériel contaminé et à le traiter sur le site. Il combine les avantages et les inconvénients des deux approches précédentes, et peut générer un coût important lié à la mobilisation sur site d'installations de dépollution.

Au sein de ces trois grandes classes, on peut faire une distinction supplémentaire entre les méthodes physiques, chimiques, thermiques et biologiques. Ainsi, les techniques de dépollution sont nombreuses et toutes ne sont pas applicables aux métaux lourds dans les sols ; en particulier les méthodes biologiques, basées la plupart du temps sur l'action de bactéries pour dégrader les composés, sont mal adaptées aux métaux à quelques exceptions près. Le Tableau 1.8 récapitule les techniques employées pour décontaminer un sol pollué par les métaux lourds. Sur l'ensemble des méthodes décrites, on constate qu'un bon nombre d'entre elles se contentent de *fixer* les métaux, mais ne sont pas réellement des solutions de dépollution (mise en tombeau, stabilisation, inertage). D'autres déplacent le problème dans l'espace (enfouissement) et/ou dans le temps (lagunage). Les techniques chimiques ou la biolixiviation sont plutôt des techniques de *transfert* des polluants qui impliquent une récupération et un traitement des produits des réactions. Enfin, l'incinération est une solution relativement chère et peu appropriée à la plupart des métaux lourds. Globalement, l'électro-réhabilitation, par la relative simplicité de sa mise en œuvre et par son rendement de dépollution élevé, est très employée pour le traitement des

¹¹cf. Fig. 1.5

Méthodes	Description	Coût
Physiques	Excavation + traitement (le traitement dépend de l'élément)	70-220 Eur/t
	Excavation + enfouissement	nd
	« Lavage physique » : consiste à éliminer la phase de taille et/ou de densité dans laquelle sont concentrés les métaux lourds (phase de concentration, en général la fraction la plus fine ¹¹), par diverses techniques (tamisage, filtration...) + traitement éventuel.	70-220 Eur/t
	« Mise en tombeau » ou confinement par encapsulation : enfermement du matériel pollué dans un dispositif de parois, couverture et/ou fond étanches.	30-150 Eur/m ²
	Stabilisation par injection de ciment (ou matériau analogue) + eau pour piéger le polluant dans un milieu non lessivable et stable dans le temps.	30-200 Eur/t
	Inertage par mélange à de la chaux ou à de la cendrée.	30-200 Eur/t
Chimiques	Mobilisation et extraction : injection <i>in situ</i> d'une solution de lessivage (acide pour les métaux lourds, HCl, HNO ₃ ou H ₂ SO ₄) + pompage et recyclage de la solution, ou traitement sur site après excavation éventuellement combinée à une séparation granulométrique.	30-150 Eur/m ³ <i>in situ</i> (sinon 140-270 Eur/t)
	Réaction de réduction visant à changer la spéciation (Cr VI → Cr III notamment, par exemple par mise en place dans une nappe phréatique d'une barrière perméable contenant de la grenaille de fer en solution acide. Le fer est oxydé en Fe ²⁺ par l'acide, puis réduit les ions Cr ⁶⁺ en donnant Cr ³⁺ et Fe ³⁺). Également utilisée pour faire précipiter les métaux et limiter ainsi leur mobilité.	20-100 Eur/m ³
	Électro-réhabilitation (très employée pour les métaux lourds) : application d'un courant continu intense dans le sol provoquant la migration des cations métalliques vers une cathode insérée dans une cavité semi-perméable dans laquelle circule une solution acide permettant d'extraire les éléments.	nd
Therm.	Incinération : utile pour les métaux volatilisables comme Cd, Pb ou Zn, récupérés avec les gaz puis recyclés.	300-1000 Eur/t
	Inertage par vitrification <i>in situ</i> en appliquant un courant intense dans le sol, avec récupération et traitement des gaz d'échappement.	230-500 Eur/t
Biologiques	Biolixiviation par des bactéries spécifiques, résistantes aux métaux et oxydant le fer et les sulfures, ce qui libère les cations métalliques. Peut se faire dans un contenant (bioréacteur) après excavation.	20-150 Eur/t
	Phytoremédiation : bien adaptée aux métaux lourds. Épuration du milieu par des végétaux supérieurs spécifiques qui concentrent les métaux soit dans les racines (<i>rhizofiltration</i>), soit dans les parties aériennes (<i>phytoextraction</i>), ou qui les piègent dans leur réseau racinaire (<i>phytostabilisation</i>). Les plantes stockent soit des métaux spécifiques, soit sont « multi-métaux ». Elles sont régulièrement arrachées puis replantées.	≈ 200 Eur/t pour la phyto- extraction <i>ex situ</i> (coût plus faible <i>in situ</i>)
	Lagunage : consiste à faire passer des effluents à travers des marécages dont la végétation (plantes, algues, bactéries...) immobilise les métaux, notamment par précipitation sous forme sulfurée (bactéries sulfo-réductrices).	nd

TABLEAU 1.8 – Méthodes de dépollution des sols par les métaux lourds et ordres de grandeur des coûts associés [31] [16].

métaux. Les techniques biologiques semblent toutefois les plus prometteuses dans la mesure où elles ne nécessitent pas une excavation lourde (phytoremédiation), parce qu'elles sont relativement bon marché et parce qu'elles ne nécessitent pas d'injecter dans le sol des solutions qui peuvent avoir un impact négatif sur la flore, sur les micro-organismes ou sur l'acidité du sol.

La dépollution est un problème très complexe. Chaque technique dispose d'avantages et d'inconvénients en termes de temps, de coût, de préparation du sol, de transport, d'effets secondaires, etc. Chaque site est unique et une étude au cas par cas s'impose pour déterminer la meilleure combinaison de ces méthodes en tenant compte des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et hydrogéologiques du sol.

1.2.2 Contexte réglementaire

Sols et boues de stations d'épuration

En France il n'existe qu'une seule réglementation qui traite explicitement des métaux lourds dans les sols [32]. Il s'agit du décret n°97-1133 du 8 décembre 1997 et de l'arrêté du 8 janvier 1998 qui en fixe les modalités techniques. Ce texte fixe les seuils admissibles d'éléments métalliques et de composés organiques en traces dans les boues de stations d'épuration des eaux usées, pour que leur épandage sur un sol agricole soit autorisé. Il fixe également les valeurs correspondantes relatives aux sols recevant ces boues. Rappelons que l'objectif de l'épandage est, pour les agriculteurs, de fertiliser la terre à moindre coût (les boues apportent des éléments nutritifs, azote, potassium, etc.), quoique l'efficacité réelle de ce traitement soit discutable [12]. Rappelons également que les boues de station d'épuration retiennent entre 70 et 90 % des métaux traces initialement présents dans les eaux usées [27]. D'un point de vue économique, l'épandage est la solution la moins onéreuse de « valorisation » de ce type de déchets urbains. Le rejet à la mer et la mise en décharge, autrefois pratiqués, sont désormais interdits ; il reste l'incinération mais elle revient trois fois plus cher que l'épandage. En résumé, les boues de station d'épuration font l'objet d'une gestion critiquable et critiquée depuis une dizaine d'années¹².

Le manque de connaissances précises sur la composition des boues entraîne que les effets de l'épandage sur les sols et sur la toxicité des cultures restent méconnus. Cette méconnaissance est illustrée par les travaux qui ont servi de base à la réglementation [33]. L'auteur de ces études y définit 4 seuils de référence croissants sur la teneur en métaux lourds dans les sols : le seuil d'anomalie, le seuil d'investigation, le seuil de traitement et le seuil d'urgence. Les trois derniers sont calculés en multipliant le premier par un certain facteur empirique (2, 5, 10). Les valeurs sont

¹²Notons que l'épandage des boues de curage de cours d'eau pose le même type de problème mais ne fait pas l'objet d'une réglementation.

Élément	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn	Cr+Cu+Ni+Zn
Boues	20 ¹³	1000	1000	10	200	800	100	3000	4000
Sols	2	150	100	1	50	100	10	300	-

TABLEAU 1.9 – Teneurs totales maximales (ppm sur matière sèche) en éléments traces métalliques autorisées dans les boues de station d’épuration à épandre et dans les sols recevant ces boues (arrêté du 8 janvier 1998).

explicitement données à titre indicatif; ce sont par la suite les seuils d’anomalie qui ont été retenus par la norme AFNOR NF U 44-041 du 11 juillet 1985, elle-même reprise dans l’arrêté du 8 janvier 1998. Ce dernier précise néanmoins que des dérogations peuvent être obtenues « sur la base d’études du milieu concerné montrant que les éléments traces métalliques des sols ne sont pas mobiles ni biodisponibles ». Les seuils AFNOR sont donnés dans le Tableau 1.9.

Les résultats du programme ASPITET que nous avons déjà mentionné mettent en lumière un certain nombre de défauts de cette norme [12]. Ainsi, excepté le nickel pour lequel les concentrations mesurées dans des sols *a priori* non pollués sont pour beaucoup supérieures au seuil AFNOR, ainsi que le mercure et le sélénium qui ne font pas partie des études du programme ASPITET, pour tous les autres métaux le seuil est surestimé d’un facteur 1.5 à 3. Ceci est dû au fait que compte tenu de la diversité des sols, à teneur totale identique le degré de pollution varie d’un sol à l’autre, par conséquent une concentration en cadmium de 1.5 ppm inférieure à la norme (2 ppm) pourra être le signe, dans certains cas, d’une contamination importante. D’autre part, les seuils de pollution dépendent également fortement du pH du sol, car l’acidité favorise le lessivage des éléments traces et augmente leur mobilité et leur biodisponibilité (sauf pour le sélénium), c’est pourquoi la norme précise que le pH du sol devant accueillir les boues doit impérativement être maintenu supérieur à 6. Toutefois les seuils demanderaient à être adaptés pour les sols acides, plus problématiques. Ensuite, la réglementation porte sur les teneurs totales, donc ne tient pas compte de la spéciation des métaux, par conséquent les seuils AFNOR ne sont qu’une indication très approximative sur la toxicité potentielle des sols autorisés à recevoir des boues (cf. § 1.3.1). Enfin, la norme ne s’applique pas à certains éléments comme l’arsenic ou le thallium, très toxiques et susceptibles d’être rencontrés dans les sols à des concentrations significatives.

VDSS et VCI-sol

En dehors du cadre strictement réglementaire, les procédures d’évaluation simplifiée des risques pratiquées en France pour la gestion des sites et sols pollués se basent sur deux types de valeurs indicatives [30] :

¹³15 ppm au 1^{er} janvier 2001, 10 ppm au 1^{er} janvier 2004

- Un sol présentant une teneur supérieure à la *Valeur de Définition de Source-Sol* (VDSS) sera considéré comme une source de pollution ;
- Pour un usage donné du sol, la *Valeur de Constat d'Impact* (VCI) permet d'affirmer l'impact de la pollution sur le sol. Deux usages sont retenus, l'usage *sensible* correspondant à un scénario d'exposition de type résidentiel avec jardin potager, et l'usage *non sensible* de type industriel.

Les VCI usage sensible sont calculées à partir d'études d'exposition et de toxicologie chronique. Elles doivent ensuite être comparées à la concentration moyenne en polluant mesurée sur la zone d'exposition de sorte que l'impact puisse être ou non constaté. Les VCI usage non sensible sont calculées soit à partir de scénarios d'exposition spécifiques, soit en appliquant un facteur 5 (pour les éléments traces) ou 2 (pour les majeurs) à la VCI usage sensible. Les VDSS sont calculées en divisant par 2 les VCI usage sensible. Notons que les métaux lourds ne sont pas les seuls polluants concernés par les VDSS et les VCI, qui sont également appliquées aux ions inorganiques, aux hydrocarbures, aux phénols, aux phtalates et aux pesticides. Le Tableau 1.10 rassemble les VDSS et les VCI-sol des métaux lourds. La mention « pvl » (pas de valeur limite) correspond à des résultats non réalistes car trop élevés du calcul de la VCI à partir de scénarios spécifiques. La comparaison avec le Tableau 1.9 souligne à nouveau certaines insuffisances de la norme NF U 44-041 : on constate que pour la plupart des éléments concernés (Cd, Hg, Ni, Pb, Zn) la VDSS est naturellement supérieure au seuil AFNOR. En revanche les apports de cuivre et surtout de chrome dans les sols agricoles par épandage de boues de station d'épura-

Élément	VDSS	VCI sol	
		Usage sensible	Usage non sensible
As (pH > 7)	19	37	120
Ba	312	625	3125
Be	250	500	500
Cd	10	20	60
Co	120	240	1200
Cr total	65	130	7000
Cu	95	190	950
Hg	3.5	7	600
Mo	100	200	1000
Ni	70	140	900
Pb	200	400	2000
Sb	50	100	250
Tl	5	10	pvl
V	280	560	pvl
Zn	4500	9000	pvl

pvl : pas de valeur limite.

TABLEAU 1.10 – Valeurs guides en matière de pollution des sols pour 15 éléments (ppm de matière sèche) [30].

tion sont autorisés sur des sols *déjà pollués au sens de la VDSS*, puisque celle-ci est inférieure — de plus d'un facteur 2 pour le chrome... — à la valeur normative !

Autres réglementations

La France est également dotée depuis 30 ans d'un dispositif réglementaire relatif aux entreprises ayant une activité polluante, qui a donc des retombées indirectes dans le cadre de la protection des sols. La loi du 19 juillet 1976 sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE), c'est-à-dire présentant potentiellement un risque pour l'environnement. Ces installations sont soumises à déclaration ou à autorisation, ou bénéficient du statut particulier de « Seveso » pour les plus dangereuses d'entre elles, et sont tenues de réaliser des études d'impact lié à leurs activités ainsi que de prendre en compte toutes les nuisances qu'elles peuvent causer sur le plan environnemental [11] [31]. En cas de cessation d'activité, la loi oblige les exploitants à informer les repreneurs du site de ses dangers et nuisances éventuels, et à remettre celui-ci en état.

Cette loi suppose donc que tous les compartiments de l'environnement soient surveillés. Néanmoins, en l'absence de norme sur les sols, on conçoit que l'essentiel de son application concerne la pollution de l'air, de l'eau et la gestion des déchets. Mais la maîtrise des rejets industriels, dont l'arrêté du 1^{er} mars 1993 fixe les valeurs limites en termes de débit, de flux et de concentration, ainsi que les conditions de rejet et leur surveillance, a nécessairement des conséquences sur la qualité des sols. De même, puisque la contamination des sols d'origine anthropique se fait majoritairement par voie atmosphérique (cf. § 1.1.3), les réglementations spécifiques à la pollution atmosphérique ont un impact sur la pollution des sols. Ainsi, la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (LAURE) du 30 décembre 1996 oblige à surveiller la qualité de l'air. Cette surveillance est assurée par les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) gérées par l'ADEME. En ce qui concerne les métaux, plusieurs directives européennes fixent les valeurs limites et les seuils d'alerte pour les métaux dans l'air. En particulier, la directive 99/30/CE fixe une valeur réglementaire du plomb dans l'air de 500 ng/m^3 (en moyenne annuelle). De même, la directive 2003/0164/COD cible 5 ng/m^3 pour le cadmium, 50 ng/m^3 pour le méthylmercure, 6 ng/m^3 pour l'arsenic et 20 ng/m^3 pour le nickel [19]. Enfin, la France dispose de plusieurs outils pour évaluer l'impact des dépôts atmosphériques de métaux lourds, en particulier le dispositif CATAENAT de l'Office National des Forêts, mis en place en 1992, chargé d'estimer l'impact sur 27 sites de certains éléments (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur les sols et sur les écosystèmes forestiers.

De manière générale, si la réglementation sur la pollution des sols par les métaux lourds reste lacunaire, la gestion des sites et sols pollués fait régulièrement l'objet de recommandations et de circulaires. De plus, c'est également le rôle des préfets

de prendre des arrêtés afin de faire réaliser des études de sols, conformément à la réglementation.

Les techniques d'analyse normalisées

L'analyse des sols est un procédé complexe de par la multiplicité des paramètres à mesurer pour caractériser complètement un échantillon : teneur en eau, granulométrie, composition minéralogique, caractérisation des matières organiques, composition élémentaire (organique et totale), pH, carbonates, capacité d'échange cationique et anionique, concentration en métaux, etc. À cette fin, les chimistes analytiques disposent d'un arsenal de méthodes normalisées mises au point pour mesurer tel ou tel paramètre. Pour les éléments traces métalliques, dans la majorité des cas les méthodes référencées consistent à mesurer la teneur totale dans l'échantillon, bien que pour certains éléments — notamment les majeurs — des mesures de spéciation aient été développées, par exemple la norme NF X 31-427 ci-dessous. Néanmoins, la mesure de la concentration totale est une méthode routinière pour caractériser la pollution par les métaux. Certaines techniques d'analyse s'appliquent directement à l'échantillon solide — techniques basées sur l'ablation de l'échantillon [34], fluorescence X (cf. § 1.3.2 — mais la chimie analytique a toujours eu plus de facilité à s'appliquer aux solutions plutôt qu'aux solides et, de fait, la plupart des analyses de métaux lourds dans les sols se font en deux étapes : une étape de mise en solution de l'échantillon, qui consiste à extraire l'élément d'intérêt sous une forme soluble facilement analysable, et la phase de mesure proprement dite, généralement une technique spectrométrique. Détaillons les principales techniques normalisées pour la mesure en laboratoire des métaux dans les sols [23] [17].

NF X 31-415/ISO 11466 (juin 1995) : Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale. Cette méthode vise à oxyder les composés carbonés — notamment de la matière organique — pour extraire les éléments traces. Elle consiste à mélanger l'échantillon à une solution d'eau régale — mélange d'un volume d'acide nitrique à 16 mol/L et de trois volumes d'acide chlorhydrique à 12 mol/L — pendant 16 heures, suivies de 2 heures d'ébullition avec reflux, puis filtrage de la solution. L'échantillon aura été préalablement séché et généralement broyé jusqu'à obtenir des particules de taille inférieure à 150 μm , ce qui permet d'homogénéiser l'échantillon et d'augmenter la surface des particules donc d'améliorer l'efficacité de l'attaque acide.

NF X 31-147/ISO 14869-1 (août 2001) : Mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique pour la détermination des teneurs élémentaires totales. Cette méthode est utilisée pour mesurer les teneurs totales en Al, Ba, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V, Zn. Elle

se fait en deux étapes. La première consiste à sécher et à broyer l'échantillon, puis à détruire les matières organiques soit par calcination pendant 4 heures dans un four à 450°C, soit par attaque à l'acide nitrique. De cette façon les complexes carbonés sont décomposés en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Puis dans un deuxième temps, le résidu est digéré par un mélange d'acide fluorhydrique (HF) à 27.8 mol/L et d'acide perchlorique (HClO_4) à 11.6 mol/L ; la digestion s'effectue en chauffant. Le résidu est finalement repris par de l'acide chlorhydrique. L'acide fluorhydrique est le seul acide capable de dissoudre les matériaux à base de silice donnant du SiF_4 volatil. L'adjonction de HClO_4 , un des acides minéraux les plus forts, permet d'élever le point d'ébullition du mélange et d'augmenter le pouvoir de dissolution des phases réfractaires. Cette méthode ne peut pas s'appliquer aux métaux tels que l'arsenic ou l'antimoine qui forment, comme le silicium, des fluorures volatils. De manière générale, pour les éléments volatils comme le Pb, Cd, Hg, Sn ou Se, on pourra adapter les deux méthodes précédentes en travaillant en milieu fermé.

NF X 31-428-2/ISO 14869-2 (novembre 2002) : Mise en solution par fusion alcaline pour la détermination des teneurs élémentaires totales.

Cette méthode est utilisée pour mesurer les teneurs totales en Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti, Si. Le prétraitement appliqué à l'échantillon est le même que pour la méthode précédente (séchage, broyage, destruction des matières organiques). Celui-ci est ensuite mélangé à du métaborate de lithium (LiBO_2) et à du tétraborate de dilithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), et l'ensemble est porté à environ 1000°C pendant 10 à 30 minutes. On obtient alors un verre facilement dissoluble par de l'acide nitrique (15 minutes en agitant). La fusion alcaline est très efficace car elle conduit à la dissolution complète de l'échantillon, y compris les éléments réfractaires (Si, Cr, Zr, V...), sans perte d'éléments — sauf peut-être les plus volatils en raison du chauffage intense. Elle est également plus rapide que les techniques d'attaque acide. Mais elle est peu adaptée aux détecteurs à nébuliseur — qui fonctionnent bien en-deçà de 0.1 % de solide dissous [34] — car les solutions obtenues ont une charge solide importante.

NF X 31-427/ISO 14870 (mars 2002) : Extraction des éléments en traces par une solution tamponnée de DTPA.

Cette méthode est utilisée pour mesurer le cuivre, le fer, le manganèse et le zinc *biodisponibles* dans les sols. Dans certains cas, s'ils ne sont pas présents en trop grande quantité, elle peut également s'appliquer au cadmium, au cuivre, au zinc et au plomb. on prépare d'abord la solution d'extraction à partir d'acide éthylène triamine penta-acétique (DTPA, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$), puis on y mélange l'échantillon en agitant 2 heures à température constante. Ensuite, la solution est filtrée ou centrifugée.

La mise en solution est suivie d'un dosage par des techniques de spectrophotométrie (pour certains éléments tels que P, Si, Al, Ti), de spectrométrie de masse par plasma induit d'argon (ICP-MS), de spectrométrie d'absorption atomique (AAS) ou de spectrométrie d'émission par plasma induit d'argon (ICP-AES) pour les plus

Élément	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
LOD (ppm)	0.02	1	2	2	2	2	5	5

TABLEAU 1.11 – Limites de détection (LOD) obtenues pour l’analyse d’échantillons de sols selon les normes AFNOR X31-147 et X31-151 [12].

répandues. Dans les deux derniers cas, le dosage nécessite la préparation de solutions étalons pour les éléments à mesurer, à partir de composés connus contenant ces éléments. À partir de chaque solution étalon, il faut également préparer au moins 4 solutions d’étalonnage aux concentrations croissantes pour calibrer la mesure spectrométrique et prendre en compte une non linéarité éventuelle de la courbe d’étalonnage. Les solutions d’étalonnage doivent avoir une composition aussi proche que possible de la solution à mesurer de façon à limiter les effets de matrice.

Les sources d’erreur des méthodes de mise en solution sont de trois types [17] :

- La *contamination* de l’échantillon est surtout problématique lorsque l’on mesure des éléments en traces voire en ultra-traces ; elle implique que l’on doit toujours faire des essais « à blanc » (c’est-à-dire en l’absence d’échantillon) pour retrancher du signal brut l’apport en analyte lié aux réactifs et au matériel utilisés — aucune matière ne résistant durablement aux mélanges d’acides que nous avons décrits.
- Une *mise en solution incomplète* peut se produire avec des minéraux difficiles à solubiliser totalement, en particulier les composés à base de chrome, de zirconium, de tungstène ou de titane. La concentration mesurée est alors sous-évaluée.
- Les interférences entre le signal de l’analyte et celui d’autres espèces atomiques ou moléculaires peuvent être multiples. Vis-à-vis du détecteur les plus importantes sont les interférences spectrales en AAS ou en ICP-AES — deux espèces différentes ont des raies d’émission qui se recouvrent partiellement ou totalement — et de manière analogue les interférences de masse en ICP-MS.

Le Tableau 1.11 montre les limites de détection reportées par BAIZE [12], obtenues sur l’analyse d’échantillons de sols par les normes X 31-147 et X 31-151¹⁴. Le *Guide méthodologique pour l’analyse des sols pollués* du BRGM [35] donne des limites de quantification¹⁵ de 1 à 10 ppm selon les éléments pour les mêmes méthodes. Signalons enfin que les autres étapes du processus d’analyse (échantillonnage, prélèvement et conservation, prétraitement) font également l’objet de méthodes normalisées par l’AFNOR.

¹⁴La norme NF X 31-151 (1993) recommandait soit l’attaque à l’eau régale, soit la calcination à 450°C suivie d’une digestion HF-HClO₄ pour l’analyse des sols, des sédiments et des boues de station d’épuration. Les normes X 31-415 et X 31-147 ont ensuite repris chacune de ces deux techniques.

¹⁵Nous reviendrons sur la différence entre limite de détection et limite de quantification au § 4.3.3.

1.3 Évaluation de la contamination d'un site

Nous avons exposé au § 1.2.1 le rôle central de la mesure dans le diagnostic de pollution et l'évaluation du risque. Nous avons vu dans le paragraphe précédent la complexité intrinsèque des méthodes chimiques normalisées mises en œuvre pour parvenir à un résultat quantitatif sur la teneur en métaux lourds d'un échantillon. Dans le cas qui nous occupe, dès en amont de la mesure une réflexion s'impose, compte tenu de la diversité des sols et de la variété des processus qui y ont lieu, sur la façon d'évaluer le plus justement possible le degré de contamination d'un site pollué. C'est l'objet de cette section.

1.3.1 Difficulté de la détermination de la pollution des sols par les métaux

Globalement, l'analyse des métaux dans un sol devrait répondre à la double question *Dans quelle mesure ce sol est-il pollué et présente-t-il un risque pour la santé humaine ?* Il faut souligner que les deux parties de la question, pour indissociables qu'elles soient du point de vue de celui qui commande l'analyse, forment deux problématiques bien distinctes. En effet, les quatre situations seront possibles selon que le sol est pollué/non pollué et présente/ne présente pas de risque pour la santé. Cette double caractérisation détermine le traitement éventuel du sol car :

- Une teneur anormalement élevée en une substance toxique n'entraînera pas de procédure de dépollution si cette teneur est d'origine naturelle,
- À l'inverse une teneur totale apparaissant normale peut être le signe d'une pollution à risque et de la nécessité d'un traitement.

Dans le premier cas, la meilleure solution est d'évaluer le fond pédo-géochimique naturel, c'est-à-dire la *concentration naturelle d'un élément majeur ou trace dans un horizon de sol, résultant uniquement de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique* [14]. On lui compare ensuite la teneur mesurée pour savoir si celle-ci provient d'une pollution. La détermination du fond pédo-géochimique naturel va donc de pair avec l'identification de l'origine de la contamination (naturelle ou anthropique). Dans le deuxième cas, nous l'avons déjà mentionné, le problème vient du fait que la teneur totale ne donne aucune information sur la mobilité et sur la biodisponibilité de l'élément ; on ne peut donc pas prévoir sa toxicité. Pour cela il faut avoir accès à sa spéciation, c'est-à-dire à sa forme chimique, qui est elle-même corrélée à la localisation de l'élément dans le sol.

Spéciation VS teneur totale

Nous avons décrit au § 1.2.2 un exemple de technique normalisée permettant de mesurer le cuivre, le fer, le manganèse et le zinc biodisponibles dans les sols, et non pas la teneur totale de ces éléments. Il existe d'autres méthodes analogues utilisant des réactifs sélectifs afin de déterminer pour un élément donné, éventuellement de manière séquentielle, sa teneur échangeable, liée aux carbonates, aux oxydes, aux hydroxydes ou aux matières organiques. Ces méthodes sont cependant sujettes à caution dans la mesure où les résultats analytiques semblent dépendre plus fortement du *protocole* d'extraction que de la spéciation de l'élément ou de sa localisation dans le sol, et sont donc difficilement interprétables [36]. La sélectivité des solutions est également en cause : la variété des sols est trop grande pour qu'un réactif donné soit spécifique à un compartiment précis du sol pour tous les échantillons. D'autre part les métaux extraits par un réactif peuvent très bien se refixer sur d'autres sites de la phase solide de l'échantillon, leur concentration mesurée à partir de la solution extraite est alors sous-estimée. Enfin, si les métaux traces d'origine naturelle sont présents dans le sol sous une forme chimique stable — ils sont souvent liés aux oxydes de fer et de manganèse, fortement adsorbants —, il n'en va pas de même pour les métaux d'origine anthropique dont la spéciation résulte d'un équilibre dynamique dépendant des conditions physico-chimiques et biologiques du sol ; elle varie donc dans le temps. On constate donc la complexité de la détermination de la spéciation d'un élément trace dans un sol, à laquelle il faut ajouter des coûts et des délais plus élevés pour l'analyse de spéciation comparée à la mesure de la teneur totale. Ce paramètre est toutefois essentiel pour caractériser le risque toxicologique associé à un élément et fait l'objet de nombreuses recherches à l'heure actuelle [37].

Notons cependant qu'en cas de contamination importante, particulièrement lorsqu'il s'agit des métaux les plus toxiques, la donnée de la teneur totale suffit au diagnostic, la spéciation étant plutôt réservée aux analyses fines des sols peu pollués. Mais comme pour la spéciation, il se peut que la concentration mesurée ne soit pas la teneur totale mais soit sous-évaluée si les réactifs ne sont pas suffisamment puissants. On précise donc la solution utilisée lorsque l'on donne le résultat, par exemple « teneur extraite à l'eau régale ». Dans le cas des sols, il faut garder à l'esprit que les silicates ne sont efficacement dissous que par le mélange HF + HClO₄ (quoique certains minéraux rares y soient réfractaires) ou par fusion alcaline — cf. § 1.2.2.

Détermination de l'origine d'une contamination

Seule l'investigation détaillée du sol permet d'évaluer le fond pédo-géochimique naturel et d'estimer par déduction la contribution anthropique, donc de savoir si le sol est pollué ou non. Pour ce faire, l'idéal est de disposer d'une base de données suffisamment représentative du type de sol (*a priori* non pollué) considéré ; on peut alors mettre en œuvre diverses méthodes d'analyse des données afin de comprendre

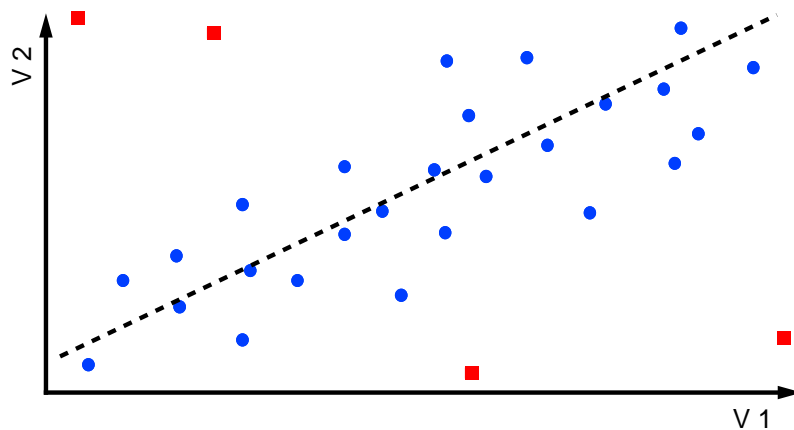


FIG. 1.4 – Principe de l'analyse bivariable $V2$ en fonction de $V1$. Les *outliers* sont représentés par des carrés.

les interactions entre les différents éléments et de détecter les *outliers*, c'est-à-dire les échantillons anormaux par rapport à la moyenne de la population. Réciproquement, cette démarche permet de définir des valeurs des concentrations normales qui correspondent donc au fond pédo-géochimique naturel. Nous donnons ci-dessous quelques unes de ces méthodes dont on trouvera des exemples complets d'application dans la référence [12] :

- On représente les échantillons dans un plan défini par les teneurs mesurées en deux éléments (*variables*) et étudier les corrélations entre ces variables. Cette technique simple peut permettre de remonter à l'origine des éléments dosés (anthropique, liés aux matières organiques, etc.). Par exemple, le fer est réputé pour être un bon indicateur global de la teneur naturelle en métaux lourds. En représentant la concentration en élément trace en fonction de la teneur en fer pour tous les échantillons, on peut visualiser le noyau qui définit la zone de normalité et repérer ensuite les *outliers* correspondant *a priori* aux échantillons contaminés. La détection des *outliers* par l'analyse bivariable est schématisée sur la Fig. 1.4.
- L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une technique statistique analogue à la précédente, à ceci près qu'elle permet de prendre en compte un grand nombre de paramètres (pas seulement deux) et de mettre en évidence les corrélations entre les variables, ainsi qu'entre les variables et les échantillons.
- Pour un ensemble de sols de composition granulométrique donnée — cf. § 1.2, on représente les variables en fonction de la teneur en argiles car celle-ci est corrélée au fer ainsi qu'aux métaux lourds en raison de la capacité de rétention des minéraux argileux — cf. § 1.1.2. C'est une variante de l'analyse bivariable.
- On mesure les teneurs en métaux lourds en fonction de la profondeur dans le sol (comparaison verticale). Le Tableau 1.12 donne un exemple de ce type d'étude. Si l'on trouve un gradient orienté vers le bas, cela est un indice d'un apport en éléments traces d'origine naturelle (la concentration décroît de la roche-mère vers la surface). Si la variation est dans l'autre sens, on pensera

<i>Usine métallurgique</i>				<i>Jura</i>	
Prof. (cm)	Zn	Pb	Cd	Prof. (cm)	Cd
0-6	11995	2340	169	3-15	0,56
6-9	8285	4480	120		
9-36	1819	383	15,5	15-35	0,37
36-50	767	21,7	4,3		
50-70	612	18,2	2,65	35-50	0,95
70-92	157	17,1	0,241		
92-150	66	12,4	0,278	50-100	2,47
150-165	36	10,2	0,112		

TABLEAU 1.12 – Teneurs en métaux lourds mesurées à différentes profondeurs dans un sol proche d'une usine métallurgique [39] et dans un sol non pollué du Jura [40].

plutôt à un apport (souvent anthropique) d'origine atmosphérique. On le voit dans la partie gauche du tableau, qui montre des teneurs mesurées dans une situation extrême puisqu'il s'agit d'un sol situé à proximité d'une usine métallurgique du nord de la France fonctionnant depuis plus d'un siècle — les concentrations relevées sont exorbitantes! Les situations intermédiaires dans lesquelles la concentration décroît avec la profondeur (contamination atmosphérique) puis croît de nouveau (apport naturel) sont également courantes. La partie droite du tableau montre un exemple d'un tel cas, obtenu sur un sol du haut Jura suisse, dont les concentrations en cadmium ne sont *a priori* pas dues à une contamination d'origine anthropique — la grande mobilité du cadmium et l'apport de dépôts par ruissellement (*colluvionnement*) pourraient expliquer la légère remontée de la concentration observée en surface.

- On compare la teneur mesurée dans un horizon de sol à celle d'un même horizon d'un même type de sol situé à proximité et sous forêt, c'est-à-dire censé être exempt de toute contamination (comparaison latérale). Il faut cependant que les conditions soient réunies pour disposer d'échantillons sous forêt adéquats, et il faut également s'assurer, en établissant l'historique du site, que ces échantillons témoins n'aient pas été contaminés à une certaine époque. Si la teneur mesurée est comparable, on peut alors penser qu'elle est d'origine naturelle.
- On peut également adopter une démarche typologique consistant simplement à comparer les paramètres de l'échantillon à une base de données d'échantillons du même horizon et du même type de sol, conformément au *Référentiel pédologique* [38]. La difficulté est alors de construire une base de données complète et fiable.

Enfin, citons une technique différente de celles que nous venons de passer en revue. Il s'agit d'utiliser l'analyse isotopique (en l'occurrence) du plomb pour déterminer l'origine, naturelle ou anthropique, de cet élément dans un sol. En effet, le plomb utilisé en France dans l'industrie est importé; il est issu de gisements dont la signature isotopique (fractions des différents isotopes) est différente de celle des sols

Élément	Valeurs courantes	Anomalies naturelles modérées	Fortes anomalies naturelles
As	1.0-25.0	30.0-60.0	60-230
Cd	0.05-0.45	0.70-2.0	2.0-7.0
Cr	10-90	90-150	150-534
Co	2-23	23-90	105-148
Cu	2-20	20-62	-
Hg	0.02-0.20	0.20-0.45	-
Ni	2-60	60-130	130-480
Pb	9-50	60-90	100-3000
Se	0.10-0.70	0.8-2.0	2.0-4.5
Tl	0.10-1.7	2.5-4.4	7.0-55.0
Zn	10-100	100-250	250-3800

TABLEAU 1.13 – Gammes de concentrations en métaux lourds (ppm) observées pour divers horizons de sols « ordinaires » de toutes granulométries [12].

locaux. On peut ainsi remonter à l'origine de cet élément avec une bonne précision [41].

Pour illustrer l'importance d'évaluer le fond pédo-géochimique naturel et de confronter les mesures à une banque de données, le Tableau 1.13 montre les teneurs totales naturelles en métaux lourds relevées sur plusieurs centaines d'horizons de sols « ordinaires », non pollués et de granulométries variées. Le tableau indique les anomalies naturelles, modérées et fortes, que l'on peut rencontrer. Il est intéressant de rapprocher ces chiffres de ceux du Tableau 1.9 sur la norme relative aux métaux lourds dans les sols. On constate que la plupart des métaux peuvent être naturellement présents dans un sol à des concentrations dépassant largement les seuils préconisés par l'AFNOR. Ce tableau illustre l'impossibilité de considérer la pollution des sols de manière globale, en raison de leur très grande diversité et de la variété des processus pédogénétiques à l'origine des teneurs naturelles en métaux lourds, qui entraîne une variabilité très importante des fonds pédo-géochimiques mesurés — des écarts de plus de deux ordres de grandeur sont visibles dans le Tableau 1.13. Ainsi il est illusoire de chercher à déterminer une valeur d'une concentration au-delà de laquelle un sol est nécessairement pollué. Au mieux, on pourra définir une valeur *indicative* de la teneur en un élément trace qui permette de déclencher des analyses complémentaires pour déterminer si l'on a affaire à une contamination ou pas.

Sources de variabilité du processus d'analyse

La mesure du fond pédo-géochimique naturel est une étape indispensable si l'on veut déterminer rigoureusement le degré de pollution d'un sol en éléments traces métalliques, et notamment l'apport anthropique en ces éléments. Il n'en demeure

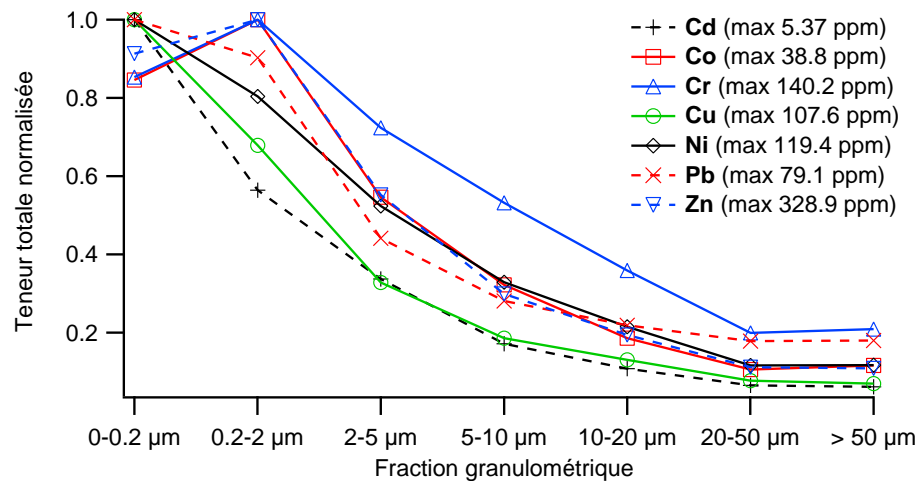


FIG. 1.5 – Teneurs en métaux lourds (ppm) mesurées dans un horizon de sol cultivé du bassin aquitain pour différentes fractions granulométriques [42].

pas moins que cette mesure, dont nous avons dit qu'elle était souvent basée sur une approche statistique, repose sur un processus complexe d'analyse qui va du prélèvement de nombreux échantillons jusqu'au laboratoire et qui est soumis à plusieurs sources de variabilité listées ci-dessous. Elles sont accompagnées d'une indication sur la dispersion des mesures due à chaque phénomène, qui n'est bien sûr qu'un ordre de grandeur, tiré de plusieurs études [12], permettant de situer les causes de variabilité les unes par rapport aux autres :

- La variabilité *analytique* est celle du protocole de dosage de l'échantillon. Nous avons donné au § 1.2.2 certaines sources d'erreur liées à la mise en solution. Il en existe d'autres, en particulier lors de la préparation de l'échantillon (tamisage, broyage, homogénéisation, sous-prélèvements, etc.). Les techniques analytiques utilisées sont bien caractérisées et les réactions mises en jeu sont dans l'ensemble bien comprises lorsque l'on s'intéresse à la mesure de la teneur totale. La variabilité analytique reste donc relativement faible (quelques %).
- La variabilité *intra-échantillon* correspond aux micro-hétérogénéités naturelles de l'échantillon, sur une échelle spatiale de l'ordre du micron au millimètre. La Fig. 1.5 illustre un aspect de la variabilité intra-échantillon : la répartition des métaux traces dans les fractions granulométriques successives d'un horizon de sol cultivé du bassin aquitain. On remarque d'abord que tous les métaux se concentrent préférentiellement dans les fractions les plus fines ; ceci vient du fait que les minéraux de granulométrie inférieure à 2 µm favorisent les phénomènes d'adsorption [15]. D'autre part pour certains éléments comme le cadmium ou le cuivre, on peut avoir un facteur supérieur à 10 entre les teneurs dans les fractions extrêmes de la courbe (0–0.2 µm et > 50 µm). Il est donc impératif que le mode opératoire ne laisse de côté aucune fraction granulométrique de l'échantillon, sous peine d'erreur importante.

- La variabilité *dans une même fosse* correspond à la différence observée entre deux échantillons prélevés au même endroit à quelques semaines ou quelques mois d'intervalle. Elle vient du fait que le sol est un milieu en évolution constante, dont les conditions physico-chimiques varient en permanence au gré du climat (précipitations notamment), du cycle bio-géochimique des plantes et des micro-organismes, des activités humaines, etc. Elle peut atteindre 10 %.
- La variabilité *au sein d'un même horizon* d'un même sol est due à l'hétérogénéité naturelle du sol à l'échelle décimétrique. Elle peut entraîner un facteur deux sur les teneurs mesurées.
- La variabilité *intraparcellaire* comprend la variabilité au sein d'un même horizon ainsi que l'hétérogénéité des apports anthropiques dans l'espace et dans le temps (épandages agricoles, stockage de produits...). Pour des sols non soumis à des contaminations massives d'origine industrielle, on peut avoir des variations d'un facteur 4 sur les concentrations.
- La variabilité *intra-type* inclut la variabilité intraparcellaire et les variations du fond pédo-géochimique naturel pour des sols du même type, à l'échelle du kilomètre.
- Enfin, la variabilité *inter-types* peut être très importante (plusieurs ordres de grandeur, cf. Tableau 1.13). Elle correspond aux fluctuations obtenues pour des échantillons qui ne sont pas du même type de sol (échelle kilométrique ou moins), en incluant toutes les autres sources de variabilité précédentes.

Ainsi l'interprétation des mesures de pollution d'un sol par les métaux doit-elle nécessairement prendre en compte les différents facteurs que nous venons de décrire. Pour un site donné, l'évaluation quantitative de ces facteurs peut se faire statistiquement à partir d'un nombre important de mesures qui permettront de dégager le contexte pédologique du site. Réciproquement, c'est la donnée de ce contexte qui permet d'y replacer individuellement chaque mesure et de lui donner un sens en termes de contamination. Une mesure isolée n'a qu'un intérêt restreint, elle ne devient représentative qu'à partir du moment où l'on a caractérisé le site, en particulier son fond pédo-géochimique et ses sources de variabilité.

Échantillonnage des sols

La nécessité d'établir une stratégie d'échantillonnage adaptée au problème posé est la conséquence principale des conclusions du paragraphe précédent. Du fait de l'hétérogénéité des sols à toutes les échelles — du microscopique à l'échelle du continent —, un choix s'impose quant à la résolution spatiale des mesures souhaitée. Ce choix est guidé par les objectifs du maître d'ouvrage ; par ordre d'exigence il s'agira en particulier de :

- vérifier l'état global du sol ;
- évaluer la variabilité statistique de la teneur en métaux lourds sur la zone ;

- repérer une zone de pollution, en surface ou dans les trois dimensions de l'espace, pour éventuellement la décontaminer.

Dans le premier cas, quelques prélèvements aléatoirement répartis suffiront pour acquérir une vue d'ensemble du site. Par exemple, la norme AFNOR NF X 31-100 sur l'échantillonnage des sols agricoles préconise un nombre minimum de prélèvements de 14 à 16. À l'inverse, dans le dernier cas un maillage serré du terrain sera mieux adapté, et le nombre d'échantillons pourra dépasser le millier pour des sites étendus. Globalement le problème à résoudre est toujours celui du compromis entre le degré de précision désiré, le temps et le coût des mesures. Pour cela il faut définir un plan d'échantillonnage, c'est-à-dire le nombre de prélèvements, leur localisation et les techniques à utiliser. L'échantillonnage peut être [43] [44] [45] :

- *Systématique* : on définit une maille d'une certaine dimension et d'une certaine géométrie et l'on effectue le prélèvement au centre ou à chaque nœud de la maille. La probabilité de détection d'une zone polluée, pour un intervalle de confiance donné, varie dans le même sens que le nombre de prélèvements et en sens inverse du rapport entre la surface de la zone polluée et la surface du site. Cette méthode est adaptée aux superficies élevées.
- *Aléatoire* : les coordonnées des points de prélèvements sont tirées au hasard. Ce mode d'échantillonnage est mieux adapté aux sols uniformément pollués et aux sites pour lesquels on dispose d'une information insuffisante.
- *Systématique aléatoire* : on définit un maillage puis dans chaque maille on tire aléatoirement la position du prélèvement.
- *Ciblé* : lorsqu'une zone polluée est déjà identifiée et que l'on veut la caractériser plus précisément.
- *Par profils* : les prélèvements sont effectués selon des directions privilégiées (coupes), par exemple les directions des vents dominants. Cela permet de visualiser l'extension d'une pollution.
- *Selon une grille circulaire* : lorsque l'on veut évaluer la contamination due à une source ponctuelle déjà localisée.
- *À neuf points* : on définit une étoile à huit branches du type rose des vents autour d'un point remarquable et on effectue les prélèvements selon une maille, au centre et dans ces huit directions. C'est une autre façon de se concentrer sur certains points particuliers.
- *À maille variable* : la dimension de la maille croît avec la distance à la source (connue) de pollution. Cette méthode permet de mesurer rapidement un gradient de concentration en un élément autour d'une zone localisée.

Des combinaisons de ces différentes approches, à la fois dans l'espace et dans le temps, peuvent être employées en fonction de la topographie du site et des résultats d'analyses antérieures. On peut également découper la zone étudiée en sous-zones plus homogènes dans lesquelles on effectuera un échantillonnage différent (approche *stratifiée*). Dans le cadre d'une étude sur le plomb dans les sols urbains [44], les auteurs proposent de procéder itérativement en testant l'homogénéité des prélèvements effectués au départ à partir d'une maille de 20 m. Si les échantillons sont

homogènes, une nouvelle série est prélevée pour vérification ; dans le cas contraire le maillage est resserré autour des points anormaux jusqu'à circonscrire les anomalies. Par ailleurs, le prospecteur peut guider la campagne d'échantillonnage en introduisant des connaissances *a priori* sur le site, à partir de notions générales issues de la géologie ou de la pédologie, mais aussi à partir de son expérience, de l'observation du site — végétation, climat, relief, taille supposée de la zone polluée, etc. — ou encore de l'étude de son historique. Ce dernier point se fonde sur une recherche documentaire auprès des collectivités locales et des industries présentes sur le site. Il est primordial car il ne reste pas nécessairement de traces sur le site d'une activité humaine passée susceptible d'avoir eu un impact important sur l'environnement.

La problématique de l'échantillonnage, dont le but est de déterminer le plus justement possible la nature et la distribution des polluants dans un sol, est donc extrêmement complexe. Encore nous sommes-nous limités à la question de savoir où prélever à l'échelle du site entier (l'échantillon doit être représentatif du *secteur* prélevé), mais il ne faut pas oublier que la route est longue du terrain au laboratoire et que ce souci de représentativité se retrouve à chaque étape. Lorsque l'on a défini l'endroit du prélèvement, il faut encore extraire une certaine quantité de sol : combien ? comment ? à quelle profondeur ? en combien de répliques ? faut-il prélever au sein d'un horizon bien défini ou préférera-t-on des échantillons composites (mélanges entre différents horizons et/ou entre différents points de prélèvements) ? En bref l'échantillon doit être représentatif du *point* prélevé. Dans tous les cas le volume extrait — de l'ordre du kilogramme — est infime par rapport au volume de sol que l'échantillon est censé représenter ; *a fortiori* la quantité envoyée au laboratoire pour analyse est encore très largement inférieure à la quantité prélevée. Finalement, ce ne sont que quelques grammes de sol qui seront dosés en laboratoire au bout d'un processus long, complexe, dont chaque étape introduit son lot d'erreurs systématiques et d'incertitude sur la mesure de la concentration.

1.3.2 Évaluation sur site du degré de contamination par les métaux

Naturellement, une façon simple de contourner une partie des problèmes liés à l'échantillonnage consiste à effectuer des mesures *in situ*, c'est-à-dire directement dans le sol, ou à défaut *sur site*, après un prélèvement manuel rapide. Le gain majeur des mesures sur site est évidemment le temps — donc le coût — nécessaire à l'évaluation du degré de contamination, très largement inférieur à la procédure classique prélèvement d'échantillons/transfert au laboratoire/dosage. Une sensibilité et une précision inférieures aux techniques de laboratoire sont la contrepartie de la mesure sur site, mais celle-ci peut néanmoins servir de pré-diagnostic efficace afin de cibler très rapidement les zones du site requérant une analyse plus poussée.

Intérêt de la mesure de surface

Nous avons donné au § 1.3.1 quelques indications sur les méthodes à adopter et les facteurs à prendre en compte lorsque l'on souhaite évaluer rigoureusement le degré de pollution d'un sol par les métaux lourds. La tâche est complexe et demande un investissement certain en temps, en moyens humains et financiers. Dès lors, il est légitime de se demander si une telle rigueur est impérative, et si dans certains cas il n'y a pas lieu de trouver des compromis entre lourdeur et qualité de la mesure. L'un des paramètres à propos duquel on peut discuter est le fait de s'intéresser à la surface. En effet la surface du sol est sa partie la plus directement accessible, sans avoir besoin de recourir aux équipements de prélèvement habituels (tarière, bêche, foreuse) ou de réaliser une excavation (pelle mécanique). On peut donc se poser la question de la pertinence d'une mesure de surface.

Le Tableau 1.12 nous donne un premier élément de réponse. Il est clair que dans la moitié gauche du tableau (cas du sol situé à proximité d'une usine métallurgique), une teneur en zinc supérieure à 1 % en surface ne justifie pas d'étude pédologique poussée pour conclure à une contamination grave. Cette observation est à mettre en relation avec la distinction entre site et sol pollué que nous avons mentionnée au § 1.1.3. La situation évoquée ici est bien sûr celle d'un *site* pollué, liée à un apport massif de métaux d'origine anthropique. Dans ce cas, la contamination étant patente, la mesure de surface permet de faire un (pré-)diagnostic valable, à condition néanmoins de s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un « accident » localisé spatialement (nodule, concrétion). À l'inverse, lorsque l'on a affaire à une pollution diffuse caractérisée par des concentrations surfaciques en métaux lourds élevées sans être trop anormales (sol peu pollué), des examens supplémentaires seront requis au-delà de la mesure de surface.

D'autre part, le degré d'investigation du sol (ou du site) dépend de l'usage que l'on souhaite en faire. S'il s'agit d'un sol agricole, on conçoit que la mesure de la pollution doive être la plus précise possible. La mesure de surface sera dans ce cas d'autant plus insuffisante que les plantes absorbent leurs substances nutritives bien au-delà de l'horizon de surface; de plus l'étude des métaux en fonction de la profondeur est une source d'information importante sur leur mobilité et sur leur biodisponibilité. En revanche, s'il s'agit d'évaluer grossièrement la contamination d'un site avant d'y construire un parking de supermarché, alors une mesure de surface peut suffire.

On pourrait rapprocher l'intérêt de la mesure de surface par rapport à une étude pédologique détaillée et l'intérêt de la mesure de la teneur totale par rapport à la mesure de spéciation, dont nous avons discuté au § 1.3.1. En effet, nous avons dit que la teneur totale donnait une information lacunaire sur la toxicité de l'élément étudié, mais qu'elle en était néanmoins un bon indicateur global. De plus, la mesure de la teneur totale est moins complexe, moins lourde à mettre en œuvre, plus rapide et meilleur marché que la mesure de spéciation : sur tous ces points le parallèle est

possible. De façon analogue on peut considérer que la mesure de surface est un bon compromis entre évaluation rigoureuse d'une contamination et souci d'efficacité.

Enfin, il faut souligner que la mesure de surface est la plus pertinente lorsqu'il s'agit de prévenir les risques liés à une exposition directe, que ce soit par ingestion ou inhalation de poussières du sol, ou par contact cutané. C'est par exemple le cas des terrains de sport et des aires de jeux pour les enfants.

Pour résumer, nous dirons que la mesure de surface est *a priori* mieux adaptée à l'étude des sites pollués plutôt que des sols pollués, et que dans ce cas elle fournit une information satisfaisante sur le degré de contamination par les métaux lourds. Il n'en demeure pas moins que la mesure de surface reste soumise aux problèmes de variabilité et d'échantillonnage que nous avons décrits au § 1.3.1, et doit les prendre en compte pour être représentative. Comme le spécifie la référence [44] : « *Pour caractériser un sol en tant que milieu d'exposition (constat et évaluation d'un impact), seule la tranche superficielle du sol (0–30 cm) est concernée à ce stade de l'étude. [...] on évaluera l'impact sur ce milieu non plus à partir d'une valeur ponctuelle, mais à partir d'une moyenne de valeurs représentant le milieu d'exposition* ».

La mesure sur site de la teneur en métaux lourds

Pourquoi la mesure sur site ? Afin d'accélérer les procédures de diagnostic de pollution des sols, afin d'en améliorer l'efficacité, d'en diminuer les coûts et la lourdeur, les professionnels de l'environnement encouragent le développement des systèmes de mesure sur site des polluants — quels qu'ils soient. Sont ainsi évoqués les « *besoins d'une exploration plus rapide et moins coûteuse* » [43], la nécessité de « *cibler la (ou les) zone polluée, le plus rapidement possible et à moindres frais* » [31], « *l'utilisation de matériel d'analyse portable directement sur le terrain [...] susceptible de réduire significativement les coûts et les délais des campagnes d'échantillonnage* » [44], le « *potentiel de réduire à la fois le temps et le coût d'analyse en fournissant des données analytiques sur site et en éliminant le besoin de prélèvement et de transport des échantillons* » [46], etc. Sans insister davantage sur les coûts et les délais des analyses de laboratoire, on peut tout de même citer quelques contraintes supplémentaires des mesures hors site qui motivent la recherche de solutions plus efficaces pour l'analyse des sols :

- Le prélèvement d'échantillons en profondeur ramène en surface des matériaux pollués qui sont des « *déchets dangereux ou toxiques* » et qui doivent être manipulés comme tels conformément aux normes existantes, et qui sont susceptibles de polluer eux-mêmes l'environnement, notamment lors du transport ;
- Les risques de contamination, ou au contraire de pertes de l'analyte — éléments volatils comme le mercure, adsorption sur les parois du contenant... —, sont présents à chaque étape du prélèvement, du transport et de la préparation de l'échantillon. Les outils et le matériel en contact avec le sol prélevé ne

doivent pas introduire d'éléments qui puissent perturber l'analyse, et doivent être soigneusement nettoyés entre chaque prélèvement. De même les conditions de stockage des échantillons, le temps de stockage et le choix des contenants doivent respecter des normes contraignantes pour assurer un dosage fiable.

- Les méthodes de mise en solution utilisées pour mesurer les teneurs totales en métaux lourds (cf. § 1.2.2) sont basées sur des réactifs très puissants et très concentrés dont la manipulation est délicate et fait l'objet de règles strictes de sécurité.

On l'a compris, la mesure sur site est un enjeu actuel capital dans la gestion des sites pollués. Dans ce domaine, une grande partie des dispositifs existants sont dédiés à la détection de polluants organiques, en particulier les hydrocarbures et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ils utilisent notamment des tests colorimétriques, immuno-enzymatiques, ou par chromatographie en phase gazeuse [31]. Et parmi ces systèmes, peu nombreux sont ceux qui s'appliquent directement à la phase solide du sol en comparaison des appareils utilisés pour mesurer les eaux souterraines ou le gaz du sol. Seuls les dispositifs d'émission de fluorescence induite permettent la mesure sur site des HAP dans les sols et les déchets. En ce qui concerne les métaux, quelques éléments sont accessibles dans l'eau par colorimétrie mais la mesure est peu précise, ou bien la mesure génère une émission de gaz toxiques — cas de l'arsenic [47]. Des techniques électro-chimiques sont également employées (*voltammétrie*) pour le contrôle des eaux, avec une limite de détection très basse (< ppb) [47] [16].

Récemment, des capteurs variés ont été intégrés à des *pénétromètres* — sondes coniques que l'on enfonce directement dans le sol jusqu'à plusieurs dizaines de mètres de profondeur — afin de mesurer *in situ* certains polluants, dont les métaux lourds [43]. Des capteurs de résistivité sont par exemple capables de détecter des composés inorganiques dissous qui provoquent une diminution de la résistivité du sol. Ces sondes ne fournissent toutefois que peu d'indications sur la nature précise du polluant. Les *pénétromètres* sont également bien adaptés aux systèmes optiques déportés par fibres. Les polluants organiques peuvent ainsi être détectés dans le sol par fluorescence induite par laser ou par spectroscopie Raman. La mesure des métaux lourds a fait l'objet de recherches spécifiques de l'armée américaine, qui a mis au point deux capteurs à l'intérieur d'un *pénétromètre*, l'un basé sur la spectrométrie de fluorescence X (XRF), l'autre sur la spectrométrie sur plasma induit par laser (LIBS), avec des limites de détection typiques de 100 ppm pour le plomb dans les deux cas [48].

Focus sur la fluorescence X. En réalité, seules les deux technologies que nous venons de citer ont le potentiel pour mesurer sur site la teneur en métaux lourds dans les sols. La spectrométrie sur plasma induit par laser étant l'objet de cette thèse, nous aurons l'occasion d'y revenir : concentrons-nous ici sur l'analyse par fluorescence X [49]. Son principe consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement X intense,

ce qui a pour effet d'ioniser les atomes en éjectant les électrons situés sur les couches proches du noyau. L'atome revient ensuite à un état stable par réorganisation de son nuage électronique. En particulier la place laissée par l'électron éjecté est comblée par un électron issu d'une couche plus externe. Cette transition est radiative et s'accompagne donc d'une émission d'un photon de fluorescence X, d'énergie égale à la différence d'énergie entre les niveaux de départ et d'arrivée de l'électron recombiné, et qui est la signature de l'atome émetteur. En mesurant l'intensité de la fluorescence à chaque énergie, on obtient un spectre de raies d'émission X qui dépend de la composition de l'échantillon. On peut alors déterminer la teneur totale en tous les éléments de l'échantillon ayant un numéro atomique supérieur à une certaine valeur, qui dépend de l'énergie d'excitation — ce phénomène est dû au fait que les atomes de Z faible ont un faible rendement de fluorescence ; il ne concerne pas les métaux lourds.

Des systèmes portables de fluorescence X sont disponibles dans le commerce, pour un prix avoisinant les 60000 Eur. Ils se présentent sous la forme d'un « pistolet » et ont une autonomie de quelques heures. Le rayonnement excitateur est généré par des mini-tubes à rayons X¹⁶ ; un détecteur monocanal permet de compter les photons de fluorescence. La mesure est faite en surface ou après un prélèvement manuel peu profond ; elle est rapide — de l'ordre de la minute —, multiélémentaire, non destructive et qui ne requiert qu'une préparation minimale de l'échantillon — compactage. La limite de détection varie de 3 à 750 ppm pour des échantillons de sols¹⁷. Elle dépend de l'élément considéré, du temps de mesure, de l'énergie d'excitation et des effets de matrice. Pour les métaux lourds dans une matrice sableuse, elle s'échelonne de 8 à 150 ppm pour une mesure de 2 minutes.

L'identification des métaux est immédiate à partir du spectre de fluorescence puisque les raies d'émission X sont bien référencées pour chaque élément. En revanche, la mesure quantitative est plus délicate. Elle repose soit sur le tracé d'une courbe d'étalonnage, mais cette procédure n'est pas envisageable sur site et de plus elle ne s'applique qu'à une seule matrice, soit sur des algorithmes qui calculent la composition de l'échantillon à partir du spectre. Ces algorithmes sont calibrés à partir d'un échantillon de composition proche de celle du sol à mesurer — c'est-à-dire composé qualitativement des mêmes éléments majeurs —, et sont ensuite censés tenir compte des effets de matrice en modélisant les interactions entre les différents atomes. Cependant la limite de validité de cette technique est mal définie (jusqu'à quel point peut-on parler de matrice « proche » ?) et de plus, le signal de fluorescence n'est pas seulement affecté par les effets de matrice. Il est également très perturbé par la présence d'eau dans l'échantillon (ce qui est pénalisant pour une analyse de sol) et par les variations de granulométrie. De fait, nous avons testé le système

¹⁶Dans un tube à rayons X des électrons émis dans le vide par un filament chauffé (cathode) sont accélérés par une différence de potentiel. En arrivant sur l'anticathode (cible) ils excitent les atomes, qui émettent les raies de fluorescence X caractéristiques de la cible. D'autre part le freinage des électrons dans la cible produit un rayonnement continu très intense appelé *Bremsstrahlung*.

¹⁷Données NITON sur le système XLt 792.

portable XLt 792 de NITON et nous avons pu constater par nous-mêmes au laboratoire que les mesures données par cet appareil sur des échantillons de sols étaient au mieux semi-quantitatives, c'est-à-dire entachées d'erreurs importantes sur la justesse et d'une grande variabilité des résultats, et ce d'autant plus que la concentration de l'élément considéré était faible — typiquement l'appareil fonctionnait de manière satisfaisante au-dessus de 1 %. Ces observations nous ont été confirmées par une personne de la société ANTEA, spécialisée dans la dépollution des sols, qui a testé le système sur site en conditions réelles et qui a relevé une variabilité très importante des mesures, les rendant inexploitable¹⁸.

Malgré les limitations de cette technique, au demeurant bien connues et admises, une norme AFNOR est en préparation depuis novembre 2005 (référence PR NF EN 15309) pour la détermination de la composition élémentaire des déchets et du sol par fluorescence X. Il faut croire que ce projet est essentiellement motivé par le fait que la spectrométrie par fluorescence X est actuellement la technologie la plus avancée au plan industriel pour la mesure sur site des métaux lourds dans les sols.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné des généralités sur les métaux lourds, leur utilisation dans le monde actuel, en quoi ils sont une source importante de nuisances sur le plan environnemental et sur le plan de la santé humaine. Nous avons également exposé la problématique de la pollution des sols, en particulier leur contamination par les métaux lourds, les réglementations associées et les moyens à la fois conceptuels et matériels dont nous disposons pour la gestion des sites et des sols pollués. Enfin, dans une discussion orientée vers l'évaluation de la contamination d'un site, nous avons montré en quoi consiste une mesure rigoureuse de la teneur en métaux lourds, c'est-à-dire prenant en compte les données pédologiques, évaluant les sources de variabilité et nécessitant un échantillonnage optimisé. Nous avons discuté de la pertinence de cette approche et nous avons dégagé deux facteurs susceptibles de simplifier considérablement le processus de diagnostic d'un site pollué : la mesure *de surface* et la mesure *sur site*.

Aujourd'hui les techniques de mesure sur site n'atteignent certes pas les performances analytiques des méthodes de laboratoire, mais beaucoup sont encore en phase de développement et restent prometteuses. En l'état actuel des choses, le gain en termes de rendement des systèmes sur site est bien établi ; il faut maintenant poursuivre les recherches afin de fiabiliser les techniques existantes et d'en faire émerger de nouvelles. Cela est d'autant plus nécessaire que la demande de qualité

¹⁸Le système testé était le système à tube à rayons X. La version précédente de l'appareil comportait une source radioactive beaucoup plus puissante qui permettait d'atteindre de bien meilleures performances (répétabilité relative inférieure à 5 % pour une quinzaine de métaux au-delà de 20 ppm), mais au prix de contraintes énormes de radioprotection.

des sols ne cesse de croître : à l'échelle nationale aussi bien qu'internationale les exigences en matière d'environnement sont chaque année plus strictes. Il est donc impératif de disposer d'outils de contrôle rapide des sites pollués et d'aide à la décision environnementale. À ce titre la technique de spectroscopie sur plasma induit par laser présente des potentialités très intéressantes, que nous allons explorer dans la suite de ce travail.

Chapitre 2

La spectroscopie sur plasma induit par laser

Les techniques de chimie analytique du solide basées sur l'ablation laser se sont largement développées depuis plus de 20 ans, car celle-ci permet une analyse *directe* de l'échantillon qui évite la phase longue et coûteuse de mise en solution que nous avons évoquée au § 1.2.2. D'autre part l'ablation laser évite les risques de contamination de l'échantillon et requiert une masse moins élevée de matériau que si l'on passe par une mise en solution. Le principe de ces techniques consiste à analyser la matière ablatée, soit en la transportant vers une torche à plasma (ICP) dans laquelle l'aérosol est atomisé avant d'être analysé par spectrométrie de masse ou spectrométrie optique, soit directement à partir du rayonnement lumineux qu'elle émet : c'est la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS). On conçoit que cette dernière est beaucoup plus simple à mettre en œuvre que les deux premières d'un point de vue expérimental, car elle nécessite moins de matériel et d'équipements lourds. En contrepartie, ses performances analytiques ne sont pas comparables, en particulier sa limite de détection est beaucoup plus haute. Il n'en demeure pas moins que les avantages potentiels de la LIBS que l'on peut d'ores et déjà entrevoir, notamment sa compacité et la rapidité de la mesure, en font un outil des plus intéressants pour effectuer des analyses sur site variées, particulièrement pour la mesure des métaux lourds dans les sols.

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique des différents aspects de la spectroscopie sur plasma induit par laser. L'objectif est de dégager une sorte de « guide pratique » pour l'expérimentateur qui souhaite monter une expérience de LIBS. Après quelques généralités sur la technique, nous examinerons donc l'influence des nombreux paramètres expérimentaux sur l'interaction laser-matière et sur l'émission du plasma. Puis nous passerons en revue un certain nombre d'applications environnementales de la LIBS.

2.1 Généralités

2.1.1 Bref historique

La spectroscopie sur plasma induit par laser dans sa forme la plus primitive est apparue très tôt après la mise au point du laser, au tout début des années 60 [1] [2]. Dès les années 1962–1964, des chercheurs ont utilisé le laser comme source énergétique d’excitation des éléments d’un échantillon solide (en surface) ou gazeux. Quelques années plus tard, les sociétés Zeiss (Allemagne) et Jarrell-Ash (États-Unis) fabriquent le premier instrument à vocation analytique basé sur l’ablation laser. Il est d’ailleurs remarquable que dans cette première version d’un dispositif LIBS, le laser ne servait qu’à pulvériser l’échantillon, l’aérosol créé étant par la suite réexcité par une décharge électrique. Cependant, cette nouvelle technique ne pouvait rivaliser, en termes de précision, avec les techniques analytiques d’alors, et la LIBS est restée un champ de recherches peu exploré pendant une quinzaine d’années. Au début des années 80, avec l’apparition de lasers de plus en plus puissants et délivrant des impulsions de plus en plus courtes, et entraînée par des chercheurs du laboratoire de Los Alamos (LANL, États-Unis) [3] [4] [5], la LIBS a connu un regain d’intérêt en raison de la quantité d’applications potentielles qu’elle représentait.

Très rapidement, la possibilité de mettre en œuvre des systèmes d’analyse portables a été étudiée dans le cadre de l’identification et de la mesure quantitative d’éléments chimiques dans divers types d’échantillons et de matrices. On peut citer le Mobile Beryllium Monitor (1988), le premier système LIBS mobile, toujours du groupe de Los Alamos, permettant de détecter le béryllium dans l’environnement. A la fin des années 90 et au début des années 2000, dans le cadre d’applications centrées sur la sécurité du territoire et sur la défense, le gouvernement américain s’est mis à financer considérablement les recherches sur la LIBS afin de développer des appareils portables permettant de reconnaître des mines, des explosifs, des bactéries... De plus en plus de systèmes commerciaux ont alors vu le jour. L’affaire de l’anthrax à l’automne 2001 a par exemple permis à l’Army Research Laboratory associé à l’entreprise Ocean Optics (États-Unis) d’apporter une solution basée sur la LIBS pour l’identification et la différenciation de matériels biologiques (spores, bactéries...).

2.1.2 Principe

LIBS (ou *LIPS*) est l’acronyme anglais pour *laser-induced breakdown* (ou *plasma spectroscopy*, c’est-à-dire spectroscopie sur plasma induit par laser. Son principe consiste à focaliser une impulsion lumineuse énergétique sur un échantillon. Cette impulsion peut avoir une durée très variable, du domaine femtoseconde jusqu’à la microseconde, et une énergie inférieure au microjoule [6] jusqu’à plusieurs centaines

de millijoules. Si la densité surfacique d'énergie (*fluence*) dépasse le seuil d'ablation du matériau, celui-ci est vaporisé localement au niveau du point focal, formant ainsi au voisinage de la surface de l'échantillon un micro-plasma dont la température peut atteindre plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines de milliers de degrés. Dans ces conditions, toutes les espèces du plasma — électrons, ions, atomes et molécules — sont excitées en permanence par collision et également de manière radiative ; elles se dés excitent ensuite en émettant de la lumière. Un dispositif optique généralement fibré collecte cette lumière et la transmet à un spectromètre. Un montage expérimental classique est représenté sur la Fig. 2.1. Deux types de rayonnement se superposent dans un spectre LIBS :

- Un rayonnement *continu* provenant des électrons libres du plasma qui, lorsqu'ils passent au voisinage d'un ion, perdent une partie de leur énergie cinétique sous forme d'un photon sans toutefois se recombiner (*free-free transition*). La longueur d'onde de ces photons ne correspond donc pas à une différence d'énergie entre deux niveaux quantiques. Ce phénomène est appelé *Bremsstrahlung*, littéralement « rayonnement de freinage » en allemand. Il est très intense dans les premiers instants qui suivent la formation du plasma, lorsque la densité d'électrons libres est importante, puis il décroît rapidement.
- Un rayonnement *discret* de durée de vie beaucoup plus longue correspondant aux raies d'émissions caractéristiques des atomes, dont la longueur d'onde est quantifiée, et à certaines bandes moléculaires.

C'est ce spectre de raies qui est particulièrement intéressant car il permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition élémentaire du plasma, donc de l'échantillon. Cependant, il est initialement masqué par le continuum intense dû au *Bremsstrahlung*. L'enregistrement du spectre doit donc être décalé dans le temps par rapport à l'impact de l'impulsion sur l'échantillon, de sorte que le rapport signal sur fond permette d'observer les raies dans de bonnes conditions. Par ailleurs, le plasma ayant une durée de vie limitée — typiquement de 100 ns à 50 μ s —, on ne peut pas non plus trop décaler la détection sous peine de perdre complètement le signal. Il y a donc un compromis à trouver à la fois sur le *décalage* de

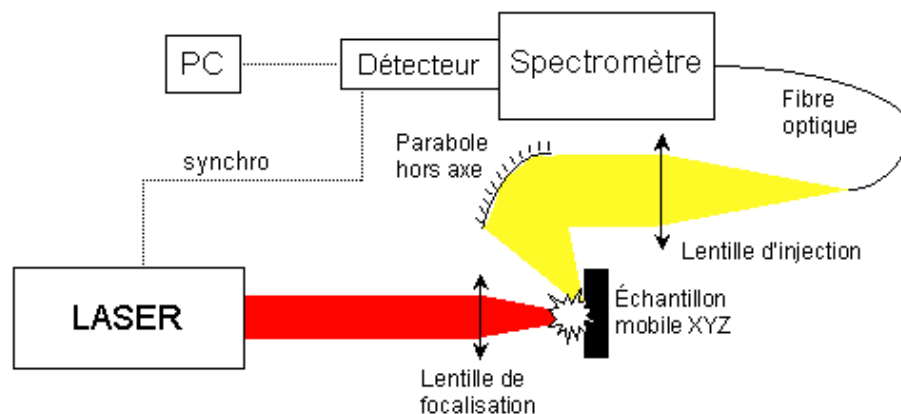


FIG. 2.1 – Montage de LIBS standard.

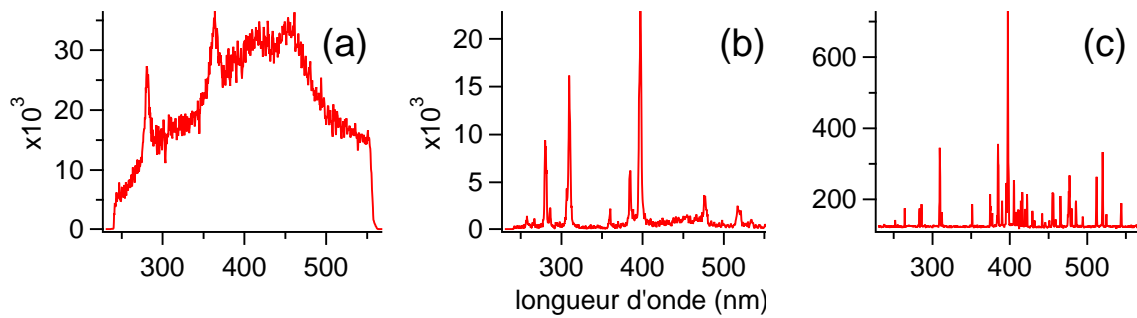


FIG. 2.2 – Spectres LIBS obtenus à t_0 (a), $t_0 + 100$ ns (b) et $t_0 + 670$ ns (c) sur un échantillon d'aluminium. 1 tir, temps d'intégration 10 ns.

la détection, ajusté à l'aide d'un signal de déclenchement entre le laser et le spectromètre, et sur son *temps d'intégration* pendant lequel le détecteur accumule le signal. C'est ce qu'illustre la Fig. 2.2 dans le cas d'un échantillon d'aluminium. Pour un temps d'intégration donné (10 ns), les spectres obtenus à trois délais après l'arrivée de l'impulsion sur l'échantillon sont représentés : 0 ns, 100 ns et 670 ns. Si l'on compare les deux premiers, on constate la décroissance rapide du Bremsstrahlung et l'émergence des raies atomiques, en même temps qu'une légère diminution de l'intensité. Les spectres (b) et (c) montrent qu'après un délai suffisamment important, le signal est pratiquement sur fond noir – au niveau de bruit de la caméra près, qui s'élève à environ 125 coups —, en revanche l'intensité du spectre est divisée par 30 entre 100 et 670 ns.

Les temps caractéristiques de décroissance du Bremsstrahlung et des raies atomiques dépendent essentiellement de la fluence laser à laquelle est soumis l'échantillon — nous y reviendrons en détail au Chap. 3. Plus celle-ci est importante, plus la durée de vie du plasma est grande et plus l'émission lumineuse est longue. Ainsi, le détecteur associé au spectromètre doit avoir une dynamique temporelle compatible avec ces temps caractéristiques. Dans la grande majorité des cas aujourd'hui, il s'agit d'une caméra CCD munie d'un étage intensificateur (CCD intensifiée ou ICCD) déclenchable sur des échelles de temps nanosecondes, qu'il s'agisse du délai de la détection ou du temps d'intégration. Mais on peut également utiliser une CCD standard travaillant plutôt à l'échelle de la microseconde, ou encore un photomultiplicateur. Les avantages et les inconvénients de ces différentes solutions seront développés au § 2.2.3.

2.1.3 Atouts de la LIBS

La LIBS en tant que technique de spectrométrie atomique a plusieurs spécificités qui la rendent particulièrement intéressante pour un grand nombre d'applications, et ce dans des domaines variés [7] :

- *Rapidité* : le signal utile, on l'a dit, dure au maximum quelques dizaines de microsecondes. C'est l'électronique de lecture du capteur qui limite généralement la rapidité, en particulier lorsque l'on travaille avec des matrices CCD. En pratique on accumule plusieurs tirs laser afin d'améliorer le rapport signal à bruit, auquel cas ce peut être le taux de répétition du laser qui limite la cadence.
- *Polyvalence* : la LIBS s'applique à tout type d'échantillon, solide, liquide ou gazeux. Les conditions expérimentales ne sont bien sûr pas identiques, mais le principe est le même.
- *Analyse directe* : la LIBS ne requiert pas ou peu de préparation de l'échantillon. Dans le cas des solides, il faut surtout s'assurer de la planéité et de l'uniformité du matériau analysé.
- *Multiélémentaire* : ce paramètre dépend uniquement du spectromètre et du détecteur qui lui est associé. Plus la bande spectrale observée sera large, plus on pourra identifier un grand nombre d'espèces.
- *Résolution spatiale* : étant donné que l'on focalise l'impulsion, on peut atteindre une résolution spatiale au niveau du micromètre voire moins, et ce dans les trois dimensions. Le mode spatial du laser, sa longueur d'onde, la durée d'impulsion et l'optique de focalisation sont les principaux paramètres qui déterminent la résolution.
- *Analyse quasi-non destructive* : un tir laser vaporise quelques μm^3 jusqu'à $10^5 \mu\text{m}^3$ (soit 10^{-4}mm^3). Le volume ablaté est donc extrêmement faible. Il dépend surtout de la fluence sur l'échantillon et de la longueur d'onde du laser.
- *Analyse à distance* : en jouant sur l'optique de focalisation, il est possible d'analyser des matériaux jusqu'à des distances de plusieurs dizaines de mètres. La collecte du signal se fait alors au moyen d'un télescope visant l'impact du laser.
- *Compacité* : un système d'analyse par LIBS associe basiquement un laser et un spectromètre. Chacun de ces deux éléments existe aujourd'hui sous forme très compacte, permettant ainsi de mettre au point des systèmes portables et d'envisager des mesures *in situ*.
- (Relativement) *bon marché* : les moyens actuels d'analyse élémentaire sont pour la plupart des équipements de laboratoire très coûteux (ICP-AES ou ICP-MS par exemple). La LIBS est potentiellement concurrentielle de ce point de vue.

Les avantages de la LIBS sont donc variés ; selon l'application envisagée ce ne seront pas les mêmes atouts qui seront mis en avant. Néanmoins pour être tout à fait honnêtes, il nous faut citer dès maintenant les deux inconvénients principaux de la LIBS, qui font que malgré la liste que nous venons de dresser, elle est encore peu pratiquée dans le domaine de l'analyse élémentaire par rapport aux techniques classiques :

- Une limite de détection haute : du ppm à quelques centaines de ppm en fonction des conditions expérimentales et de l'élément considéré ;

- La reproductibilité des mesures : plusieurs facteurs induisent des fluctuations de signal qu'il est difficile de compenser. Il s'agit notamment des variations d'énergie du laser, de l'homogénéité de l'échantillon et surtout de la sensibilité du signal aux effets de matrice.

La recherche en LIBS est très active sur la compréhension de ces effets et sur les solutions pour les corriger [8] [9] [10] [11]. De manière générale, la littérature sur la LIBS est aujourd'hui extrêmement abondante tant sur le plan fondamental que sur le plan de ses applications : en 2004, on ne dénombrait pas moins de 1500 articles parus les 5 années précédentes [2]. Dans la suite de ce chapitre nous nous focaliserons sur les aspects expérimentaux de la spectroscopie sur plasma induit par laser ainsi que sur ses applications dans le secteur de l'environnement. Les mécanismes plus fondamentaux de l'ablation, de la formation et de l'émission du plasma seront abordés au Chap. 3.

2.2 Influence des paramètres expérimentaux

Plaçons-nous du point de vue pragmatique de l'expérimentateur, qui a la possibilité de jouer sur de nombreux degrés de liberté afin d'optimiser un paramètre, d'améliorer la qualité du signal ou de mieux comprendre une interaction. Dans l'ordre chronologique de l'expérience, on pourra ainsi faire varier les paramètres du laser, de l'optique de focalisation, de l'échantillon, du milieu ambiant, du dispositif de collecte de l'émission lumineuse, du spectromètre et enfin du détecteur. Dans cette section nous passons en revue, en nous appuyant sur la littérature existante, l'effet de ces différents paramètres¹.

2.2.1 Laser

Le laser est évidemment l'outil de base de la LIBS. Son profil temporel, spectral, énergétique et spatial conditionne l'ablation de l'échantillon et la formation du plasma. La stabilité des paramètres du faisceau a des conséquences directes sur la reproductibilité du plasma et sur l'analyse qui s'ensuit. Il est donc très important de caractériser précisément l'influence des paramètres du laser et de minimiser leurs fluctuations. Excepté dans le paragraphe suivant, et sauf indication explicite, dans toute la section 2.2 nous considérerons par défaut le cas de la LIBS en régime nanoseconde.

¹Nous mentionnerons régulièrement la densité et la température des électrons libres pour caractériser le plasma. Ces deux grandeurs sont généralement déterminées dans le cadre de l'équilibre thermodynamique local, une hypothèse permettant de modéliser l'émission du plasma sur laquelle nous reviendrons au Chap. 3.

Durée d'impulsion

La durée d'impulsion τ est un paramètre clef de l'interaction laser–cible. Les mécanismes fondamentaux de l'ablation sont en effet très différents selon que l'impulsion a une durée très courte (femtoseconde) ou très longue (nanoseconde) par rapport au temps caractéristique de transfert d'énergie des électrons vers le réseau, ou comparable à ce dernier (régime picoseconde). Ce temps caractéristique détermine la frontière entre les phénomènes thermiques — fusion puis vaporisation — et non thermiques — ionisation rapide du matériau — intervenant dans le processus d'ablation laser. La comparaison des mécanismes de l'interaction laser–matière en régime nanoseconde et femtoseconde sera développée en détail au § 3.1. Les différences sont somme toute minimales — tous les paramètres de l'expérience autres que la durée d'impulsion étant constants. Résumons-les brièvement :

- L'efficacité d'ablation est meilleure en régime femtoseconde [12] [13] [14], bien qu'en dessous de $\tau = 10$ ps le seuil d'ablation s'écarte sensiblement de la loi proportionnelle à $\sqrt{\tau}$ [15] pour devenir pratiquement indépendante de la durée d'impulsion [16]. La masse ablatée passe par un minimum en régime picoseconde : au-delà de $\tau = 10$ ps elle augmente avec la durée d'impulsion en raison de l'ablation de la cible par contact thermique avec le plasma chaud [17].
- En régime femtoseconde le transfert d'énergie du laser se fait par les électrons dans le volume d'interaction, et non pas thermiquement (par les phonons) sur une large zone comme en régime nanoseconde. Ceci implique que la résolution spatiale en régime ultracourt, dans les trois directions de l'espace, dépend plus fortement des caractéristiques du faisceau. L'ablation est donc plus facilement contrôlable et permet d'obtenir des taux d'ablation plus bas — jusqu'à quelques nanomètres par impulsion [18] voire quelques fractions de nanomètre [19]. Près du seuil d'ablation les cratères obtenus sont plus nets et plus reproductibles [20] [21] [22] [23], et l'on n'observe pas de projections de matière liquide en périphérie du cratère comme c'est le cas en régime nanoseconde [24] [25].
- La distribution de taille des particules du plasma est comparable aussi bien à haute qu'à basse fluence [26], quoique en régime nanoseconde on dénombre plus de grosses particules. Leur stœchiométrie est meilleure en régime ultracourt, mais elle se détériore lorsque la fluence augmente ; elle devient alors semblable à celle du régime nanoseconde [27].
- Le chauffage du plasma par Bremsstrahlung inverse — cf. § 3.1.1 — en régime nanoseconde implique une température et une densité d'électrons globalement plus élevées ainsi qu'un refroidissement du plasma plus lent [28] [29]. Dans les premiers instants néanmoins, la densité d'électrons est plus importante en régime femtoseconde car l'ionisation est le phénomène prédominant.
- Le plasma formé après absorption d'une impulsion ultracourte est initialement confiné dans le volume d'interaction. Son expansion est plus directive qu'en régime nanoseconde [30].

- En régime nanoseconde le continuum dû au Bremsstrahlung est plus intense et la durée d'émission des raies atomiques est plus longue qu'en régime ultracourt, car le plasma est plus chaud, plus dense, et se refroidit plus lentement.

Dans le même ordre d'idée, Margetic et al. [31] montrent que le signal LIBS obtenu sur du cuivre en régime femtoseconde est initialement plus intense et qu'il décroît continûment avec le temps, alors qu'en régime nanoseconde il passe par un maximum quelques centaines de nanosecondes après l'impact de l'impulsion. Par ailleurs, le signal des ions Cu^+ est plus important en régime nanoseconde par rapport à celui du cuivre neutre, et il dure plus longtemps. Ceci est dû au fait que le plasma nanoseconde est plus chaud, son degré d'ionisation est donc plus élevé — initialement supérieur à 90 % selon les auteurs. Les courbes d'étalonnage du rapport Zn/Cu dans des alliages cuivre–zinc montrent une linéarité comparable entre les deux régimes. En régime nanoseconde toutefois, la dispersion des mesures du rapport Zn/Cu est deux fois plus grande qu'en régime ultracourt. Rieger et al. [6] montrent que l'émission du plasma (intégrée spatialement et temporellement) au-delà d'une énergie de $3 \mu\text{J}$ est similaire avec des impulsions de 10 ns et de 50 ps. En-dessous de ce seuil, à fluence égale la durée de vie du plasma est beaucoup plus courte en régime nanoseconde, car l'efficacité d'ablation est plus faible donc le plasma est moins énergétique.

Du point de vue quantitatif, Le Drogoff et al. [32] ont montré que les performances analytiques de la LIBS étaient comparables en régime nanoseconde et femtoseconde, avec des limites de détection et des répétabilités semblables dans les deux cas, et ce pour plusieurs éléments. Stavropoulos et al. [33] ont mesuré la température et la densité d'électrons au cours du temps d'un plasma créé par une impulsion de 5 ns ou 35 ps ($60 \text{ J}/\text{cm}^2$). Elles sont environ 30 % plus élevées en régime nanoseconde. Les limites de détection obtenues sont également légèrement plus basses.

Signalons pour terminer ce paragraphe que certains auteurs ont expérimenté des durées d'impulsions plus longues ou encore des combinaisons d'impulsions :

- Yamamoto et al. [34] ont utilisé des impulsions de 150 ns et montré qu'une analyse quantitative était possible mais de moins bonne qualité qu'avec un laser Nd :YAG standard, car le fractionnement (cf. § 3.1.2) est plus important et les limites de détection sont nettement plus élevées.
- Des expériences de micro-usinage de diélectriques en régime femtoseconde ont montré le gain obtenu sur la qualité des structures créées en préparant la cible par une première impulsion entraînant la formation d'un plasma électrons–trous, puis en envoyant deux ou trois impulsions supplémentaires à des intervalles de l'ordre du temps de relaxation des électrons [35]. Des cratères plus profonds ont également été mesurés lors d'une expérience analogue sur des métaux [36].
- Sur des cibles métalliques une augmentation du signal de plus de deux ordres de grandeur a été constatée en utilisant un train de 7 impulsions nanosecondes séparées de $25 \mu\text{s}$, ainsi qu'une amélioration notable de la répétabilité [37].

Longueur d'onde

La longueur d'onde de l'impulsion détermine la profondeur de pénétration optique du laser, qu'il faut comparer à la profondeur de diffusion thermique. Ainsi dans le cas du silicium, cette dernière est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$ pour une impulsion de quelques nanosecondes, alors que la profondeur de pénétration optique vaut environ $10\ \text{nm}$ à $\lambda = 266\ \text{nm}$, quelques $100\ \text{nm}$ à $\lambda = 532\ \text{nm}$ et $200\ \mu\text{m}$ à $\lambda = 1064\ \text{nm}$. Par conséquent, dans l'UV-visible l'énergie du laser est dissipée dans le matériau par conduction thermique *à partir de la surface*. Dans l'infrarouge au contraire, la cible est initialement chauffée *en volume*. Dans tous les cas cependant, si la fluence est suffisante l'impulsion va être absorbée à son tour par Bremsstrahlung inverse — cf. § 3.1.1. Ce processus est moins important aux courtes longueurs d'onde car sa section efficace varie comme λ^2 (resp. λ^3) lorsque l'électron se situe au voisinage d'un atome neutre (resp. d'un ion) [38]. Enfin, la densité critique d'électrons au-delà de laquelle l'impulsion est réfléchiée par le plasma — cf. § 3.1.1 — est proportionnelle à $1/\lambda^2$, donc l'écrantage de la cible par le plasma est moins pénalisant dans l'UV.

Ainsi les impulsions (nanoseconde) ultraviolettes pénètrent mieux jusqu'à la cible que dans l'infrarouge et pénètrent dans un volume moins grand, d'où une densité d'énergie dans le matériau beaucoup plus élevée à fluence équivalente². Les courtes longueurs d'onde ont donc une meilleure efficacité d'ablation [13] [40], ce dont on peut tirer un avantage pratique immédiat : cela permet de travailler à faible fluence et d'améliorer la reproductibilité de l'ablation — v. paragraphe suivant. D'autre part, l'interaction laser-plasma dans l'UV chauffe moins ce dernier. Notons cependant que la différence est minime puisque l'écart de température reporté dans la réf. [41] entre la quatrième harmonique et la fréquence fondamentale d'un laser Nd :YAG n'atteint pas un facteur 2 — à fluence constante. La dépendance de la densité d'électrons avec la longueur d'onde est du même ordre de grandeur, bien que dans les premiers instants celle-ci soit probablement plus élevée dans l'UV puisque les photons ont une plus grande énergie et favorisent donc la photoionisation de la cible pendant l'ablation. Néanmoins, le plasma étant par la suite plus chaud dans l'infrarouge, le taux d'ionisation y est plus élevé et la densité d'électrons également. Les auteurs observent par ailleurs que la vitesse d'expansion du plasma augmente avec λ , ce qui entraîne une plume de volume plus grand qui compense les variations de densité d'électrons entre les différentes longueurs d'onde.

D'un point de vue analytique, Ho et al. [42] montrent que le signal du sodium dans les liquides obtenu avec une impulsion à $193\ \text{nm}$ est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui obtenu avec une impulsion à $532\ \text{nm}$ à fluence égale. Dans le même temps, le continuum dû au Bremsstrahlung est moins intense, ce qui entraîne un gain important en termes de rapport signal sur fond. Ceci est cohérent avec le fait que le chauffage du plasma soit moins important dans l'UV. Concernant

²Qui explique par exemple que Yoo et al. [39] déterminent un seuil (en fluence) d'apparition de l'explosion de phase à $532\ \text{nm}$, au-delà duquel l'ablation est beaucoup plus efficace (plus d'un ordre de grandeur au-dessus du seuil à $266\ \text{nm}$).

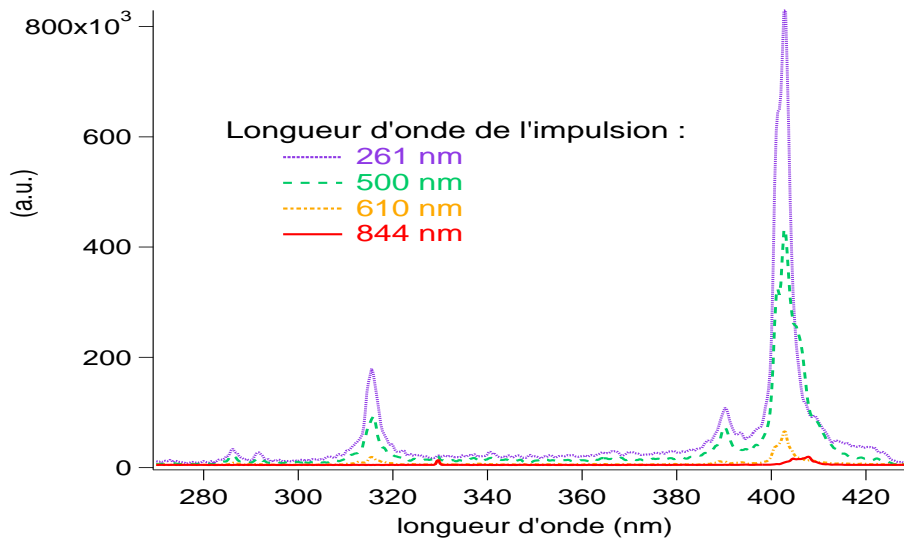


FIG. 2.3 – Ablation femtoseconde de l'aluminium par des impulsions de différentes longueurs d'onde et de même énergie. Paramètres de la détection : délai 3 ns, temps d'intégration 100 ns, moyenne sur 50 tirs.

la composition du plasma, Russo et al. [40] mettent en évidence un fractionnement (cf. § 3.1.2) moins important dans l'UV lointain (193 nm et 213 nm) par rapport à une impulsion à 266 nm, en soulignant toutefois qu'en ajustant la fluence le fractionnement peut être minimisé à chaque longueur d'onde. Il est néanmoins acquis que les effets thermiques étant moins importants en ablation UV qu'en ablation IR, le fractionnement l'est également [43]. Finalement, il est intéressant de remarquer que sur bien des aspects — efficacité d'ablation, fractionnement, limitation des phénomènes thermiques — réduire la longueur d'onde de l'impulsion nanoseconde produit les mêmes effets que réduire sa durée de 5 ou 6 ordres de grandeur, et ce à un coût très largement inférieur.

En régime femtoseconde, Gamaly et al. [16] montrent à la fois théoriquement et expérimentalement que le seuil d'ablation des métaux et des diélectriques est proportionnel à la longueur d'onde. Les résultats de Jia et al. [44] sur les seuils d'ablation femtoseconde à 800 et 400 nm vont également dans ce sens. À partir du même dispositif expérimental — laser femtoseconde amplifié à 800 nm et convertisseur de fréquence associé³ — nous avons effectué une comparaison des spectres obtenus à 4 longueurs d'onde entre 261 et 844 nm en focalisant une impulsion de $25 \mu\text{J}$ ($\pm 10\%$) et de durée ≈ 100 fs sur un échantillon d'aluminium. Le délai de l'acquisition des spectres est fixé à 3 ns pour un temps d'intégration du détecteur de 100 ns. Les spectres sont représentés sur la Fig. 2.3 ; ils sont moyennés sur 50 tirs

³Il s'agit d'un amplificateur paramétrique femtoseconde (*TOPAS*, Light Conversion) utilisant une fraction de l'énergie du faisceau pompe à 800 nm pour générer un continuum de lumière blanche dans une lame de saphir. La partie du spectre qui nous intéresse est alors amplifiée et/ou combinée au faisceau pompe et/ou doublée en fréquence dans trois cristaux non linéaires. Ce système peut ainsi délivrer un faisceau femtoseconde accordable entre 250 nm et $2.6 \mu\text{m}$.

laser. Comme on le voit, le signal est beaucoup plus important dans l'UV et il décroît continûment à mesure que l'on va vers l'infrarouge. Ce résultat n'est pas totalement quantitatif dans la mesure où la conversion de fréquence impose un réalignement systématique du faisceau qui ne garantit pas exactement les mêmes conditions de focalisation, donc de fluence sur la cible, d'une longueur d'onde à l'autre. Néanmoins ces variations de fluence n'expliquent pas l'effet drastique que nous observons sur l'intensité du spectre. Nous avons donc vérifié que l'ablation femtoseconde est plus efficace dans l'UV en termes de signal LIBS.

Enfin, notons que dans le cas d'échantillons plus complexes, par exemple des solides organiques, l'efficacité d'ablation en fonction de la longueur d'onde peut être largement influencée par les propriétés d'absorption linéaire de la cible, et ce quelle que soit la durée d'impulsion [45].

Énergie par impulsion – fluence

L'énergie totale de l'impulsion laser n'est pas une information pertinente dans la mesure où le faisceau est focalisé. À condition de focaliser suffisamment fort, on peut avoir un signal LIBS avec des impulsions d'énergie aussi basse que 10 nJ [6]. Il faut donc prendre en compte la surface du spot irradié, ce qui revient à parler en termes de *densité surfacique* d'énergie (fluence) ou de puissance (irradiance). Cependant, nous avons vu au paragraphe précédent qu'en régime ultracourt, le seuil d'ablation dépendait faiblement de la durée d'impulsion. La fluence est donc une grandeur plus significative que l'irradiance, c'est la raison pour laquelle elle est unanimement employée dans la communauté de l'ablation. En revanche, énergie de l'impulsion, fluence ou irradiance sont indifféremment employées dans la littérature sur la LIBS, au prix parfois d'imprécisions sur les conditions réelles de l'expérience. Rappelons que le seuil d'ablation des métaux est de l'ordre de 0.1 à 1 J/cm² ; il est plus élevé pour les diélectriques et les semi-conducteurs, plus difficiles à ioniser.

Dans le processus d'ablation la fluence est un paramètre indissociable de la durée d'impulsion, dont le rôle sera discuté au Chap. 3 dans le cadre de la comparaison des régimes nanoseconde et femtoseconde. Récapitulons ici les principaux éléments sur l'effet de la fluence :

- Lorsque la fluence augmente, l'impulsion est en grande partie soit réfléchiée par la surface de la cible (en régime femtoseconde), soit absorbée par le plasma en expansion par Bremsstrahlung inverse (en régime nanoseconde). Dans ce cas le plasma est plus chaud, plus dense, plus lumineux et son degré d'ionisation augmente. Sa durée de vie est également plus longue [6]. L'émission des raies est plus intense, mais le Bremsstrahlung également, ce qui n'entraîne pas de gain sur le rapport signal sur fond [4].
- Aux fluences très supérieures au seuil d'ablation, celle-ci est dominée par les effets thermiques, qui n'ont pas la même origine selon que l'on travaille en régime nanoseconde ou en régime ultracourt, mais qui pénalisent sa repro-

ductibilité. Castle et al. [46] illustrent cela en montrant que l'écart-type de l'intensité des raies d'émission, calculé à partir de 100 tirs laser sur une cible en translation, augmente avec la fluence.

- La distribution de taille des particules s'élargit lorsque la fluence augmente en raison de la fragmentation de la cible et/ou de l'explosion de phase (cf. § 3.1.1) qui projettent dans le plasma de grosses particules liquides ou solides.
- Travailler près du seuil d'ablation limite les effets thermiques et améliore donc la stœchiométrie des particules⁴.

À cela nous pouvons rajouter quelques commentaires supplémentaires :

- Nolte et al. [47] montrent que la profondeur ablatée par tir varie comme le logarithme de la fluence et dépend des propriétés thermiques de la cible . Les auteurs mettent en évidence l'existence de deux régimes : à basse fluence la profondeur d'ablation est déterminée par la profondeur de pénétration optique $l_{abs} = 1/\alpha$, au-delà de 0.5 J/cm^2 elle dépend de la profondeur de pénétration thermique $l_{th} = \sqrt{D\tau_a}$ avec D la diffusivité thermique de la cible et τ_a le temps caractéristique de l'ablation, qui ne dépend pas de la durée d'impulsion en-dessous de 5 ps. En régime nanoseconde Yoo et al. [39] tracent la profondeur d'ablation en fonction de la fluence et trouvent également une dépendance logarithmique sur deux domaines de fluence délimités par un certain seuil. Ce seuil est attribué à l'apparition de l'explosion de phase. Au-delà, la profondeur d'ablation augmente beaucoup plus rapidement avec la fluence.
- Carranza et al. [48] créent un plasma dans l'air et montrent que le coefficient d'absorption du plasma sature au-delà d'une certaine fluence pour laquelle la matière est presque complètement ionisée dans le volume d'interaction. Passé ce seuil, l'énergie du laser n'est plus consommée pour augmenter la température et la densité d'électrons du plasma, mais contribue plutôt à augmenter son volume, ce qui explique que le plasma ait une épaisseur optique constante.
- En régime femtoseconde Eland et al. [49] trouvent une dépendance linéaire de la température électronique avec la fluence, puis au-delà de $< 0.1 \text{ J/cm}^2$ la courbe s'infléchit. Les auteurs mettent également en évidence une corrélation linéaire entre le signal LIBS et la masse ablatée, qui augmentent tous deux avec la fluence. Lenzner et al. [50] montrent une relation linéaire entre le *volume* ablaté et la fluence (1 à 18 J/cm^2) pour des impulsions de 5 à 220 fs , qui permet d'extrapoler facilement le seuil d'ablation.
- En ce qui concerne le signal LIBS proprement dit et l'analyse quantitative, Wisbrun et al. [51] notent une augmentation monotone de l'intensité des raies avec la fluence, et montrent que le rapport signal sur bruit sature rapidement. Jensen et al. [52] soulignent le fait qu'en diminuant la fluence, d'une part on diminue le rapport de l'intensité des raies ioniques sur celle des raies neutres, d'autre part on privilégie l'émission des raies ayant la plus faible énergie d'exci-

⁴Certains auteurs [39] prévoient cependant une meilleure stœchiométrie des particules ablatées par explosion de phase, donc à haute fluence. Le fractionnement étant dû aux différences entre les propriétés thermiques des constituants de la cible, chauffer intensément et très rapidement le matériau jusqu'à l'explosion de phase permettrait d'effacer ces différences.

tation — c'est-à-dire l'énergie du niveau supérieur de la raie. Ces observations sont cohérentes avec le fait que le plasma soit plus chaud lorsque la fluence est plus grande. Margetic et al. [53] trouvent que la répétabilité du signal LIBS en régime femtoseconde est bien moins bonne à 6 J/cm^2 qu'à une fluence trois fois plus élevée. Enfin Rieger et al. [54] obtiennent des limites de détection systématiquement plus basses (jusqu'à 30 %) en doublant la fluence sur la cible.

Finalement, augmenter la fluence apparaît avantageux en termes de masse ablatée et donc de signal utile. Néanmoins, d'un point de vue analytique, l'ablation à haute fluence fait intervenir des phénomènes incontrôlés comme l'explosion de phase ou la fragmentation qui peuvent dégrader l'analyse. Enfin, près du seuil d'ablation le signal varie plus lentement avec la fluence, ce qui permet de minimiser l'effet des fluctuations d'énergie du laser. Il s'agit donc de trouver le bon compromis entre la quantité de lumière émise par le plasma et la qualité de la mesure spectrométrique.

Mode spatial – focalisation du faisceau

La qualité spatiale du faisceau influe directement sur la géométrie du spot au niveau de l'échantillon et donc sur la fluence. En effet, une source ponctuelle (quasi-) monochromatique — c'est-à-dire un laser — forme au foyer d'une lentille parfaite une image qui est la transformée de Fourier de la transmittance dans le plan situé juste avant la lentille. Classiquement, si celle-ci est circulaire et uniformément éclairée, la transmittance est une fonction porte qui vaut 1 sur la surface de la lentille et 0 ailleurs : on obtient dans le plan image une fonction de Bessel qui détermine la forme de la figure d'Airy bien connue, dont la tache centrale concentre la majeure partie de l'énergie et a pour diamètre $2.44\lambda f'/\Phi$, avec f' la distance focale de la lentille et Φ son diamètre. Cette expression est généralement utilisée pour évaluer la fluence sur l'échantillon, bien que le profil spatial des impulsions soit plutôt gaussien qu'uniforme. Il s'agit cependant d'un cas d'école, et ce pour deux raisons principales :

- Le montage de LIBS typique utilise un laser Nd :YAG pompé par des lampes flash. Ce mode de pompage du milieu amplificateur n'est pas des plus homogènes et entraîne des fluctuations importantes du mode spatial du faisceau tir à tir, qui se répercutent sur la fluence incidente puis sur le signal LIBS. Comme celui-ci dépend non linéairement de la fluence, il est impossible de corriger ces fluctuations par une simple mesure de l'énergie à chaque tir, comme on le fait couramment en fluorescence induite par laser, par exemple.
- Les systèmes de focalisation ne sont jamais totalement dépourvus d'aberrations ; celles-ci sont de nature diverse et impliquent un étalement de la tache image au foyer du système. Ainsi dans le cas d'une lentille simple, pour un faisceau parallèle à l'axe l'aberration sphérique diminue la fluence au foyer de plus d'un ordre de grandeur pour une lentille ouverte à $f/4$ – $f/5$, et entraîne une modulation de l'intensité dans la direction de l'axe optique qui peut conduire à la formation de micro-plasmas dans l'air avant d'atteindre la cible [55].

Pour pallier à ces deux problèmes, on peut d'une part utiliser un laser pompé par diodes dont le milieu amplificateur, uniformément excité, délivre un faisceau gaussien (quasi-)limité par la diffraction et très stable en énergie, d'autre part adopter un dispositif de focalisation corrigé des aberrations sur l'axe — essentiellement l'aberration sphérique —, par exemple un doublet de lentilles ou un miroir parabolique. Quoi qu'il en soit, en pratique les cratères formés ont des dimensions bien supérieures aux prédictions théoriques, en raison des aberrations, de l'imprécision sur la distance lentille-cible et des effets thermiques de l'ablation [56].

Notons que dans beaucoup d'articles sur la LIBS, les auteurs choisissent de placer l'échantillon à une certaine distance *en avant* du foyer de la lentille. Kagawa et al. [57] montrent ainsi que le rapport signal sur fond en fonction de la distance entre la lentille et la cible passe par un optimum, toujours situé avant le foyer, et d'autant plus proche de la lentille que l'énergie de l'impulsion est élevée. Aragón et al. [58] font la même observation qu'ils attribuent au fait qu'au foyer, où la fluence est maximale, le plasma formé est très dense et absorbe la plus grande partie de l'impulsion, par conséquent moins d'énergie est disponible pour exciter les raies d'intérêt. Ils montrent également qu'à la distance où l'émission est la plus intense, les fluctuations tir à tir d'une raie du Ni^+ sont pratiquement 10 fois moins importantes qu'au foyer. Une autre raison de placer l'échantillon en avant du foyer est qu'à haute fluence, on peut générer un plasma dans l'air avant que l'impulsion n'ait atteint la cible, on perd donc de l'énergie pour former un plasma « utile ».

Certains auteurs ont expérimenté d'autres voies pour focaliser l'impulsion sur l'échantillon. Ainsi Mateo et al. [59] utilisent une lentille cylindrique et imagent la ligne-plasma (quelques millimètres de long sur $\approx 10\mu\text{m}$ de large) sur la fente d'entrée du spectromètre. L'avantage de ce dispositif par rapport à une lentille sphérique est qu'il permet soit d'obtenir simultanément une caractérisation multiélémentaire d'un grand nombre de sites, voire de réaliser une cartographie de la surface en balayant le faisceau [60], soit de faire la moyenne du signal sur ces sites afin d'avoir une mesure plus représentative de l'échantillon et d'améliorer le rapport signal à bruit. Cet effet de moyenne permet en outre de travailler à plus basse fluence et d'avoir ainsi une meilleure reproductibilité et une meilleure résolution en z [61].

Vadillo et al. [62] ont mis au point un dispositif de LIBS sans focalisation. Le faisceau (rectangulaire) à 308 nm est simplement collimaté par un télescope à une dimension de 5×2.5 mm, soit une fluence de 1 à 2 J/cm². Contrairement à l'ablation nanoseconde classique, les cratères obtenus ont un fond bien plat, et les auteurs atteignent une résolution en z de 8 nm. Enfin, dans une étude plus fondamentale, Cabalín et al. [63] étudient le plasma formé par une impulsion focalisée selon un anneau par une association d'axicones et de lentilles. Ils montrent que l'ablation ne se produit pas au centre de l'anneau mais que la température et la densité d'électrons peuvent atteindre des valeurs suffisantes pour avoir un signal LIBS d'une particule placée au centre.

2.2.2 Cible

Au sens large, le terme « cible » désigne ici l'échantillon et son milieu ambiant — communément l'air, mais d'autres gaz sont également utilisés, ou même l'eau — dont les caractéristiques physico-chimiques influencent l'interaction avec le laser et les propriétés du plasma.

Paramètres de l'échantillon

L'effet de l'humidité de l'échantillon a été étudié par plusieurs auteurs, notamment dans le cadre de l'analyse de sols par LIBS. Il apparaît que l'énergie du laser est préférentiellement consommée pour vaporiser l'eau contenue dans le matériau — à raison de 3.4 eV/molécule — plutôt que pour former un plasma « utile » du point de vue analytique. Ainsi Jensen et al. [52] enregistrent des spectres plus de 100 fois moins intenses si l'échantillon est humide et montrent également une diminution du ratio ions/neutres. Martin et al. [64] mesurent la concentration de certains métaux sur des membranes et évaluent à un facteur 5 le gain sur le rapport signal sur fond obtenu avec un échantillon sec par rapport à un échantillon humide. Plus quantitativement Wisbrun et al. [51] mesurent le taux d'humidité pour lequel l'intensité des raies d'émission est divisée par deux dans un échantillon de sable et dans un échantillon de sol. Ils trouvent 0.8 % dans le premier cas et 5 % dans l'autre. Pour des valeurs respectives de 5 et 25 % le signal est quasiment nul. Mosier-Boss et al. [65] [66] proposent d'effectuer quelques tirs préliminaires sur l'échantillon afin de le sécher localement avant la mesure LIBS proprement dite. Ils observent par ailleurs qu'un taux d'humidité plus élevé entraîne un plasma plus froid et de durée de vie plus courte, et montrent que cet effet peut être compensé en optimisant le délai de la détection et/ou en augmentant la fluence. Ils obtiennent ainsi des plasmas à la même température pour un taux d'humidité de 0 à 7.5 % dans du sable. Enfin Arp et al. [67] mettent en évidence la chute du signal d'émission de plusieurs constituants d'un sol lorsque la proportion de glace augmente.

La granulométrie de l'échantillon a également un effet sur le signal LIBS. Celui-ci est complexe dans la mesure où il dépend de la localisation de l'espèce recherchée. Lorsque celle-ci est adsorbée à la surface des grains, à teneur volumique constante la concentration surfacique vue par le laser est plus élevée ; l'intensité de l'émission augmente donc avec la taille du grain [51]. Dans le cas particulier du taux de sable dans les sols — 0 à 90 % —, Krasniker et al. [9] observent que le signal du plomb augmente avec la proportion de sable — le plomb étant ajouté après le sable dans la phase de préparation des échantillons. Les auteurs suggèrent que l'énergie du laser pénètre plus profondément dans l'échantillon par diffusion et réfraction par les grains de silice. Le cratère formé garde un diamètre constant mais est de plus en plus profond à mesure que le taux de sable augmente. La masse ablatée et le signal LIBS augmentent de la même manière. Eppler et al. [68] soulignent également que

la silice est plus difficile à ioniser que les autres constituants du sol, ce qui implique une densité d'électrons dans le plasma d'autant plus élevée que la proportion de sable est faible, donc un plasma plus chaud et une émission plus intense.

Plus anecdotique, l'effet de la température de l'échantillon est relativement minime. Yun et al. [69] montrent ainsi que le signal de trois éléments dans une matrice vitreuse diminue au maximum de 30 % entre 0 et 1200°C. Amponsah-Manager et al [70] trouvent au contraire une augmentation notable de l'intensité des raies — jusqu'à 50 % — en passant de 300°C à 500°C. Enfin, l'effet de la spéciation a été mis en évidence pour le baryum et le plomb dans le sable et dans les sols [68], mais les fluctuations de l'émission LIBS ne sont pas clairement expliquées. Elles ne semblent pas corrélées aux propriétés physico-chimiques (volume molaire, capacité thermique, enthalpie de vaporisation...) des différents composés (carbonate, oxyde, sulfate, chlorure et nitrate).

Nature et pression du gaz ambiant

Le plasma créé par ablation laser se développe dans le gaz ambiant et interagit nécessairement avec lui. Ce dernier contribue à confiner la plume et à ralentir son expansion dès que sa pression est supérieure à $\approx 1 \text{ mbar}$ ⁵ [71]. Au regard de l'intensité de l'émission du plasma, cet effet de confinement est optimum à basse pression et permet d'augmenter le signal de 1 à 2 ordres de grandeurs par rapport à la pression atmosphérique [31] [72]. En-deçà de cette pression optimale, le plasma se refroidit rapidement par expansion libre dans le gaz, il n'est pas entretenu par les collisions. À l'inverse, aux pressions plus hautes l'énergie du plasma est dissipée au contact du gaz ambiant par conduction thermique et par collisions. Les images du plasma à 0.12 mTorr et 7 Torr (de CO₂) de la réf. [73] permettent de visualiser cet effet de confinement : à 7 Torr le plasma, parfaitement sphérique, est très volumineux et très lumineux. À 0.12 mTorr il est beaucoup plus petit et seule sa partie centrale émet un rayonnement. D'autre part, dans la réf. [72] les auteurs montrent qu'au-delà du signal brut, le rapport signal sur fond bénéficie également d'une amélioration considérable à la pression optimale par rapport à la pression atmosphérique — il est jusqu'à 100 fois plus élevé. Enfin, la diminution de pression entraîne l'augmentation du volume du plasma, donc la diminution de sa densité. Ceci a deux conséquences :

- Réduction de l'effet Stark : cet effet, dû au champ électrique régnant dans le plasma, entraîne un élargissement spectral des raies d'émission ; il est d'autant plus intense que la densité d'électrons est élevée. À basse pression, l'affaiblissement de l'effet Stark conduit à l'amélioration de la résolution spectrale par affinement des raies d'émission.
- Réduction de l'auto-absorption : lorsque la densité du plasma diminue il devient de plus en plus optiquement mince, ce qui signifie qu'il réabsorbe de moins en moins les photons qu'il émet. L'intensité des raies est donc plus li-

⁵Rappelons que la pression atmosphérique vaut $1 \text{ bar} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ Torr}$.

néaire avec la concentration de l'espèce recherchée [74].

En régime nanoseconde, une interprétation de l'augmentation spectaculaire du signal consiste à dire que le gaz ambiant participe lors de l'ablation à l'écrantage de l'échantillon par Bremsstrahlung inverse — cf. § 3.1.1. La masse ablatée et le signal LIBS sont donc de plus en plus faibles lorsque la pression augmente. En régime ultracourt ce n'est bien sûr pas le cas. Les mesures expérimentales de Yalçin et al. [72] de la profondeur d'ablation montrent que celle-ci reste constante de quelques mTorr jusqu'à la pression atmosphérique. Notons enfin que d'un point de vue analytique, la réduction de la pression jusqu'à 50 mTorr s'accompagne d'une diminution des effets de matrice sur la mesure du calcium dans des sols et des argiles [74].

En ce qui concerne la nature du gaz ambiant, les gaz rares sont une alternative très employée par rapport aux expériences classiques dans l'air en raison de leur caractère inerte. Notons que les gaz rares ne forment pas de composés stables avec les constituants de l'échantillon — par exemple des oxydes —, phénomène qui entraîne une sous-estimation de la concentration de ces éléments lors de l'analyse spectroscopique. Par ailleurs leur potentiel d'ionisation étant bien plus élevé que le diazote et le dioxygène de l'air, ils sont plus difficilement ionisés. À ce propos il est intéressant de noter que deux causes différentes — volume du plasma/manque d'électrons libres — produisent le même effet — une diminution de la densité d'électrons. Nous pouvons donc faire les mêmes remarques sur l'ablation sous gaz rare comparée à l'ablation sous air que ce que nous avons dit à propos de la pression [75] :

- Le plasma en expansion absorbe moins l'énergie du laser par Bremsstrahlung inverse. L'impulsion pénètre donc mieux jusqu'à la cible et l'ablation est plus efficace, donc le signal LIBS est plus élevé.
- Le Bremsstrahlung est beaucoup moins intense que dans l'air, ce qui améliore notablement le rapport signal sur fond des raies utiles. La température, en revanche, ne varie pratiquement pas.
- L'auto-absorption est également moins prononcée puisque le plasma est moins optiquement épais, ce qui améliore la linéarité des courbes d'étalonnage.

La nature du gaz ambiant joue un rôle important vis-à-vis de la composition du plasma. Ainsi Horn et al. [76] montrent que l'ablation sous hélium produit des particules plus fines que l'ablation sous argon. Les auteurs s'appuient sur le fait que l'hélium a une conductivité thermique plus élevée que l'argon pour expliquer que le transfert de chaleur est plus efficace dans le cas de l'hélium, entraînant une condensation plus rapide de la vapeur du plasma qui ne permet pas la formation de grosses particules. Koch et al. [26] mesurent également une distribution de taille plus large sous argon que sous hélium, et montrent par ailleurs que la stœchiométrie moyenne des particules est beaucoup plus éloignée de celle du matériau massif sous argon que sous hélium.

Signalons pour terminer une étude théorique récente [77] dont les résultats indiquent que dans les 100 premières nanosecondes la température et la densité d'élec-

trons du plasma ne sont pratiquement pas affectées par le gaz ambiant (He, Ne, Ar, Kr, N₂), et que celui-ci ne contribue que très peu à l'écrantage de la cible lors de l'ablation laser. Seules l'expansion de la plume et la profondeur d'ablation sont légèrement modifiées lorsque l'on change le gaz.

2.2.3 Collecte et analyse du signal

Le plasma créé par ablation laser est un objet lumineux à trois dimensions, fortement hétérogène et dont la durée de vie est limitée dans le temps. Savoir comment collecter le rayonnement qu'il émet n'est donc pas une question évidente. Il s'agit ensuite d'analyser cette lumière à l'aide d'un spectromètre et d'un détecteur adaptés.

Dispositif de collecte

Différents systèmes de collecte sont représentés sur la Fig. 2.4. Le plus simple qui soit, largement employé, consiste à placer à proximité du plasma une fibre optique reliée au spectromètre — Fig. 2.4-(a). La quantité de lumière ainsi récupérée dépend alors de l'ouverture numérique de la fibre, de son diamètre de cœur et de sa distance au point d'impact sur l'échantillon. La fibre est généralement placée de façon à ce que l'émission soit intégrée spatialement, ce qui évite d'interpréter une fluctuation locale d'émission à l'intérieur du plasma comme une variation de la concentration de l'analyte. Une variante de cette technique consiste à imager le plasma à l'entrée de la fibre à l'aide d'un système optique de collecte de plus grande ouverture numérique, ce qui permet d'augmenter la quantité de signal. Il est également possible d'utiliser un faisceau de fibres plutôt qu'une fibre unique. Côté spectromètre, le faisceau est en général aligné verticalement et placé devant la fente d'entrée. Côté plasma, il est également possible d'aligner les fibres dans la direction de la plume afin d'obtenir une résolution spatiale par tranche [9] — Fig. 2.4-(b). Un autre montage répandu consiste à collecter la lumière dans la direction de la plume à l'aide d'un miroir à 45° percé en son centre pour laisser passer le laser [78] [79] — Fig. 2.4-(d). Cette configuration présente l'avantage d'être robuste du point de vue mécanique et de n'être pas sensible au déplacement axial du plasma lorsque plusieurs tirs laser sont accumulés au même endroit. Elle permet d'avoir accès à une résolution radiale de l'émission. Enfin, une autre possibilité consiste à imager le plasma directement à l'entrée du spectromètre [80] — Fig. 2.4-(c). Dans ce cas on privilégiera un système optique à miroirs de façon à s'affranchir des aberrations chromatiques — ce qui n'est pas nécessaire avec une fibre, elle-même dispersive. Idéalement, que le dispositif de collecte soit fibré ou pas, on fera en sorte que son ouverture image égale l'ouverture d'entrée du spectromètre de façon à ne pas perdre de flux et à profiter de toute la surface du détecteur.

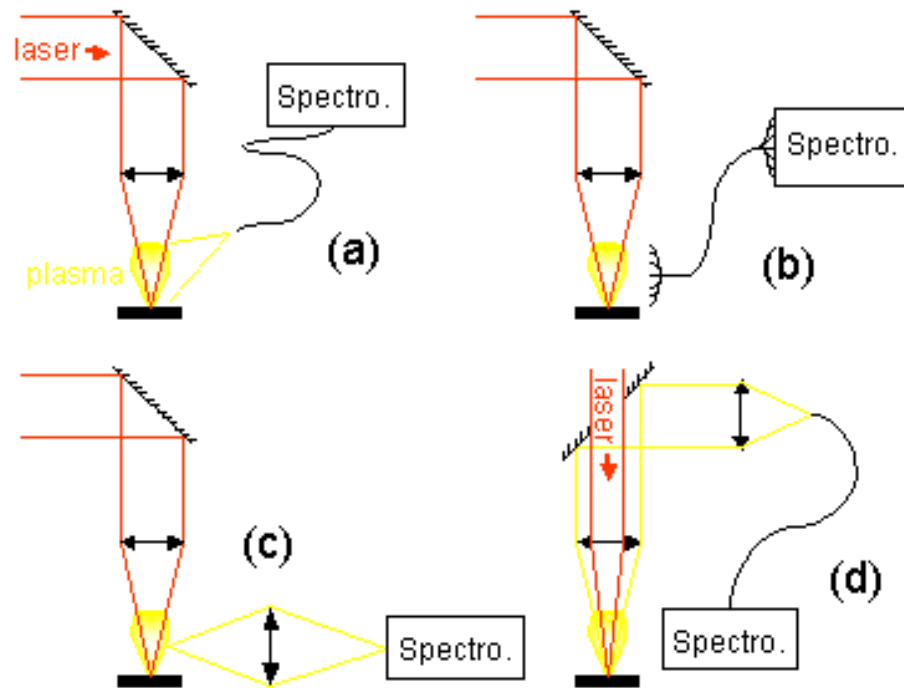


FIG. 2.4 – Dispositifs de collecte de l'émission du plasma. (a) Fibre à proximité du plasma. (b) Faisceau de fibres avec résolution en z du plasma. (c) Imagerie du plasma sur la fente d'entrée du spectromètre. (d) Collecte dans la direction incidente à l'aide d'un miroir percé.

Dans le plasma il existe de forts gradients de concentration des différentes espèces, de la température et de la densité d'électrons. Ces variations spatiales impliquent que des précautions doivent être prises pour caractériser le plasma. Ainsi il a été montré que la mesure de T_e à partir de spectres intégrés spatialement donnait des résultats très imprécis et très dépendants des raies d'émission choisies [80]. De même, pour un délai donné l'intensité des raies des éléments est fonction de la distance à la surface [81], ce qui implique que la sensibilité de la courbe d'étalonnage passe par un optimum en fonction de cette distance [82]. Réciproquement, la distribution des constituants de l'échantillon dans le plasma n'est pas identique pour tous les éléments⁶ [83] ; dans ce cas une détection résolue spatialement peut entraîner une erreur sur la mesure quantitative.

Spectromètre

La mesure spectroscopique par LIBS, qu'il s'agisse de calculer une température, une densité d'électrons ou la concentration d'une espèce, suppose d'avoir accès à un nombre suffisant de raies d'émission et que celles-ci soient suffisamment bien

⁶En particulier les atomes neutres sont plus présents à l'interface plasma/air car la température y est plus faible qu'au centre.

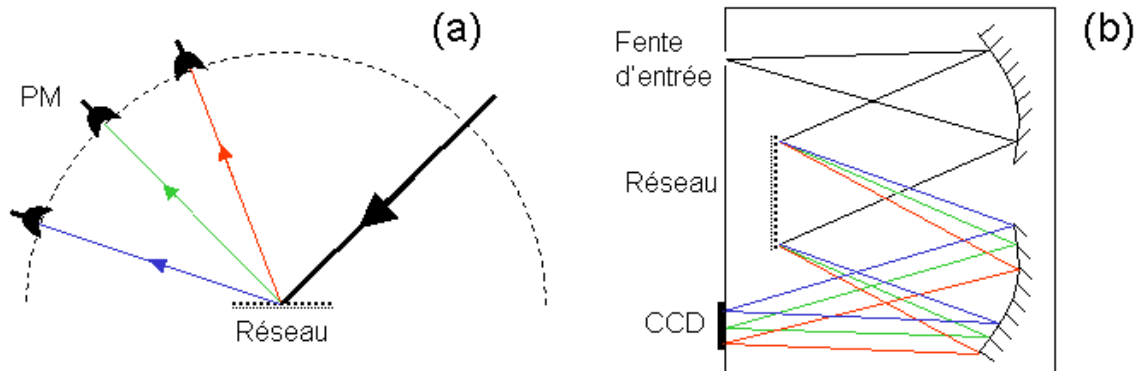


FIG. 2.5 – Schémas des spectromètres Paschen–Runge (a) et Czerny–Turner (b).

définies, c'est-à-dire qu'elles interfèrent le moins possible entre elles. On cherche donc simultanément la plus large bande spectrale d'observation possible et la meilleure résolution. Trois types de spectromètres sont aujourd'hui utilisés en LIBS, ils sont représentés sur les Fig. 2.5 et 2.6 :

- Les spectromètres *Paschen–Runge* — Fig. 2.5-(a) — contiennent un réseau standard qui diffracte la lumière incidente vers un ou plusieurs détecteurs ponctuels — photomultiplicateurs (PM) par exemple — disposés sur la circonférence d'un cercle centré sur le réseau appelé cercle de Rowland⁷. Typiquement chaque détecteur est aligné dans la direction d'une raie d'émission particulière [84] [85] [10].
- Les spectromètres *Czerny–Turner* — Fig. 2.5-(b) — sont les plus répandus. Ils sont composés d'une fente d'entrée, d'un premier miroir qui collimate le faisceau en direction du réseau, après lequel un second miroir image la fente dans le plan de sortie. Le détecteur est un capteur CCD à une ou à deux dimensions. Une détection monocanal est également possible (configuration monochromateur) [42] [86] mais ce type de systèmes tend à devenir obsolète.
- Les spectromètres *Echelle* — Fig. 2.6 — munis de détecteurs intensifiés — v. paragraphe suivant — ont commencé à être utilisés en LIBS il y a environ 10 ans [87] [88]. Ce type de spectromètres contient un prisme dont le rôle est de séparer les ordres de diffraction du réseau dans la direction orthogonale au plan de diffraction. Le signal de sortie est donc une image à deux dimensions enregistrée par une matrice CCD à partir de laquelle un algorithme calcule le spectre. Les systèmes Echelle associent ainsi large bande passante et haute résolution.

L'avantage des spectromètres Paschen–Runge [84] est avant tout la rapidité de l'acquisition du signal, puisque le PM est un détecteur monocanal. Ceci permet de travailler jusqu'à des cadences de plusieurs kHz inaccessibles à des capteurs matriciels. De plus la bande spectrale utile est de l'ordre de 10 fois plus large qu'un spectromètre Czerny–Turner de même résolution. Enfin, le gain de chaque PM peut être ajusté indépendamment, ce qui permet d'optimiser la dynamique de la détection

⁷On trouve également des spectromètres Paschen–Runge munis de plusieurs capteurs CCD.

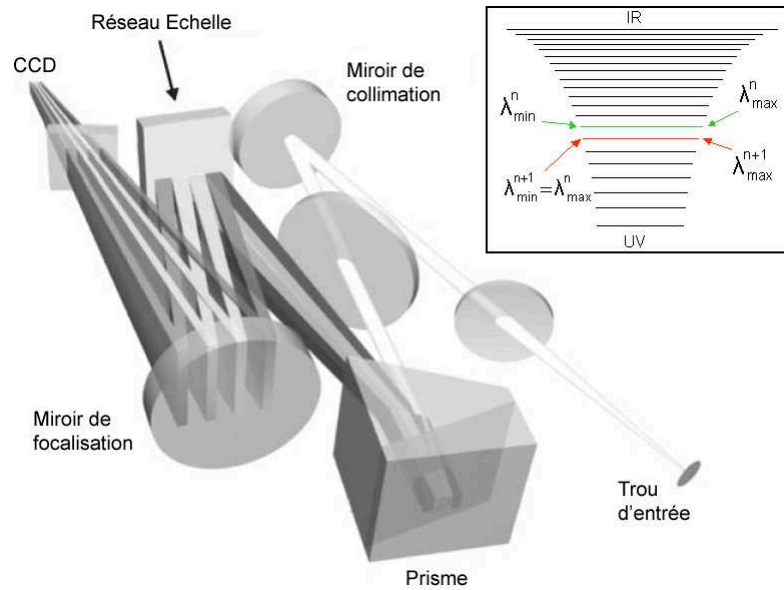


FIG. 2.6 – Principe d'un spectromètre Echelle — adapté de la réf. [90]. Dans l'encadré : schéma de l'éclairage du capteur CCD en sortie. L'indice n correspond aux ordres de diffraction successifs du réseau.

pour chaque raie. L'inconvénient principal de ce type de systèmes est la sélection nécessaire des raies d'émission.

Les spectromètres Czerny–Turner ont pour atout majeur de faire réellement l'image de la fente d'entrée sur une matrice CCD. Ceci permet d'accéder à une information spectrale résolue dans la direction de la fente — cf. paragraphe précédent — ou au contraire de sommer le signal dans cette même direction afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Ces spectromètres nécessitent cependant de décider d'un compromis entre la résolution et la bande spectrale, qui varient en sens opposé en fonction de la focale des miroirs et du pouvoir de résolution du réseau. Il est donc impossible d'obtenir simultanément un spectre avec une bonne résolution sur une large bande spectrale ; il faut soit effectuer plusieurs acquisitions en faisant tourner le réseau, soit mettre en série plusieurs spectromètres de haute résolution [89].

Les spectromètres Echelle offrent l'avantage unique de pouvoir obtenir en un seul tir laser un spectre de plusieurs centaines de nanomètres de large avec un pouvoir de résolution $\lambda/\Delta\lambda$ de 5000 à 35000⁸. Or les mesures spectroscopiques par LIBS, en particulier les mesures de température électronique ou l'analyse multiélémentaire, nécessitent un grand nombre de raies d'émission. Dans cette optique il est préférable de disposer de toute les données sur une seule acquisition plutôt que de concaténer

⁸Pour fixer les idées, un spectromètre Czerny–Turner standard de 25 cm de focale équipé d'un réseau à 2400 traits/mm et d'un capteur CCD de 1024 pixels a un pouvoir de résolution d'environ 2500 pour une bande spectrale d'observation voisine de 40 nm. En spectrométrie atomique on peut estimer à 10000 le pouvoir de résolution minimal pour s'affranchir raisonnablement des interférences spectrales.

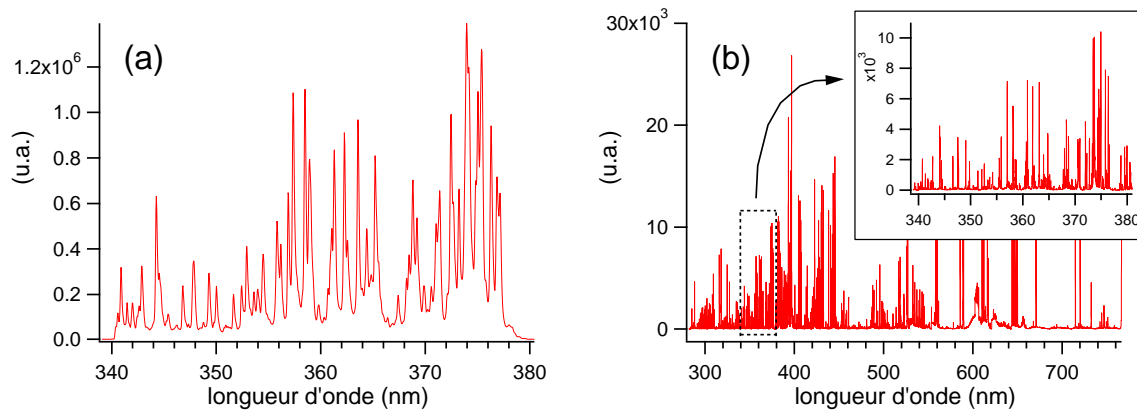


FIG. 2.7 – Spectres d'un échantillon de sol obtenus avec un spectromètre Czerny–Turner de 25 cm de focale muni d'un réseau de 2400 traits/mm (a) et Echelle (b).

des spectres issus d'expériences indépendantes. La Fig. 2.7 montre les spectres d'un échantillon de sol pollué riche en fer obtenus avec un spectromètre Czerny–Turner et avec un spectromètre Echelle : le gain sur la résolution et sur la bande spectrale est évident. Les spectromètres Echelle ont cependant plusieurs inconvénients. Du fait de leur conception à deux dimensions, le diaphragme d'entrée est obligatoirement ponctuel. Il s'agit en général d'un trou de quelques dizaines de microns de diamètre ; ces spectromètres sont donc très peu lumineux. Paradoxalement, ceci peut obliger à accumuler plusieurs tirs laser jusqu'à obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant, mais alors on perd le bénéfice de l'acquisition en un tir que permet ce type d'appareils. D'autre part ils souffrent des défauts de leurs qualités : on ne peut pas s'affranchir des raies les plus intenses afin de maximiser la dynamique des raies faibles. Autrement dit la CCD est rapidement saturée, et cela entraîne la saturation des pixels voisins de pixels fortement saturés. Ce phénomène appelé *blooming* est mal interprété par l'algorithme de calcul du spectre qui fait alors apparaître des raies fantômes sans aucune signification physique. Ensuite les spectromètres Echelle fonctionnent à très basse cadence, de l'ordre de 1 Hz, car le temps de lecture de la matrice CCD — dont les dimensions sont couramment 1024×1024 pixels — est long, de même que le temps de calcul du spectre. Enfin, la réponse d'un réseau Echelle est fortement non linéaire pour deux raisons : d'abord il peut exister des zones du spectre totalement aveugles qui correspondent aux « interstices » entre les ordres de diffraction du réseau, c'est-à-dire lorsque $\lambda_{max}^n < \lambda_{min}^{n+1}$ pour reprendre les notations de la Fig. 2.6⁹. D'autre part son efficacité quantique est fortement modulée en fonction de la longueur d'onde. Cela rend l'étalonnage en intensité délicat et contraint de recourir à des lampes spectrales calibrées en puissance. Ces lampes sont chères et ne sont garanties que quelques dizaines d'heures seulement.

⁹À l'inverse on pourra se trouver dans le cas où on a *recouvrement* partiel des ordres successifs, lorsque $\lambda_{max}^n > \lambda_{min}^{n+1}$. L'intensité d'une raie d'émission située sur la plage de recouvrement change selon l'ordre sur laquelle on l'observe.

Compte tenu des aspects négatifs des spectromètres Echelle que nous venons de lister, certains auteurs ont comparé leurs performances analytiques à celles des spectromètres Czerny–Turner. Detalle et al. [91] trouvent ainsi des résultats comparables en termes de sensibilité, linéarité et répétabilité. Seules les limites de détection paraissent plus haute avec le système Echelle, vraisemblablement en raison de sa plus faible luminosité ; toutefois les conditions expérimentales ne sont pas exactement les mêmes dans les deux cas. Par ailleurs Fichet et al. [92] comparent leurs résultats d’analyses quantitatives d’échantillons d’eau et d’alliages à d’autres résultats tirés de la littérature. Là aussi les conditions expérimentales ne sont pas identiques, néanmoins les limites de détection reportées avec un spectromètre Echelle sont au moins aussi bonnes qu’avec une instrumentation Czerny–Turner classique. Il en ressort que le choix d’un type de spectromètre n’est pas guidé par ses performances analytiques mais qu’il appartient à l’utilisateur de définir ses autres priorités : résolution, bande spectrale, luminosité, vitesse d’acquisition, etc.

Détecteur

Comme nous l’avons dit au § 2.1.2, il est impératif de disposer d’un détecteur dont la résolution temporelle soit compatible avec les temps caractéristiques de décroissance des raies atomiques et du fond continu. Ces temps sont corrélés à la fluence du laser sur la cible ; ils s’étalent de quelques dizaines de nanosecondes à quelques dizaines de microsecondes. Avec une électronique standard, on atteint communément des temps de réponse de 0.1 à 1 μ s. Si cela peut suffire dans la plupart des cas, lorsque l’on travaille à faible énergie (< 1 mJ) ou que l’on souhaite une résolution temporelle plus fine, on place un *intensificateur* devant le détecteur. Un intensificateur est formé d’une photocathode suivie d’une galette à microcanaux aux bornes de laquelle est appliquée une haute tension, et qui permet de multiplier les électrons arrachés à la photocathode. En sortie les électrons impactent une couche de phosphore qui émet à son tour de la lumière, collectée ensuite par un pavé de fibres optiques qui la guident jusqu’à la matrice CCD. Comme son nom l’indique, son rôle est avant tout d’amplifier le signal lumineux en jouant sur la tension appliquée à la galette à microcanaux. Mais de surcroît l’électronique de cette dernière est conçue pour fonctionner à l’échelle de la nanoseconde, il est donc possible de commander le délai t_d d’ouverture de l’intensificateur à 1 ns près pour un temps d’intégration w minimal de l’ordre de 10 ns — ces valeurs dépendent du détecteur. On ajuste alors le couple (t_d, w) de façon à optimiser le rapport signal sur fond : il faut suffisamment décaler la détection par rapport à l’impact de l’impulsion sur la cible de façon à ce que le Bremsstrahlung ait suffisamment décréu, et en même temps il ne faut pas intégrer trop longtemps car le plasma ayant une durée de vie limitée, passée une certaine valeur de w on ne fait que rajouter du bruit. La Fig. 2.8 illustre le principe de la détection résolue en temps.

En ce qui concerne le rapport signal sur bruit, une pratique courante pour l’améliorer consiste à accumuler une série de spectres, ce qui revient à en faire la moyenne

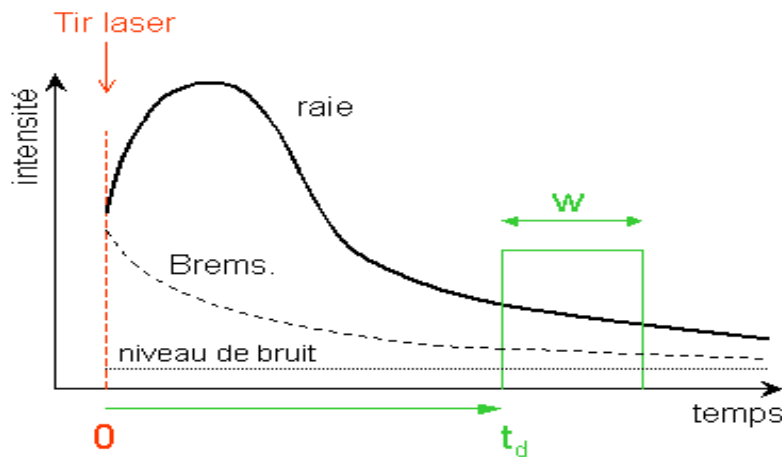


FIG. 2.8 – Principe de la détection résolue en temps. t_d : délai de la détection. w : temps d'intégration.

arithmétique sur N tirs ; le rapport signal sur bruit est alors multiplié par \sqrt{N} . Si le signal est faible, on peut accumuler le signal *directement sur la CCD*, c'est-à-dire que la matrice n'est lue qu'une seule fois plutôt que N fois : on minimise ainsi le bruit de lecture du capteur. Ceci permet de tirer pleinement parti de la dynamique du détecteur ; il faut toutefois veiller à ne pas le saturer. Une combinaison des deux approches est bien sûr possible.

Pour ne citer que quelques exemples, Castle et al. [46] ont étudié en détail les paramètres d'acquisition des spectres. Ils mettent en évidence que l'écart-type de l'émission en fonction du nombre de tirs accumulés passe par un minimum, mais n'expliquent pas la remontée. Wisbrun et al. [51] tracent la surface du rapport signal sur bruit dans le plan (t_d, w) pour le zinc et le cadmium dans des échantillons de sable : l'optimum est clairement visible dans les deux cas. Fisher et al. [93] montrent que le meilleur couple (t_d, w) dépend de l'élément considéré et que la limite de détection peut être jusqu'à 70 fois supérieure à la valeur optimale si le couple (t_d, w) n'est pas bien choisi.

Les CCD intensifiées (ICCD) ont trois inconvénients : un niveau de bruit plus élevé que les CCD standard donc une dynamique moins étendue, une efficacité quantique plus faible et une perte de résolution spatiale due au fait que le « pixel » de phosphore — c'est-à-dire la zone élémentaire correspondant à un canal de la galette à microcanaux — est plus grand que le pixel de la CCD. Dans une étude comparée des performances quantitatives d'une CCD et d'une ICCD, Sabsabi et al. [94] tranchent clairement en faveur de l'ICCD en mesurant des limites de détection 1 à 2 ordres de grandeur inférieures à celles obtenues avec une CCD. Les auteurs soulignent en contrepartie que le coût d'une CCD reste largement inférieur à celui d'une ICCD.

Le détecteur est placé dans la grande majorité des cas dans le plan de sortie du spectromètre, mais il est également possible d'observer le plasma directement

ou par l'intermédiaire d'un objectif avec un capteur matriciel — par exemple pour prendre des photographies du plasma [73] — ou ponctuel — par exemple un PM muni d'un filtre interférentiel qui intègre spatialement le rayonnement du plasma dans une bande spectrale étroite [72], dont la sensibilité est bien meilleure que celle d'un détecteur intensifié [6].

Notons pour terminer que d'autres détecteurs apparaissent au fil des ans, qui améliorent les performances des systèmes existants et/ou qui ouvrent de nouvelles possibilités d'expérimentation. Citons la nouvelle génération d'ICCD dont l'efficacité quantique va jusqu'à 900 nm permettant d'explorer le proche infrarouge [95], la barrette de photodiodes Geiger, dont l'extrême sensibilité permet de détecter de très faibles niveaux de signal [96], ou encore la CCD à bombardement d'électrons (EB-CCD), un détecteur extrêmement sensible et dont la résolution spatiale est meilleure que celle des galettes à microcanaux [97].

2.3 LIBS et environnement

Nous avons vu en détail l'influence des nombreux paramètres expérimentaux sur l'interaction laser-matière et sur l'analyse spectroscopique proprement dite. Nous connaissons bien maintenant le fonctionnement de l'outil, nous sommes donc en mesure de nous en servir à bon escient. Recenser les applications de la LIBS serait pratiquement sans fin tant il est facile de tirer une impulsion laser sur un échantillon quelconque afin d'en interpréter le spectre. Aussi nous limiterons-nous au secteur qui nous intéresse au premier chef dans ce travail de thèse, à savoir le secteur de l'environnement et en particulier les sols — de fait, la plupart des études de LIBS appliquées à l'environnement portent sur les sols. Dans la première partie de cette section nous passerons donc en revue un certain nombre de travaux relatifs aux sols, et notamment ceux ayant débouché sur la mise au point de systèmes de mesure sur site, dont nous avons expliqué au chapitre précédent l'intérêt dans la gestion de la pollution des sols. La deuxième partie de cette section sera ensuite consacrée aux autres applications environnementales de la LIBS.

2.3.1 Étude des sols par LIBS

Effets de matrice

Dans le champ des études fondamentales sur la LIBS en général et sur les sols en particulier, la compréhension des *effets de matrice* a fait l'objet de plusieurs travaux. Rappelons que cette dénomination désigne le fait que le signal émis par un élément donné est fonction de son environnement physico-chimique ; en d'autres termes il ne

réagira pas de la même manière à l'excitation du laser selon qu'il se trouve dans un alliage métallique, dans un sol, dans de l'eau, etc. Par exemple, la vaporisation préférentielle du zinc dans un alliage cuivre-zinc décrite au § 3.1.2 est un effet de matrice. D'un point de vue analytique on conçoit que ces effets soient extrêmement gênants et qu'ils limitent considérablement la polyvalence de la technique, car un instrument LIBS calibré sur une matrice particulière donnera des mesures *a priori* fausses sur une matrice différente. La sensibilité aux effets de matrice est néanmoins le lot de toutes les méthodes d'analyse. Notons que dans certains cas, des traitements des données capables de compenser ces effets ont été développés, comme par exemple en fluorescence X — cf. § 1.3.2.

- Certains auteurs [68] [9] étudient l'effet de la proportion de sable dans un sol ainsi que l'influence de la spéciation du plomb et du baryum [68] — cf. § 2.2.2. Bulatov et al. [81] n'observent pas d'effets de matrice sur les éléments majeurs d'un mélange sol/sable et attribuent ce phénomène à deux choses : l'auto-absorption dans le plasma et le fait que le fond du spectre soit constitué de raies des éléments majeurs non résolues par le spectromètre, entraînant un rapport signal sur fond constant quelle que soit la proportion de sable dans l'échantillon. Ils ne notent pas non plus de dépendance de la température du plasma avec la proportion de sable.
- Dans un article portant non pas sur les sols mais sur les alliages métalliques, Chaléard et al. [11] montrent que les raies d'émission peuvent être normalisées par rapport au signal acoustique délivré par un microphone placé à proximité du plasma, signal proportionnel à la masse ablatée, et par rapport à la température du plasma. Cette double normalisation conduit à une courbe d'étalonnage du cuivre dans trois matrices différentes à des teneurs comprises entre 0.5 et 80 %, avec une justesse absolue de l'ordre de quelques pourcents. Dans le même ordre d'idée, Gornushkin et al. [8] effectuent des mesures LIBS sur des échantillons en poudre de toute nature dont une couche est déposée sur une bande adhésive. La normalisation du signal par la masse ablatée permet d'atteindre avec plusieurs matrices très différentes les performances quantitatives typiques obtenues avec une seule matrice.
- Une équipe italienne a développé la normalisation des spectres par rapport à la température et à la densité d'électrons du plasma [98]. Sous certaines hypothèses, cette approche permet théoriquement de calculer la composition du plasma à partir d'un spectre quelle que soit la matrice. Les premiers résultats sur les métaux dans des sédiments apparaissaient plus semi-quantitatifs que réellement quantitatifs [99] mais la prise en compte des effets non linéaires dus à l'auto-absorption a permis d'améliorer notablement les performances [100] [101]. Sans corriger l'auto-absorption, Capitelli et al. [102] comparent ainsi les analyses quantitatives de 7 métaux dans différents sols certifiés aux résultats obtenus par ICP-AES. Les limites de détection obtenues sont de 30 à 50 ppm pour les éléments mineurs (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), 100 ppm pour le manganèse et 500 ppm pour le fer. La répétabilité moyenne des mesures LIBS est de 1.6 à 14.2 % selon l'élément, pour une justesse relative de 2 à 75 %. Au § 3.3.2

nous reviendrons sur cette technique dite *calibration-free LIBS* (CF-LIBS).

Autres travaux de laboratoire

Wisbrun et al. [51] ont publié en 1994 une étude très complète d'échantillons de sable et de sol par LIBS en mettant en avant les avantages de la technique — cf. § 2.1.3 — pour une application potentielle sur site. Constatant la faible reproductibilité de la LIBS, les auteurs s'attachent à en comprendre les raisons et à apporter des solutions. Ils suggèrent en particulier l'emploi de techniques de chimométrie pour traiter efficacement les spectres en vue d'une analyse quantitative. Après une investigation détaillée de l'ensemble des paramètres de l'expérience — aérosol au-dessus de l'échantillon, formation du cratère, granulométrie, résolution temporelle, énergie et cadence du laser, gaz ambiant, humidité, sources de fluctuations du signal —, les auteurs parviennent à des limites de détection pour 6 métaux lourds comprises entre 10 et 30 ppm, largement inférieures aux normes de l'époque sur les sols agricoles et sur les boues, excepté pour le cadmium.

Dans un article non moins exhaustif mais plus orienté « plasma », Jensen et al. [52] présentent leurs résultats sur des échantillons de sol « modèle » à base de silice, et envisagent une application à l'analyse *in situ* de matériel nucléaire. Ils mettent l'accent sur la forte diminution du signal en présence d'eau. Ils n'observent pas d'effet de matrice pour une concentration de l'analyte inférieure à 500 ppm et avancent une limite de détection étonnamment basse de 2 ppb pour le chrome. Rinaldi et al. [82] utilisent le baryum pour normaliser le signal du calcium dans un sol et montrent que la pente de la courbe d'étalonnage ne varie pas d'un jour sur l'autre — en revanche elle présente un décalage vertical qu'il est nécessaire de corriger à partir d'un échantillon de référence. Hilbk-Kortenbruck et al. [84] déterminent des limites de détection des métaux dans les sols inférieures aux normes allemandes sur les sols non pollués pour As, Cr, Cu, Pb, Ni et Zn. Ce n'est pas le cas pour le cadmium et le thallium, mais ils parviennent à repousser cette limite de détection en sondant le plasma par fluorescence induite par laser (LIF) jusqu'à des valeurs respectives de 0.3 et 0.5 ppm. En parallèle à ces résultats obtenus en laboratoire, les auteurs envisagent d'effectuer des mesures sur site à l'aide d'une sonde manuelle flexible.

Dans le cadre de l'étude du changement climatique lié aux rejets atmosphériques de CO₂, plusieurs travaux sur les sols se concentrent sur l'analyse du carbone. Ainsi Martin et al. [103] [104] mesurent la concentration en carbone avant et après lessivage du sol à l'acide afin d'en déduire la fraction organique et la fraction inorganique, avec une répétabilité relative inférieure à 10 %. Dans une démarche connexe, les auteurs montrent également qu'il est possible de mesurer la teneur totale en azote d'un sol dans l'air à condition de diminuer suffisamment la puissance du laser, de façon à ne pas créer de plasma avant que l'impulsion n'atteigne l'échantillon ; Harris

et al. [105] suggèrent plutôt de travailler à pression réduite, de l'ordre de quelques dizaines de mTorr.

Instruments de terrain

En 1996 les chercheurs de l'armée des États-Unis lancent une campagne d'expériences préliminaires en laboratoire pour étudier la faisabilité d'un système LIBS pour la mesure *in situ* des métaux lourds dans les sols [106]. Les premiers résultats sont concluants, avec des courbes d'étalonnage bien linéaires et des limites de détection voisines de 1 à 4 ppm pour Cd, Zn, Cr, Pb et Hg dans du sable. Quelques années plus tard, un système original voit le jour dans le cadre du projet SCAPS (Site Characterization and Analysis Penetrometer System Heavy Metals Sensors). Il s'agit d'un dispositif intégré dans un pénétromètre conique contenant l'optique de focalisation et de collecte de l'émission du plasma. La tête est reliée par fibres optiques à un camion tout terrain dans lequel se trouvent le laser, le spectromètre, les unités de contrôle et les alimentations. Cet instrument permet de mesurer *in situ* la concentration des métaux lourds dans les sols jusqu'à plusieurs dizaines de mètres de profondeur [107]. Il est intéressant de noter que ce projet met en compétition la LIBS et la fluorescence X sur cette problématique. Les résultats montrent que tant sur le plan analytique (limites de détection, reproductibilité) que sur le plan technologique (fiabilité, robustesse, facilité d'utilisation) les deux techniques sont tout à fait comparables, la précision des mesures LIBS étant néanmoins légèrement meilleure que celle de la fluorescence X. Dans les deux cas, les limites de détection du plomb sont de l'ordre de la centaine de ppm. Récemment, l'instrument a été utilisé afin de cartographier la teneur en plomb sur un ancien site de stockage de débris automobiles — dont des batteries au plomb — et de débris de construction [66].

Toujours en 1996, le Los Alamos National Laboratory (LANL, États-Unis) intègre un système LIBS dans un 4×4, le TRACER (Transportable Remote Analyzer for Characterization and Environmental Remediation). Le dispositif est fibré et muni à son extrémité d'une sonde manuelle pour l'excitation et la collecte du signal. Il permet de réaliser tout type d'analyse élémentaire sur site/*in situ* avec un rayon d'action de 25 m et pour un coût inférieur d'un facteur 200 aux techniques classiques [108]. Dans le même laboratoire, Yamamoto et al. [109] développent un système portable — mais non autonome — contenu dans une mallette pour la mesure de Ba, Be, Pb et Sr dans les sols. Ils atteignent des limites de détection respectives de 265, 9.3, 298 et 42 ppm, et des écarts-types relatifs sur les mesures de 3 à 47 %. Deux ans plus tard, Castle et al. [110] publient leurs résultats obtenus sur des peintures au plomb, des alliages métalliques et des échantillons organiques avec un dispositif portable muni de batteries rechargeables, fonctionnant à 1 Hz maximum. Les teneurs mesurées intègrent généralement dans leurs barres d'erreur les valeurs exactes pour Pb, Mn et Ca à des concentrations voisines de 0.1–1 %. Les limites de détection sont comprises entre 160 et 1300 ppm, pour des répétabilités de 7 à 25 %.

L'Army Research Laboratory (ARL, États-Unis) a également mis au point un système LIBS portable sur batteries [111] en collaboration avec l'US Navy afin de mesurer la teneur en plomb, en chrome et en cadmium dans les peintures d'installations militaires, en particulier dans les chantiers navals. La limite de détection obtenue est voisine de 100 ppm. L'appareil a ensuite été testé dans le cadre de la mesure du plomb dans les sols de sites militaires contaminés par la peinture des bâtiments, des résidus de munitions et divers déchets industriels. Une étude a montré que les résultats obtenus avec le système portable étaient pratiquement aussi bons que ceux obtenus en laboratoire, aussi bien sur les peintures que sur les sols, et une cartographie de la teneur en plomb a été effectuée sur le site d'un ancien four utilisé pour démilitariser des armes légères. Les résultats s'échelonnent de 20 à 180 000 ppm, ils permettent de visualiser le gradient de concentration en plomb autour du four en fonction des directions du vent et des écoulements d'eau souterraine dominants [112].

Un peu plus récemment, en 2004, le National Energy Technology Laboratory (NETL, États-Unis) a validé la fabrication de deux unités mobiles de mesure *in situ* du carbone dans les sols dans le cadre des directives sur la réduction des émissions de CO₂ [113] [114]. Plus de 1000 échantillons de sols de référence ont été étudiés afin de calibrer l'instrument. Les systèmes LIBS, pour l'instant embarqués dans des véhicules, sont d'ores et déjà opérationnels sur le terrain. A terme, il s'agira de réaliser un prototype portable pouvant atteindre une précision de 5 à 30 % sur les mesures *in situ*, et pour un coût très faible.

Une équipe espagnole a développé la LIBS mobile à partir de 2003, d'abord dans le cadre de l'analyse qualitative (Mo, Ti, Nb) et quantitative (Cr, Ni, Mn) de déchets d'acier [115]. Le système comporte une sonde manuelle de type « pistolet » reliée à une unité transportable montée sur un chariot. Pour la partie quantitative, les auteurs obtiennent des justesses moyennes de 2 à 5 % et des répétabilités de 1 à 10 %¹⁰. Le système a ensuite été testé sur site pour déterminer par depth-profiling l'épaisseur de la couche altérée à la surface des parois d'une grotte avec une répétabilité de 6 à 20 % [116]. En parallèle, la même équipe a mis au point un dispositif capable de réaliser des mesures jusqu'à 12 m de distance sur des roches, des sols et des végétaux [117]. Le plasma formé est observé par un télescope en sortie duquel est connectée la fibre de collecte reliée au spectromètre. Les résultats préliminaires en laboratoire montrent que l'humidité et la salinité de la surface analysée pénalisent le signal. Les limites de détection sont proches de 2000 ppm pour le chrome et le fer.

Enfin, dans une application plus géologique, la NASA a lancé un appel d'offres pour la réalisation d'un appareil de mesure de la composition des roches et du sol martiens. Le système sera embarqué en 2009 sur le Mars Science Laboratory rover. Le Los Alamos National Laboratory associé au CEA Saclay, au CNES et à

¹⁰Une régression multilinéaire inverse aux moindres carrés (*Inverse Least-Squares Regression*) est utilisée pour parvenir à ces performances.

l'Observatoire Midi-Pyrénées ont proposé la LIBS comme technique d'identification à distance. Le dispositif proposé aura pour rôle de repérer les matériaux martiens inconnus jusqu'à 13 m de distance. Un second dispositif utilisant une autre technologie sera ensuite utilisé pour la mesure de la composition voire pour effectuer des prélèvements. Le système LIBS, bien que n'étant pas employé pour les mesures quantitatives, annonce des limites de détection de 2 à 1000 ppm selon l'élément [118] [74] [73] [67] [119].

2.3.2 Autres applications liées à l'environnement

La LIBS a été employée avec succès dans les secteurs de l'environnement autres que les sols, notamment dans le traitement des déchets, l'analyse de liquides pollués ou l'analyse d'aérosols. Ainsi Moskal et al. [120] ont mis au point un système LIBS en ligne pour le recyclage du bois capable de trier sur un tapis roulant des échantillons ayant subi ou non un traitement conservateur à partir de chrome, de cuivre et d'arsenic (CCA). L'identification se fait simplement à l'aide d'une raie d'émission du chrome ; le taux d'identification correcte obtenu est de 98 %, toutes essences confondues. Récemment, Martin et al. [121] ont étendu l'identification de bois traité par LIBS à d'autres produits que le CCA, à savoir l'ACQ, contenant du cuivre, et l'AZCA, contenant de l'arsenic, du cuivre et du zinc — il s'agit ici d'une étude de laboratoire. À l'aide d'une analyse multivariée des spectres — analyse en composantes principales (ACP) et régression aux moindres carrés partiels (PLS), cf. Chap. 4 —, les auteurs identifient le type de traitement et même certaines essences de bois traités par le même produit, et déterminent la concentration en cuivre, chrome, zinc et arsenic dans les échantillons.

Fink et al. [122] ont utilisé un système LIBS en ligne intégré à une installation de recyclage de déchets plastiques d'équipements électriques et électroniques. À l'aide des mêmes techniques multivariées et d'un algorithme génétique, ils mesurent la concentration en plusieurs métaux (Sb, Ti, Sn, Cd...) dans les échantillons avec une justesse de 15 à 25 %. La limite de détection est de 8 ppm pour le titane. Dans la lignée de cette étude, Stepputat et al. [123] ont mis au point un système muni d'un autofocus permettant d'ajuster la distance de focalisation du laser sur des échantillons en mouvement sur un tapis roulant à une vitesse de l'ordre de 1 m/s. Les éléments mesurés sont Br, Cd, Cr, Hg, Pb et Sb ; excepté pour le plomb les limites de détection obtenues sont inférieures aux recommandations européennes (100 ppm pour tous ces éléments sauf le brome). En parallèle, une classification en ligne des échantillons est réalisée : pour un métal donné, on définit 4 classes de concentrations croissantes. Le taux d'identification correcte est de 95 % pour Cr, Pb et Sb. En ce qui concerne le recyclage des métaux, Goode et al. [124] ont par exemple étudié plusieurs techniques de traitement des spectres dans le but d'identifier des alliages divers (aluminiums, aciers, laitons, alliages de nickel, de cuivre, et de zirconium). 97.4 % des échantillons sont ainsi correctement affectés à une classe d'alliage à partir

d'un seul tir laser, 80 % d'entre eux sont correctement affectés à leur bonne sous-classe (par exemple acier haute température/acier inoxydable).

Dans le cadre de l'analyse de l'eau, Arca et al. [125] tracent les courbes d'étalonnage pour le calcium, le magnésium et le chrome, avec une répétabilité des mesures de l'ordre de 5 %. Dans le cas du chrome, ils obtiennent une limite de détection de 0.1 ppm. Dockery et al. [126] ont dosé le chrome III et le chrome VI. Le premier est isolé en filtrant la solution à l'aide d'une membrane d'extraction, puis le filtrat — ne contenant plus que du Cr VI — réagit avec un agent réducteur avant d'être lui-même filtré par une seconde membrane. Ensuite la masse de chrome est mesurée par LIBS sur chacune des deux membranes avec une limite de détection estimée à 500 ng. Kumar et al. [127] utilisent un nébuliseur pour analyser le magnésium, le manganèse et le chrome dans l'eau avec des limites de détection respectives de 0.17, 0.6 et 0.16 ppm. Lo et al. [128] utilisent un laser excimère ArF à 193 nm et parviennent à des limites de détection de certains éléments dans l'eau dans la gamme ppb voire en dessous : 0.4 ppb pour Na, 3 ppb pour Ca, 7 ppb pour Ba et 300 ppb pour Pb. Dans ce dernier cas, la limite de détection est divisée par 2 (136 ppb) en re-chauffant le plasma au moyen d'une seconde impulsion d'un laser Nd :YAG à 1064 nm séparée de la première de 1.5 μ s [129]. Enfin Vander Wal et al. [130] évaporent la solution à analyser sur un substrat de graphite et effectuent ensuite une mesure par LIBS sur ce substrat. Les limites de détection pour une quinzaine de métaux — initialement sous forme de nitrate ou de chlorure — sont inférieures à 1 ppm, excepté pour le plomb (2 ppm), l'arsenic (5 ppm) et le mercure (10 ppm).

L'analyse de l'air et des aérosols est également un champ important de la recherche en LIBS, que ce soit pour des applications sécuritaires — identification de bactéries par exemple — ou pour le contrôle des rejets atmosphériques industriels. Dans ce domaine, dès 1983 Radziemski et al. [131] [4] mesurent les concentrations de Be, P, Na, As, Hg, F et Cl dans l'air avec des limites de détection proche de 600 μ g/m³ pour As et Hg. Neuhauser et al. [132] ont mis au point un système mobile capable de mesurer le chrome en ligne dans un gaz d'échappement avec une limite de détection de 14 μ g/m³ — la réglementation allemande étant de 1 mg/m³. En laboratoire Martin et al. [133] descendent jusqu'à 0.4 μ g/m³. Fisher et al. [93] optimisent les paramètres expérimentaux pour la détection de As, Be, Cd, Cr, Hg et Pb dans des aérosols. Lombaert et al. [134] analysent par LIBS les particules émises par un moteur diesel et collectées par des filtres. Ils détectent qualitativement une douzaine d'éléments. Dudragne et al. [135] analysent le fluor, le chlore, le carbone et le soufre dans l'air et obtiennent des limites de détection respectives de 30, 90, 36 et 1500 ppm avec une répétabilité de l'ordre de 10 % pour un temps de mesure de 20 s. Ils parviennent de plus à identifier la formule partielle des molécules analysées à partir des rapports des raies d'émission des différents éléments. Enfin, Nunez et al. [136] cherchent à mesurer la concentration d'acide sulfurique dans l'air à partir de l'émission du soufre. Leurs résultats par LIBS ne sont guère probants car la mesure est longue et insuffisamment sensible, mais les auteurs soulignent

que les performances pourraient être largement améliorées en modifiant le dispositif expérimental, notamment en augmentant le taux de répétition du laser.

Dans le cadre d'applications environnementales, la LIBS en tant que technique de spectrométrie atomique a une concurrente principale : la fluorescence X — cf. § 1.3.2. Pour cette raison, plusieurs auteurs ont comparé les deux méthodes d'analyse. Nous avons déjà mentionné le projet SCAPS au paragraphe précédent, mais donnons quelques exemples supplémentaires. Ainsi Marquardt et al. [137] s'intéressent au plomb dans les peintures. Ils effectuent des mesures à l'aide d'un appareil fibré et discutent des résultats par comparaison aux systèmes de fluorescence X à source radioactive. Ils normalisent le signal du plomb par rapport à celui du titane et montrent qu'il n'y a pas d'effet de matrice entre ces deux éléments. La courbe d'étalonnage obtenue est bien linéaire, avec des répétabilités typiques de 20–30 %. Les auteurs soulignent l'avantage de la LIBS en termes de résolution en z : en tirant plusieurs dizaines de coups au même endroit, on accède à une information résolue en profondeur à laquelle n'a pas accès la fluorescence X. On peut ainsi déterminer si plusieurs couches de peinture se sont superposées au fil du temps. Solo-Gabriele et al. [138], comparent les performances de la LIBS à celles de la fluorescence X pour l'identification en ligne de bois traités. Ils montrent que la fluorescence X est pénalisée par sa distance de travail ($< 2\text{cm}$), alors que les résultats donnés par la LIBS se dégradent sensiblement si le bois est trempé ou dans un état de pourriture avancé. Finalement les performances des deux techniques sont globalement équivalentes. Enfin Michaud et al. [139] pointent le fait que la fluorescence X ne détecte pas les éléments légers et mesurent par LIBS la teneur en silice de boues de minerai de fer. Ces quelques exemples illustrent que LIBS et fluorescence X sont comparables d'un point de vue analytique. Le fait de pouvoir effectuer des mesures à distance, la rapidité et la résolution spatiale sont les principaux avantages comparatifs de la LIBS. Les systèmes de fluorescence X à tube à rayons X sont plus réellement portables et bénéficient d'une plus grande ancienneté sur le marché — les systèmes à source radioactive étant extrêmement contraignants d'utilisation du fait de la réglementation sur la radioprotection.

2.4 Conclusion

La spectroscopie sur plasma induit par laser est une technique à la fois simple dans sa mise en œuvre et complexe dans la compréhension des effets qu'elle met en jeu et dans le nombre de degrés de liberté offerts à l'expérimentateur. Prétendre à l'exhaustivité sur le sujet est bien sûr illusoire. La LIBS a plus de 40 années d'existence, pourtant les phénomènes d'interaction laser–matière, d'expansion et d'émission du plasma sont encore loin d'être totalement compris. Dans ce chapitre, nous avons décrit par le menu les différents paramètres intervenant dans une expérience de LIBS et leur influence sur les processus d'ablation, sur le signal émis et sur les performances analytiques de la LIBS. Dans la dernière partie, nous nous sommes

concentrés sur les études en lien avec l'environnement, avec un accent particulier sur l'analyse des métaux lourds dans les sols et sur les systèmes utilisables sur site. Celles-ci sont nombreuses et variées en raison de la simplicité opératoire de la LIBS et de ses avantages uniques que sont la compacité, la rapidité, la possibilité de faire des mesures multiélémentaires et à distance, et l'absence de préparation de l'échantillon.

Nous avons désormais toutes les cartes en main pour relier notre objectif initial — la mesure des métaux dans les sols — à l'outil LIBS que nous avons décrit en détail dans ce chapitre. Nous avons pu constater à plusieurs reprises que la LIBS était d'ores et déjà opérationnelle pour l'analyse quantitative des sols, avec des performances analytiques bien définies et des limites de détection généralement inférieures aux réglementations environnementales. La question est donc de savoir dans quelle direction nous tourner afin d'améliorer les performances reportées dans la littérature et comment définir les paramètres d'un système LIBS innovant. Dans ce but, deux pistes s'offrent à nous : l'étude du régime femtoseconde et le développement d'outils avancés de traitement des spectres.

Chapitre 3

Dynamique temporelle du plasma

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie a cofinancé ce projet de thèse avec la Région Aquitaine afin d'évaluer les potentialités de la spectroscopie sur plasma induit par laser pour la mesure quantitative des métaux lourds dans les sols. Lorsque nous avons commencé ce travail de recherche en 2003, nous avons eu à cœur de répondre à ce problème en ne nous limitant pas aux solutions existantes, mais en explorant de nouvelles voies afin d'améliorer les performances de cette technique d'analyse. L'une des pistes les plus évidentes qui s'offrait à nous à ce moment-là était l'étude de la LIBS en régime femtoseconde, et ce pour deux raisons principales. Premièrement, la physique des interactions lumière–matière en régime ultracourt fait partie des axes de recherche prioritaires du laboratoire d'accueil, et plus particulièrement de l'équipe dans laquelle j'ai travaillé qui bénéficie d'une longue expertise dans ce domaine ; la LIBS en régime femtoseconde était donc une voie « naturelle » d'investigations.

Deuxièmement, la lecture des travaux de différents auteurs, quoique souvent contradictoires, semblait tout à fait prometteuse quant aux avantages des impulsions ultracourtes par rapport aux dispositifs LIBS nanoseconde classiques. Chichkov et al. [1] montraient par exemple que l'ablation femtoseconde était beaucoup plus nette que l'ablation nanoseconde et *a priori* plus reproductible. Margetic et al. [2] parvenaient à la même conclusion, et ajoutaient que la mesure quantitative du rapport Zn/Cu dans un échantillon de laiton était deux fois plus précise en régime ultracourt. Eland et al. [3] [4] remarquaient que la durée de l'émission était plus longue en régime nanoseconde et que le continuum dû au Bremsstrahlung était nettement plus intense. Le Drogoff et al. [5] faisaient la même observation et notaient également que les raies d'émission étaient plus fines en régime femtoseconde.

Dès lors, plusieurs questions se posent du point de vue fondamental et analytique pour évaluer l'intérêt des impulsions ultracourtes dans le cadre du problème posé — on cherche à *mesurer* la concentration d'une espèce dans un échantillon :

- Quels sont les mécanismes physiques de l'*ablation laser* en régime nanoseconde et femtoseconde ?
- La *composition du plasma* reflète-t-elle celle de l'échantillon ?
- Quels sont les phénomènes régissant l'*émission du plasma* ?
- Quelle est la *quantité* de signal utile et quelle est sa *qualité*, c'est-à-dire la répétabilité, le rapport signal sur fond et le rapport signal sur bruit ?
- Comment *exploiter* ce signal pour effectuer une analyse quantitative ?

Dans la première partie de ce chapitre nous considérerons les deux premières questions à travers une étude bibliographique préalable sur la formation du plasma et sur sa composition en termes de distribution de taille des particules et de stœchiométrie par rapport au matériau massif. Puis nous effectuerons une comparaison de l'émission du plasma entre les régimes nanoseconde et femtoseconde. Le plasma ayant une durée de vie limitée qui impose de collecter son émission lumineuse dans une fenêtre temporelle donnée, cette comparaison passe nécessairement par l'étude de l'évolution du signal au cours du temps. Les résultats de cette étude nous permettront par la suite de discuter du dernier point, c'est-à-dire du traitement analytique des spectres LIBS.

3.1 Étude des régimes nano- et femtoseconde

En LIBS l'ablation laser constitue la phase la plus importante de l'expérience, car elle conditionne la formation du plasma dont on analyse ensuite le rayonnement pour effectuer une mesure quantitative. Il est donc crucial de bien comprendre cette étape initiale. Cependant les processus physiques de l'ablation dépendent fortement de la durée de l'impulsion excitatrice. Aussi la comparaison des régimes nanoseconde et femtoseconde est-elle indissociable de la description des mécanismes de l'interaction laser-matière. De la même manière, la durée d'impulsion est un paramètre clef pour caractériser les propriétés du plasma : taille et géométrie de la plume, température et densité d'électrons, granulométrie et stœchiométrie des particules ablatées, etc. Dans cette section, nous nous intéressons donc aux phénomènes physiques liés à l'ablation laser et à la création du plasma, en régime nanoseconde et femtoseconde.

3.1.1 Ablation laser

L'ablation laser représente un champ de recherche en soi, touchant plusieurs secteurs tels que le micro-usinage [6], le dépôt de couches minces [7], la médecine [8], la restauration d'œuvres d'art et de monuments [9], la génération d'impulsions X ou la chimie analytique à travers les techniques couplées du type ablation laser-spectrométrie de masse ou spectrométrie optique (LA-ICP-MS ou LA-ICP-AES) permettant l'analyse directe des solides [10] [11]. Ses mécanismes dépendent à la fois

des propriétés du matériau et des caractéristiques de l'impulsion, en particulier sa durée qu'il faut comparer aux temps caractéristiques du comportement des électrons dans le matériau. Ces échelles de temps sont les suivantes [12] :

- 1 fs : absorption des photons par les électrons.
- 100 fs : thermalisation des électrons. C'est le temps nécessaire pour atteindre une distribution thermique d'énergie des électrons (distribution de Fermi–Dirac) après avoir absorbé l'énergie du laser.
- 1 ps : refroidissement des électrons et transfert d'énergie vers les atomes neutres et les ions. Une estimation détaillée de ce temps caractéristique est donnée dans la réf. [13] dans le cas du cuivre et de la silice.
- 10 ps : diffusion thermique dans le matériau. C'est le temps nécessaire pour atteindre une distribution thermique d'énergie des phonons (distribution de Bose–Einstein).
- 100 ps : fonte du matériau et début de l'ablation¹.

Ainsi la picoseconde, correspondant à la relaxation électrons–réseau, fournit un ordre de grandeur de la limite entre les phénomènes thermiques et non thermiques. En conséquence l'interaction laser–cible ne sera pas de même nature selon que l'on se place en régime d'excitation « standard », c'est-à-dire avec des impulsions nanoseconde, ou *ultracourt*, c'est-à-dire avec des impulsions de l'ordre de 100 fs ou moins. Dans ce cas l'impulsion est trop brève pour que les atomes neutres et les ions aient le temps de réagir avant la fin de l'interaction laser–matière, alors qu'en régime nanoseconde l'ablation démarre *bien avant la fin de l'impulsion*, ce qui implique une interaction entre le plasma en formation et le laser. En d'autres termes, en régime ultracourt ni conduction thermique ni mouvement de matière n'interviennent pendant la durée de l'impulsion ; en régime nanoseconde on a à la fois un transfert de chaleur et l'expansion du plasma lors de l'interaction avec le laser — ce couplage complique notablement la modélisation de l'ablation. Nous allons détailler les différents processus qui interviennent dans les deux cas.

En régime nanoseconde

Du point de vue temporel, le temps de relaxation électrons–neutres et électrons–ions étant très largement inférieur à la durée d'une impulsion nanoseconde, on peut considérer que les électrons et les atomes se comportent de manière adiabatique par rapport à l'excitation du laser. Ceci signifie que l'énergie du laser absorbée par les électrons est *instantanément* convertie en chaleur par le couplage électrons–réseau. Les températures des électrons et des particules plus lourdes sont alors égales et suivent instantanément les variations d'intensité de l'impulsion. Le matériau est donc successivement fondu puis vaporisé. Réciproquement, du point de vue spatial on peut dire que la longueur caractéristique de diffusion thermique $l_{th} = \sqrt{D\tau}$,

¹Liu et al. [14] calculent par exemple que la température de fusion d'un alliage cuivre–zinc (35 % de zinc), soumis à une impulsion de 5 ns à 266 nm pour une fluence correspondante de 1.3 J/cm², est atteinte au bout de 0.2 ns.

où D est la diffusivité thermique de la cible et τ la durée d'impulsion, est bien supérieure à la profondeur de pénétration du laser $l_{abs} = 1/\alpha$, avec α le coefficient d'absorption du matériau (m^{-1}) [6]. L'approche thermique offre ainsi un point de départ relativement simple pour modéliser l'ensemble du processus d'ablation, et elle est utilisée à cette fin par de nombreux auteurs [1] [15] [16] [17] [18] [19]. Elle se résume à l'équation de conduction de chaleur à une dimension dans laquelle on néglige la contribution du couplage électrons-réseau :

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) + I(t) A \alpha \exp(-\alpha z) \quad (3.1)$$

avec ρ la densité de la cible ($kg.m^{-3}$), C sa capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), T sa température (K), κ sa conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), A le coefficient de transmission en intensité à l'interface et $I(t)$ la densité volumique de puissance du laser ($W.m^{-3}$). La direction z est normale à la surface.

Cette approche simplifiée « orientée matériau » néglige l'interaction entre la fin de l'impulsion et le plasma en expansion ; elle n'est donc valable que lorsque l'on travaille près du seuil d'ablation² — il est de l'ordre de 0.1 à 1 J/cm² pour les métaux³ [21] [13] [18] — et que le plasma formé, peu dense, n'absorbe pratiquement pas la radiation incidente. On dit qu'il est *optiquement mince*. Dans le cas contraire il faut prendre en compte le couplage entre la cible, le laser et le plasma. En régime d'excitation nanoseconde, l'interaction entre le laser et le plasma en expansion fait intervenir trois mécanismes principaux [15] :

- Le *Bremsstrahlung inverse* est l'absorption d'énergie de l'impulsion par un électron libre du métal au voisinage d'un atome neutre ou d'un ion. Cette énergie est convertie en énergie cinétique. Ce phénomène est le réciproque exact du Bremsstrahlung que nous avons décrit au § 2.1.2. La théorie montre que la section efficace d'absorption par Bremsstrahlung inverse varie comme λ^3 pour les électrons au voisinage des ions et comme λ^2 au voisinage des neutres, elle est donc beaucoup plus importante dans l'infrarouge que dans l'ultraviolet.
- La *photoionisation* correspond à l'absorption par un atome d'un photon laser d'énergie suffisante pour l'ioniser. Cette énergie n'est pas nécessairement égale au potentiel d'ionisation de l'atome si celui-ci se trouve dans un état excité. Ce processus, contrairement au précédent, est favorisé par les courtes longueurs d'onde.
- L'*ionisation par avalanche* ou *en cascade* est provoquée par un électron dont l'énergie cinétique est suffisante pour ioniser par collision un atome voisin. Par Bremsstrahlung inverse, le nouvel électron libre va à son tour gagner de l'énergie cinétique et peut ioniser de la même façon un atome voisin. Le nombre d'électrons libres ainsi créés croît alors exponentiellement pendant l'interaction avec le laser. Notons que ce processus démarre aléatoirement à partir d'un

²Défini comme étant la fluence minimale au-delà de laquelle on observe une éjection de matière [20].

³Pour fixer les idées une impulsion de 10 ns de 100 μJ focalisée sur un spot de 100 μm de diamètre correspond à une fluence de l'ordre de 1 J/cm², soit une irradiane de 10⁸ W/cm².

électron dont l'énergie de liaison est inférieure à celle des autres — par exemple en raison de la présence d'un défaut local du matériau — et qui sera ionisé en premier.

De fait, si la fluence incidente est importante, au voisinage de la surface du matériau la densité d'électrons libres générés par Bremsstrahlung inverse et ionisation par avalanche peut atteindre la *densité critique*. Celle-ci est définie comme étant la densité N_e pour laquelle la fréquence plasma $\omega_p = \sqrt{N_e e^2 / \epsilon_0 m_e}$ (SI) égale la fréquence du laser ω_l , elle dépend donc de la longueur d'onde d'excitation. Elle est de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} à 800 nm, soit environ 100 fois moins que la densité de l'aluminium solide et 10 fois plus que la densité de l'air. Lorsque $N_e \ll N_c$ ou $\omega_p \ll \omega_l$ — par exemple dans les plasmas dilués — la partie réelle de l'indice du milieu est très grande devant sa partie imaginaire et l'impulsion le traverse en étant partiellement absorbée et partiellement réfléchi. À l'inverse si $N_e \gg N_c$ ou $\omega_p \gg \omega_l$ — cas des métaux ou des plasmas denses — l'indice du milieu est imaginaire pur et la lumière est totalement réfléchi. Le plasma présentant un gradient de densité dans la direction du laser, la transition est progressive entre les situations où $N_e \ll N_c$ et $N_e \gg N_c$. Selon l'endroit où l'on se trouve dans la plume, l'énergie de l'impulsion est perdue avant d'atteindre la cible soit par absorption classique et Bremsstrahlung inverse dans les zones de faible densité, soit par réflexion totale dans les zones de forte densité. Bogaerts et al. [16] ont ainsi montré par des simulations de l'ablation nanoseconde du cuivre que l'écrantage de la cible par la plasma apparaît pour des irradiances supérieures à $2 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$, et que pour des irradiances comprises entre 10^7 et 10^{10} W/cm^2 la quantité d'énergie parvenant à la cible ne varie que très peu, malgré 3 ordres de grandeur d'écart sur l'intensité incidente.

Quant aux mécanismes provoquant l'éjection de matière, ils sont évidemment de nature thermique : la cible localement chauffée par le laser fond, puis la vaporisation du matériau a lieu au niveau de la phase liquide. Celui-ci, soumis à une irradiation intense, est rapidement porté à une température supérieure à sa température de vaporisation. Il se trouve alors dans une situation d'instabilité thermodynamique dans laquelle de petites fluctuations de densité au sein de la couche liquide entraînent la formation de bulles de vapeur dont la taille, augmentant rapidement, provoque une expulsion violente de gouttelettes liquide hors de la surface sur une échelle de temps de quelques centaines de picosecondes. C'est ce que l'on appelle l'*explosion de phase* [22] [23] [24]. L'ablation s'effectue donc à partir d'un milieu dynamique et instable, ce qui complique considérablement la modélisation précise du processus global et pénalise en particulier sa reproductibilité [20]. D'autres études basées sur des simulations de l'ablation aux niveaux micro- et mésoscopique contestent cependant cette interprétation et attribuent l'éjection de matière à un autre phénomène, la *fragmentation* [25] — v. § suivant — bien que l'observation de particules sphériques n'aille pas dans le sens d'une ablation d'origine mécanique [26]. Enfin, l'onde de choc provoquée par l'expansion du plasma, et l'expansion du plasma elle-même, entraînent également des instabilités hydrodynamiques à la surface de la couche liquide qui

favorisent l'éjection de particules⁴ — « éclaboussures » et anneau de matière en périphérie du cratère typiques de l'ablation nanoseconde [1] [27].

En régime femtoseconde

En régime femtoseconde, le couplage électrons–phonons n'intervient pas pendant la durée de l'impulsion : les ions restent froids pendant que les électrons absorbent l'énergie du laser, ou encore la profondeur de pénétration du laser est supérieure à la longueur de diffusion thermique ($l_{abs} > l_{th}$). On peut ainsi découpler d'une part l'absorption d'énergie par la cible, d'autre part l'éjection de matière à partir d'un état du matériau fortement hors équilibre. Comme en régime nanoseconde, le Bremsstrahlung inverse, la photoionisation et l'ionisation par avalanche participent à l'excitation des porteurs. Mais d'autres mécanismes d'ionisation apparaissent en raison de la puissance crête considérable des impulsions femtoseconde — 4 à 6 ordres de grandeur supérieure à celle d'impulsions nanoseconde —, en particulier [28] :

- L'*ionisation multiphotonique* est l'ionisation d'un atome par absorption simultanée de plusieurs photons dont l'énergie cumulée dépasse le potentiel d'ionisation du niveau d'énergie sur lequel se trouve l'électron. Elle est d'autant plus probable que le nombre de photons requis est faible ; par conséquent elle est favorisée aux courtes longueurs d'onde qui nécessitent moins de photons pour atteindre une énergie donnée.
- L'*ionisation tunnel*, comme l'ionisation multiphotonique, a été décrite théoriquement par Keldysh [29]. Elle intervient lorsque le champ électrique incident est suffisamment important pour déformer les barrières de potentiel qui maintiennent l'électron dans le champ du noyau d'un atome. L'électron est alors éjecté. Étant donné l'intensité du champ laser requise pour avoir de l'ionisation tunnel, elle n'est susceptible d'avoir lieu qu'en régime femtoseconde.
- Des études théoriques montrent que d'autres mécanismes plus complexes pourraient jouer un rôle dans les diélectriques pour des impulsions inférieures à 40 fs, par exemple l'ionisation d'un électron de la bande de valence par collision inélastique avec un électron libre d'énergie non suffisante à l'ionisation, mais assisté par une absorption multiphotonique. À notre connaissance ces phénomènes n'ont toutefois pas été mis en évidence expérimentalement.

Les processus dominants dépendent des paramètres de l'impulsion et de la nature du matériau — métal/diélectrique, solide/liquide, etc. [30]. De plus, une fois définis ces mécanismes et leurs importances respectives, il reste à modéliser l'ablation proprement dite, c'est-à-dire le mouvement de matière. La description de tous ces phénomènes ne fait pas l'objet d'un consensus dans la communauté [28] ; nous en donnons ci-dessous une illustration en proposant quelques éléments de réflexion issus de la littérature. On observera que les interprétations des différents auteurs

⁴D'après Bogaerts et al. [16], la masse ablatée par vaporisation est faible (< 5 %) par rapport aux mécanismes d'éjection de liquide.

divergent, ce qui montre bien l'intérêt de cette thématique en termes de recherches fondamentales — et le travail restant à fournir pour parvenir à une vision unifiée de l'ablation femtoseconde !

- Pour des durées d'impulsion τ longues, l'ablation s'explique par la diffusion thermique dans la cible et le seuil de dommage varie comme $\sqrt{\tau}$ [1] [28]. En-deçà de $\tau \approx 10$ ps, cette loi n'est plus vérifiée, ce qui est le signe d'un mécanisme d'ionisation rapide de la cible, seul capable d'expliquer l'ablation lorsque la durée de l'impulsion est trop courte pour que démarre l'expansion du plasma [12]. Pour Perry et al. [31] l'ionisation multiphotonique et l'ionisation par avalanche sont les phénomènes dominants. Mais la part respective de ces deux mécanismes dépend non linéairement de l'intensité incidente. Ainsi dans le cas de la silice soumise à une impulsion de 100 fs à 1064 nm pour une irradianance de $2 \cdot 10^{13}$ W/cm² ⁵, l'ionisation par avalanche domine. À 10^{14} W/cm², c'est l'ionisation multiphotonique qui prévaut, entraînant une ionisation totale de la cible en 20 fs [13] — dans le volume d'interaction défini par la profondeur de pénétration du laser.
- Joglekar et al. [32] se distinguent en donnant un rôle clef à l'ionisation tunnel aux fluences très proches du seuil d'ablation pour les diélectriques⁶. Observant la remarquable reproductibilité des trous obtenus en régime femtoseconde dans cette gamme d'énergie, les auteurs émettent l'hypothèse que celle-ci doit reposer sur un paramètre déterministe de l'interaction. Ce paramètre serait la densité surfacique d'électrons de valence — homogène sur la surface de la cible — et le mécanisme associé la production d'électrons libres « sources » par ionisation tunnel, suivie par une ionisation *totale* par avalanche dans le volume d'interaction. À partir de différents matériaux, les auteurs mesurent expérimentalement le seuil d'ablation en fonction du gap et trouvent que celui-ci ne dépend pas de la polarisation incidente du laser, une caractéristique de l'ionisation tunnel. Ils attribuent donc à cette dernière le rôle de déclencheur du processus d'ablation plutôt qu'à l'ionisation multiphotonique.
- Quel que soit le mécanisme d'ionisation, si la fluence est suffisante la densité d'électrons atteint rapidement en surface la densité critique. Dès lors le plasma réfléchit comme un métal la radiation incidente [34]. Notons que ce plasma formé au niveau de la surface est bien un plasma au sens général du terme — c'est-à-dire un milieu ionisé — et ne doit pas être confondu avec la *plume* du plasma, qui est l'objet d'étude de la LIBS, dont l'expansion démarre bien après l'impulsion femtoseconde. Lorsque l'on travaille très au-dessus du seuil

⁵Ceci correspond à une impulsion de 100 fs de 200 μ J focalisée sur un spot de 100 μ m de diamètre, pour une fluence équivalente de l'ordre de 2 J/cm².

⁶Dans le cas particulier des diélectriques, plus le gap est grand, plus faible est la part de l'ionisation multiphotonique par rapport à l'ionisation par avalanche [33]. Toutefois lorsque le matériau est totalement ionisé, quel que soit son état initial, la cible dont la surface est alors constituée d'un gaz d'électrons libres se comporte comme un métal [31].

d'ablation (100 fois plus haut), le matériau est totalement ionisé en quelques femtosecondes [13] et la quasi-totalité (90 %) de l'énergie de l'impulsion est réfléchi [31]. Pour certains auteurs, cela implique un rôle important du plasma dans le processus d'ablation, par effet thermique au contact de la cible [35].

- En ce qui concerne le mouvement de matière, Gamaly et al. [13] proposent une explication électrostatique des tous premiers instants de l'ablation (< 1 ps). Pendant l'interaction avec le laser, les électrons peuvent acquérir une énergie cinétique suffisante pour être éjectés de la cible, alors que les ions lourds restent immobiles. Ceci crée un champ électrique de charge d'espace intense qui arrache les ions de la cible avant même la fin de l'impulsion. Dans le même ordre d'idée, Jia et al. [36] suggèrent que la diffusion des électrons libres vers la surface provoque en quelques centaines de femtosecondes une répulsion électrostatique des ions restés en profondeur qui déclenche l'ablation. Juste après l'impulsion, le comportement de la cible peut être décrit thermiquement [25], c'est-à-dire que la formation du plasma obéit aux mêmes phénomènes qu'en régime nanoseconde, à ceci près que l'impulsion est passée depuis longtemps et n'interagit pas avec le plasma. Après avoir instantanément absorbé l'énergie du laser, la cible fond avant d'être vaporisée. Au voisinage du seuil d'ablation (< 1 J/cm²) l'explosion de phase est le mécanisme dominant d'éjection de matière. Au-delà de 1 J/cm² celle-ci n'est plus gouvernée par l'explosion de phase mais par la *fragmentation* de la cible. En effet l'irradiation provoque un stress du matériau en un temps très bref par rapport à son temps de relaxation mécanique. On assiste alors à la création de surfaces internes dans la phase liquide et à la fracturation de la phase solide de la cible [22] [25]. L'échelle de temps de ce phénomène est du même ordre de grandeur que l'explosion de phase, soit quelques centaines de picosecondes. Von der Linde et al. [37] vont également dans le sens d'une description thermique de l'ablation femtoseconde aux faibles fluences en montrant expérimentalement que pour une durée d'impulsion de 100 fs le matériau (métal ou semiconducteur) subit une élévation de température à *volume constant*. Il fond d'abord, puis l'on assiste à une expansion isentropique de la matière ablatée dans une phase hétérogène, mélange de vapeur et de liquide. Le temps caractéristique de l'ablation — correspondant au début de l'éjection de matière — est de l'ordre de la nanoseconde.

Faisons un bref bilan des mécanismes de l'ablation laser nanoseconde et femtoseconde. La principale différence entre les deux régimes est la nature thermique de l'interaction dans le premier cas, alors que dans le deuxième cas elle résulte de l'ionisation de la cible — probablement totale dans le volume de pénétration du laser — dont l'efficacité dépend fortement des paramètres de l'impulsion. En revanche, le mouvement de matière en régime nanoseconde est provoqué par des processus plus incontrôlables liés aux instabilités hydrodynamiques de la couche liquide et moins dépendants du laser. De manière générale, les effets thermiques nuisent à la reproductibilité de l'ablation et peuvent affecter l'analyse du plasma. Il faut également

souligner que le régime femtoseconde n'est pas à l'abri des effets thermiques dès lors que l'on travaille très au-dessus du seuil d'ablation. D'autre part, dans ces conditions on atteint rapidement la densité critique, au détriment de l'efficacité d'ablation puisque l'impulsion est réfléchiée avant d'arriver à la cible. D'un autre côté le plasma doit être suffisamment lumineux pour pouvoir effectuer une mesure spectrométrique, ce qui impose de travailler à une fluence suffisamment haute. Il s'agit donc de trouver un compromis entre les conditions idéales de l'ablation et les conditions idéales de l'analyse du plasma, qui ne coïncident pas tout à fait.

3.1.2 Étude granulométrique du plasma

La LIBS a pour objectif de mesurer la composition *d'un échantillon* et étudie pour cela l'émission lumineuse *du plasma* ; il ne s'agit pas d'une analyse directe du matériau au sens strict du terme. Il est donc impératif de caractériser le plasma en répondant aux trois questions suivantes :

- Quelle est la distribution de taille des particules dans le plasma ?
- La composition des particules est-elle le reflet de celle du matériau massif ?
- Quelles particules contribuent au signal LIBS ?

L'idéal est bien entendu que le plasma ait une composition stœchiométrique par rapport à l'échantillon et que la plus grande fraction possible de matière ablatée émette de la lumière. Notons que contrairement aux techniques analytiques du type LA-ICP-MS ou LA-ICP-AES qui utilisent un étage permettant d'atomiser les particules, en LIBS il ne suffit pas que l'aérosol ait une composition *globalement stœchiométrique* : il faut que les particules *qui rayonnent* le soient.

Distribution de taille des particules et stœchiométrie

Les particules ablatées par une impulsion laser ont une taille typiquement comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres. En fonction des mécanismes de formation de ces particules, leur composition n'est pas nécessairement stœchiométrique par rapport au matériau massif : c'est ce qu'on appelle le *fractionnement*. Ce phénomène dépend fortement des paramètres du laser — durée d'impulsion, fluence, longueur d'onde.

Prenons l'exemple très pédagogique des alliages cuivre-zinc (laitons) : ce type de matériau constitue un cas d'école étudié par plusieurs auteurs pour mettre en évidence les phénomènes influençant la composition du plasma [2] [14] [38] [39]. De manière générale, en régime d'ablation thermique (nanoseconde) les particules les plus grosses résultent de l'expulsion de gouttelettes liquides de la cible⁷ ; les parti-

⁷Cette affirmation s'appuie entre autres sur l'observation des particules formées au microscope, visiblement sphériques et non agglomérées [38].

cules plus fines se forment plutôt par nucléation et par condensation de la vapeur. D'autre part l'ablation thermique des constituants élémentaires de la cible dépend naturellement de leurs propriétés thermodynamiques intrinsèques, c'est-à-dire de leurs enthalpies de fusion et de vaporisation. Ces travaux ont montré que dans le cas d'un alliage cuivre-zinc la composition du plasma était enrichie en zinc par rapport au matériau massif, car cet élément plus volatil que le cuivre est préférentiellement vaporisé. Dans le même temps le cuivre reste à l'état liquide à la surface de l'échantillon. L'aérosol est donc composé de gouttelettes de cuivre solidifié de toutes tailles autour desquelles se sont recondensées la vapeur de zinc et/ou des nanoparticules de zinc déjà formées [14]. Ainsi la proportion de cuivre (en masse) augmente continûment avec la taille des particules, au point que pour les particules les plus grosses on peut s'écarter de plus d'un ordre de grandeur de la stœchiométrie de l'échantillon.

Notons cependant que les résultats expérimentaux d'autres auteurs sur le même type d'alliages — v. par exemple la réf. [40] — ne font pas état d'une tendance aussi nette. Cela peut venir du fait que dans le raisonnement ci-dessus, on néglige les interactions entre les particules ablatées et la fin de l'impulsion, et entre les particules et le plasma notamment. Ces couplages peuvent conduire à une atomisation plus poussée des particules de cuivre après l'ablation et faire intervenir d'autres phénomènes que la simple condensation du zinc sur le cuivre. Sur un tout autre sujet, Chen et al. [41] montrent une dépendance du rapport Zn/Cu à la distance à la cible. Selon eux, aux temps courts (avant 1 ms) les gouttelettes éjectées subissent une vaporisation préférentielle du zinc *pendant leur temps de vol*, alors que la température reste élevée, et cette vaporisation prend un certain temps. Par conséquent, les particules les plus éloignées sont moins riches en zinc.

Ces différents travaux illustrent l'affirmation répandue selon laquelle les effets thermiques sont la cause principale du fractionnement élémentaire [42] [43]. On doit donc les limiter si l'on veut réduire le fractionnement. Ceci est possible de deux façons :

- On passe en régime ultracourt ; nous avons suffisamment insisté sur l'absence d'effets thermiques lors de l'ablation femtoseconde.
- On diminue la longueur d'onde de l'impulsion. De fait, les effets thermiques observés en régime nanoseconde proviennent du chauffage de la cible et du plasma en expansion par Bremsstrahlung inverse (cf. § 3.1.1), dont nous avons vu qu'il était plus efficace dans l'infrarouge que dans l'ultraviolet. Par conséquent, aux courtes longueurs d'onde une fraction plus grande de l'énergie lumineuse est consommée pour photoioniser la cible car l'impulsion est moins absorbée par le plasma. L'efficacité d'ablation — c'est-à-dire la masse ablatée par tir et par unité d'énergie — est donc plus grande [44], et les effets thermiques moins présents, deux caractéristiques qui rapprochent d'ailleurs l'ablation nanoseconde UV de l'ablation femtoseconde.

Ainsi Russo et al. [43] montrent par exemple qu'en régime femtoseconde à 800 nm, à faible fluence l'ablation est stœchiométrique pour la plupart des éléments contenus

dans les échantillons étudiés — des verres. Un fractionnement significatif apparaît toutefois au-delà d'une certaine fluence, semblable à celui obtenu en régime nanoseconde dans l'UV. Dans la lignée de cette étude, Koch et al. [40] effectuent une comparaison directe de l'ablation nanoseconde et femtoseconde d'un alliage cuivre-zinc en changeant seulement la durée d'impulsion, tous les autres paramètres du laser étant constants dans les deux cas. Leurs résultats montrent clairement qu'à fluence modérée (2.5 J/cm^2) l'aérosol femtoseconde a une composition globale identique à celle de l'échantillon, ce qui n'est pas le cas en régime nanoseconde pour lequel le rapport Cu/Zn des particules est inférieur à celui du matériau massif de près de 30 %. En revanche la stoechiométrie des *particules* varie du simple au double selon leur taille. En régime femtoseconde néanmoins, plus de 95 % (en masse) des particules ont une dimension inférieure à 100 nm, le maximum de la distribution de taille se situant vers 15 nm, et leur composition reflète bien celle de l'alliage (en régime nanoseconde la distribution de taille est bimodale, avec une distribution majoritaire centrée vers 15 nm, et une autre moins importante centrée vers 600 nm). D'autre part, lorsque la fluence augmente en régime ultracourt (15 J/cm^2), on observe à la fois un élargissement de la distribution (38 % des particules ont une taille supérieure à 100 nm) qui devient bimodale et un fractionnement plus important, quoiqu'il n'atteigne pas les écarts obtenus en régime nanoseconde même à basse fluence. Sylvestre et al. [35] ont proposé une explication de cette bimodalité : la première distribution, correspondant aux petites particules et faiblement dispersée, provient de l'ablation non thermique de la cible *par l'impulsion*. La deuxième distribution, plus large, correspond aux particules plus grosses et serait issue de l'ablation thermique *par le plasma*.

Toujours sur un alliage cuivre-zinc, Liu et al. [38] effectuent une comparaison directe entre les régimes femtoseconde et nanoseconde à 266 nm. Leurs résultats mettent en évidence une efficacité d'ablation 10 à 15 fois plus élevée en régime ultracourt — donc un signal utile augmenté d'autant — ainsi qu'une répétabilité bien meilleure sur la détermination du rapport Zn/Cu avec un écart-type jusqu'à 13 fois plus faible en régime femtoseconde. De plus, les images des particules ablatées en régime ultracourt sont totalement différentes des gouttelettes solidifiées sphériques caractéristiques de l'ablation thermique : on y voit des agrégats de particules beaucoup plus petites, reliées par des filaments de quelques nanomètres de diamètre ; cette observation serait due au fait que les particules sont fortement chargées lors de leur formation [26]. Margetic et al. [2] ont également réalisé une comparaison directe nanoseconde/femtoseconde à 775 nm sur un alliage cuivre-zinc et n'ont pas mis en évidence de fractionnement dans l'un et l'autre cas.

On peut donc dire qu'en dépit d'une littérature abondante sur la distribution de taille des particules du plasma et leur stoechiométrie par rapport au matériau massif, le sujet reste largement ouvert aussi bien en régime nanoseconde qu'en régime femtoseconde. Néanmoins le point principal à retenir pourrait être que le fractionnement est essentiellement d'origine thermique. Si le régime ultracourt n'est pas exempt d'effets thermiques lorsque le plasma interagit avec la cible, il semble toutefois que

l'aérosol obtenu en régime femtoseconde soit plus représentatif de l'échantillon qu'en régime nanoseconde, *a fortiori* si l'on travaille à basse fluence et dans l'ultraviolet.

Particules contribuant au signal LIBS

En dehors du Bremsstrahlung, le rayonnement d'un plasma LIBS est émis par les espèces atomiques — neutres et ions — et moléculaires présentes dans la plume. En régime femtoseconde, celle-ci n'interagit pas avec le laser donc les particules contribuant au signal lumineux sont celles qui sont vaporisées lors de l'ablation. En régime nanoseconde au contraire, l'éjection de matière commence très tôt par rapport au début de l'impulsion et, si la fluence est importante, la plus grande part de l'énergie du laser est absorbée dans la plume naissante ou réfléchi. De plus, la masse ablatée par une impulsion nanoseconde est à 95 % sous forme particulaire et non sous forme de vapeur [16] [26]. Par conséquent, les particules ablatées dans la phase initiale peuvent être ensuite vaporisées dans le plasma par la fin de l'impulsion ou sous l'effet de la haute température, et augmenter ainsi le signal utile. Ces particules doivent être comptabilisées dans la fraction de l'aérosol produisant un signal.

Il s'agit donc de savoir quelle est la taille maximale des particules totalement vaporisées ; cependant cette question n'a été que très peu traitée en LIBS. Elle a été abordée à travers l'étude d'aérosols : le problème est donc légèrement différent puisque l'analyse se fait sur un milieu *initialement* sous forme particulaire, néanmoins on peut en dégager quelques idées physiques intéressantes. Ainsi Carranza et al. [45] montrent que le signal LIBS obtenu en régime nanoseconde avec une particule individuelle de silicium croît linéairement avec sa masse jusqu'à une limite d'environ $2 \mu\text{m}$ au-delà de laquelle le signal reste pratiquement constant : ceci signifie que les particules de taille supérieure à $2 \mu\text{m}$ ne sont que partiellement vaporisées. Ce résultat n'est toutefois pas généralisable car il dépend bien sûr des propriétés thermiques de la cible et de la fluence incidente — très élevée en l'occurrence puisqu'elle est supérieure à 4000 J/cm^2 —, mais il confirme que les particules les plus fines participent à l'émission du plasma. Ensuite, les auteurs établissent que la vaporisation directe des particules par le laser ne contribue que pour une part négligeable (1 %) au signal total, le reste étant dû aux interactions entre les particules et le plasma.

Ce dernier point est tout à fait intéressant car il ne dépend pas de l'excitation, mais uniquement des caractéristiques du plasma, on peut donc l'extrapoler au régime ultracourt. Or, tous les paramètres du laser étant égaux par ailleurs, les plasmas formés en régime femtoseconde et nanoseconde sont relativement semblables en termes de température et de densité d'électrons, même aux temps courts après l'impulsion [46] [47] — en revanche la géométrie de l'expansion n'est pas la même [38] [47]. D'autre part, Koch et al. [40] montrent que les distributions de taille des particules sont également semblables dans les régimes ultracourt et nanoseconde — dans ce cas elles sont simplement plus riches en grosses particules. À fluence égale, seule la masse ablatée paraît constituer une différence significative entre les deux

régimes : le seuil d'ablation varie en effet d'un ordre de grandeur pour des impulsions de 100 fs à 1 ns [18] [48], ce qui est corrélé avec le fait que la profondeur des cratères soit environ deux fois plus grande en régime femtoseconde [47]. En faisant (temporairement) abstraction de l'interaction laser-plasma en régime nanoseconde, on peut donc conjecturer que l'ablation thermique fournit moins de particules utiles que l'ablation femtoseconde. Quant à leur stœchiométrie, toujours d'après Koch et al. nous avons dit qu'elle était plus proche de celle de la cible pour les petites particules qui sont justement celles qui contribuent au signal, et qu'elle était moins bonne en régime nanoseconde qu'en régime ultracourt.

Résumons les principaux aspects de la composition granulométrique du plasma dans les deux régimes temporels d'excitation :

- Les particules qui contribuent au signal LIBS sont les particules les plus fines. L'augmentation de la fluence, en régime ultracourt aussi bien qu'en régime nanoseconde, produit des particules plus grosses, peut-être par effet thermique entre le plasma et la cible. On préférera donc travailler à basse fluence.
- Les effets thermiques sont en grande partie responsables du fractionnement. De ce point de vue, l'aérosol formé en régime femtoseconde est plus stœchiométrique par rapport au matériau massif qu'en régime nanoseconde.
- Diminuer la longueur d'onde entraîne une réduction des effets thermiques, favorise l'absorption du laser par la cible et réduit le fractionnement.
- L'ablation nanoseconde est moins efficace que l'ablation femtoseconde en termes de particules utiles, en revanche le plasma nanoseconde est soumis à un Bremsstrahlung inverse intense qui peut compenser ce déséquilibre en vaporisant les particules ablatées pendant l'impulsion et faire en sorte que l'émission soit comparable dans les deux cas.

Avant de poursuivre, faisons la remarque suivante. Nous avons vu tout au long de cette section un certain nombre de mécanismes physiques permettant de décrire l'interaction laser-cible en régime nanoseconde et femtoseconde : nul besoin d'insister sur le fait que certains phénomènes sont encore mal élucidés et que des recherches supplémentaires sont requises pour parvenir à une compréhension réelle de l'ablation laser, de la formation et de l'émission du plasma. Il faut souligner à nouveau la complexité de l'interprétation des signaux LIBS, compte tenu de l'aspect multidimensionnel de la technique — cf. § 2.2 — et de la multiplicité des processus en jeu. Pour cette raison, il est impossible de prendre en compte tous les paramètres de l'interaction, et la connaissance détaillée des mécanismes fondamentaux, pour intéressante qu'elle soit sur le plan de la physique, n'est pas forcément nécessaire pour réaliser une expérience de LIBS : on peut adopter une approche *a posteriori* par rapport à la phase d'ablation et de formation du plasma, et s'intéresser de manière plus pragmatique aux *spectres*. De fait, c'est ainsi que procèdent beaucoup de travaux sur la LIBS, si ce n'est la plupart.

3.2 Étude temporelle de l'émission du plasma

Au-delà des considérations fondamentales que nous avons développées dans la première partie de ce chapitre, rappelons que notre objectif est de faire une mesure quantitative d'un élément dans un échantillon. Après la phase d'ablation et de formation du plasma, nous poursuivons la comparaison des régimes nanoseconde et femtoseconde à travers la question de l'émission du plasma, qui constitue l'information à laquelle nous avons le plus directement accès expérimentalement, et qui permet d'effectuer la mesure spectrométrique. Étant donné le caractère transitoire de l'émission, une analyse des signaux résolue en temps est indispensable. Les résultats de cette étude sont présentés dans cette section.

3.2.1 Dispositif expérimental

Pour effectuer une comparaison rigoureuse entre les régimes nanoseconde et femtoseconde, il est impératif que seule la durée de l'impulsion varie dans l'un et l'autre cas, tous les autres paramètres du faisceau étant constants : longueur d'onde, mode spatial et fluence. Ceci est possible en utilisant un amplificateur régénératif en sortie de l'oscillateur femtoseconde [49]. Le principe d'un tel système est de pomper un milieu amplificateur identique à celui du laser source, ce qui revient à stocker de l'énergie dans la cavité. On y injecte alors une impulsion issue de l'oscillateur, qui effectue un nombre contrôlé de passages dans le milieu. À chaque passage elle est amplifiée ; lorsque son énergie est maximale elle est extraite de la cavité. L'injection et l'extraction de l'impulsion sont réalisées en jouant sur sa polarisation au moyen de 2 cellules de Pockels, d'une lame quart-d'onde et d'un polariseur. Le gain d'un tel amplificateur est énorme (5 à 6 ordres de grandeur), la puissance crête des impulsions (ultracourtes) qui y circulent endommagerait donc les éléments optiques de la cavité. Pour éviter cela, on étire temporellement l'impulsion avant de l'injecter dans l'amplificateur : on fait passer sa durée de 100 fs à environ 200 ps à l'aide d'un étireur à réseaux afin de diminuer sa puissance crête. En sortie l'impulsion retrouve sa durée initiale dans un compresseur, dispositif réciproque de l'étireur. L'ensemble étireur + amplificateur + compresseur forme ce que l'on appelle un *amplificateur d'impulsion à dérive de fréquence* ou CPA (Chirped Pulse Amplifier). Ainsi, selon que l'on injecte ou pas l'oscillateur dans la cavité amplificatrice, celle-ci délivre des impulsions respectivement femtoseconde ou nanoseconde.

Le système que nous avons utilisé est un *Hurricane* de Spectra Physics associant un laser femtoseconde et un CPA. L'oscillateur (*Mai Tai*) est un laser à saphir dopé au titane délivrant des impulsions à 800 nm de 100 fs à mi-hauteur, d'énergie 10 nJ, à une cadence de 80 MHz. En sortie de l'amplificateur, l'impulsion a une énergie maximale de 1 mJ et le taux de répétition est ajustable entre 1 Hz et 1 kHz. Lorsque celui-ci fonctionne de manière autonome — c'est-à-dire lorsque l'oscillateur

n'est pas injecté dans la cavité —, la durée d'impulsion est de 7 ns à mi-hauteur. On fait varier l'énergie du laser en jouant sur l'angle d'une lame demi-onde placée devant un prisme de Glan (prisme séparateur de polarisation).

Le laser est focalisé verticalement par un miroir parabolique hors axe à 90° de 38.1 mm de focale et de 76.2 mm de distance de travail (Melles Griot). Le spot obtenu sur la cible fait ainsi environ $20 \mu\text{m}$ de diamètre. L'échantillon est placé sur une platine micrométrique à trois axes afin de régler la distance de focalisation et la position de la zone de tir. L'émission du plasma est collectée par une fibre optique UV de $200 \mu\text{m}$ de cœur placée à quelques centimètres de l'impact et relié à un spectromètre Czerny-Turner imageur Oriel *MS260i*. Ce dernier a une focale de 25 cm, comporte une fente d'entrée de $25 \mu\text{m}$ de large et un réseau de 300 traits/mm blazé à 400 nm. Le détecteur est une caméra CCD intensifiée (Andor *iStar*) 16 bits de 1024×256 pixels, synchronisée sur le laser et dont on peut ajuster le gain de l'intensificateur. La dimension des pixels est de $26 \mu\text{m}$. La résolution temporelle de cette caméra est de 1 ns sur le délai de la détection, pour un temps d'intégration minimal de 10 ns. Le signal du capteur est sommé verticalement sur les 256 lignes de façon à optimiser le rapport signal sur bruit. La résolution spectrale obtenue avec ce système est de 0.33 nm/pixel.

Les expériences de spectroscopie d'émission du plasma résolue en temps sont réalisées sur un échantillon non poli d'aluminium utilisé pour usiner des pièces mécaniques. Nous travaillons dans l'air à température et pression ambiantes. Cet échantillon contient moins de 1 % de magnésium et des traces de divers autres éléments tels que le silicium ou le carbone — sa composition précise n'a pas été mesurée. Les spectres sont enregistrés en intégrant 10 ns après un seul tir laser (mode *single-shot*). Accumuler plusieurs tirs par spectre permettrait certes d'améliorer le rapport signal sur bruit, mais avec un échantillon (pratiquement) pur celui-ci reste satisfaisant même en un seul tir. Pour un délai donné, l'acquisition est donc faite sur un événement unique et non pas à partir d'une moyenne sur plusieurs événements indépendants — notons cependant que lorsque l'on fait varier le délai de la détection, on travaille nécessairement sur des expériences indépendantes. L'échantillon est translaté dans son plan au cours de l'acquisition de sorte que chaque point de mesure soit obtenu en tirant sur une surface vierge. Deux tirs laser sont effectués au même endroit à une seconde d'intervalle, chaque spectre est enregistré au deuxième tir. Ceci est dû au fait que l'émission du plasma est plus intense à partir du deuxième tir, comme on peut le voir sur la Fig. 3.1. En effet, la surface de l'échantillon est recouverte d'une couche d'oxyde d'aluminium dont le seuil d'ablation est plus élevé que celui du métal. Le plasma formé par le premier tir laser, qui « voit » cette couche, est moins dense et moins chaud que le plasma formé par le deuxième tir, qui voit le métal nu. Ceci explique que l'intensité du spectre (a) soit plus faible que celle du spectre (b), et que d'autre part les raies ioniques de l'aluminium à 282 et 359 nm sont quasiment invisibles dans le spectre (a).

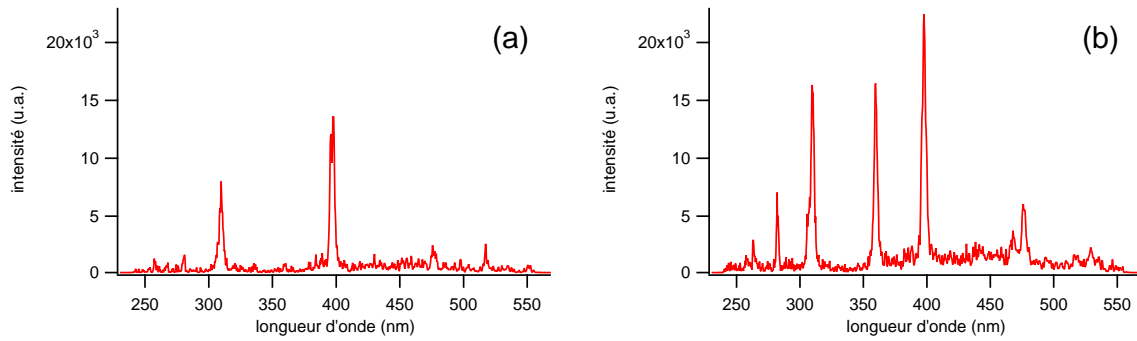


FIG. 3.1 – Spectres LIBS d’un échantillon d’aluminium obtenus au premier (a) et au deuxième (b) tir laser. Durée d’impulsion : 7 ns. Fluence sur la cible : 134 J/cm^2 . Délai de la détection : 70 ns. Temps d’intégration : 10 ns.

À plusieurs reprises dans ce chapitre, nous avons dit qu’il était préférable de travailler près du seuil d’ablation, car à basse fluence la reproductibilité de l’ablation est meilleure, les particules créées sont plus petites et la stœchiométrie de l’aérosol est plus proche de celle de l’échantillon. Cependant, sur le plan de l’émission, travailler à basse fluence est plutôt pénalisant dans la mesure où le plasma est peu lumineux et où sa durée de vie est courte. La collecte du rayonnement est plus complexe sur le plan expérimental, mais surtout les constituants de l’échantillon en faible concentration peuvent être invisibles dans le spectre, soit parce que leur émission n’est pas suffisamment intense par rapport au bruit du détecteur, soit parce qu’elle décroît trop rapidement. Pour une application LIBS de terrain dans laquelle on cherche un élément en traces, ces conditions expérimentales ne sont donc pas très réalistes. De plus, dans le cadre de la comparaison fondamentale des régimes nanoseconde et femtoseconde, nous souhaitons travailler en mode *single-shot*, ce qui impose d’avoir suffisamment de signal en un seul tir laser. Pour ces différentes raisons, nous avons choisi de nous placer dans des conditions de haute fluence. Par conséquent nous avons fixé l’énergie par impulsion à $420 \mu\text{J}$ (énergie incidente sur la cible en tenant compte des pertes des miroirs) pour une fluence correspondante de 134 J/cm^2 dans nos conditions de focalisation, soit environ deux ordres de grandeur au-dessus du seuil d’ablation.

3.2.2 Résolution temporelle du Bremsstrahlung et des raies atomiques⁸

La durée de vie du plasma dépend non seulement de la fluence incidente, mais également de la *surface* irradiée. En effet plus le plasma est volumineux, plus sa capacité thermique est importante et plus son refroidissement est lent au contact de

⁸L’essentiel des résultats présentés dans cette partie a fait l’objet d’un article intitulé *Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses* dans la revue *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* [50].

l'air ambiant. Compte tenu du fait que nous focalisons assez fortement le faisceau ($20 \mu\text{m}$), le plasma formé n'est pas très volumineux, sa durée de vie est donc relativement courte — même si la fluence est élevée. Aussi le signal que nous détectons est-il pratiquement nul au-delà de 300–400 ns après le tir laser, contrairement à de nombreuses expériences de LIBS « standard » rapportées dans la littérature pour lesquelles le plasma LIBS émet pendant quelques dizaines de microsecondes [51] [52] [5] [2]. Dès lors, le temps d'intégration de la caméra est fixé au minimum (10 ns), et le pas sur le délai de la détection Δ varie de la façon suivante :

- De 0 à 50 ns après le tir laser, $\Delta = 2$ ns.
- De 50 à 120 ns après le tir laser, $\Delta = 5$ ns.
- De 120 à 220 ns après le tir laser, $\Delta = 20$ ns.
- De 220 à 620 ns après le tir laser, $\Delta = 100$ ns.

Continuum

La Fig. 3.2 montre l'évolution du continuum dû au Bremsstrahlung dans les 50 premières nanosecondes. Le signal représenté sur la figure correspond à l'aire du spectre intégrée sur la zone 330–340 nm, où l'on n'observe aucune raie d'émission — on peut le vérifier sur les spectres de la Fig. 3.1. Les spectres sont préalablement corrigés du bruit de la caméra, de l'ordre de 120 coups pour une dynamique de 16 bits (le signal maximum vaut alors 65536 coups). Dans chaque régime, nanoseconde et femtoseconde, l'expérience a été faite à la fluence de 134 J/cm^2 et en la divisant par deux, soit 67 J/cm^2 . Les quatre acquisitions ont été effectuées à la file au cours de la même séance, sans changer le gain de la caméra intensifiée, préalablement optimisé pour être au maximum de la dynamique de la CCD lorsque le signal est le plus intense.

En régime nanoseconde, le chauffage du plasma en expansion par la fin de l'impulsion (rappelons que celle-ci fait 7 ns à *mi-hauteur*) est bien visible sur la Fig. 3.2, qui montre une augmentation du signal dans les 6–8 premières nanosecondes, avec un maximum visiblement plus tôt lorsque la fluence est divisée par deux. La transition entre la partie croissante de l'émission et la partie décroissante est abrupte dans les deux cas, elle correspond à la fin de l'excitation du plasma par le laser. Ensuite le déclin du Bremsstrahlung est très bien ajusté par une exponentielle, à partir de 8 ns à 134 J/cm^2 et 6 ns à 67 J/cm^2 , avec une constante de temps de 9.1 ns pour les deux fluences — nous trouvons en fait un écart non significatif de 1 % entre les deux. Entre 8 et 50 ns, le ratio entre le Bremsstrahlung à 134 J/cm^2 et à 67 J/cm^2 est pratiquement constant, proche de 2.6.

En régime femtoseconde, nous savons que l'impulsion n'interagit pas avec le plasma, mais nous constatons néanmoins une légère augmentation du Bremsstrahlung dans les 2–4 premières nanosecondes, d'amplitude beaucoup moins importante qu'en régime nanoseconde. On pourrait interpréter cette remontée en se rappelant que l'ablation femtoseconde à haute fluence est dominée par les processus d'explo-

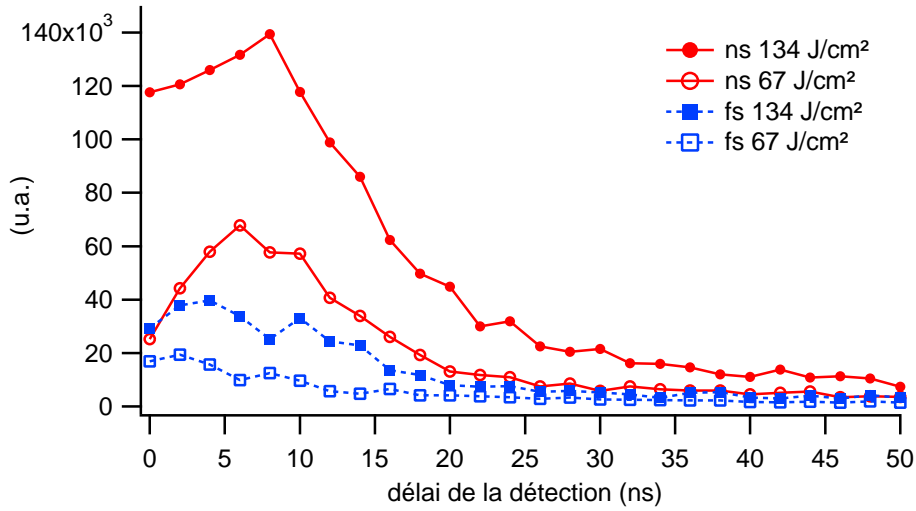


FIG. 3.2 – Évolution temporelle du Bremsstrahlung en régime nanoseconde et femtoseconde. Le signal est intégré entre 330 et 340 nm sur une fenêtre de 10 ns.

sion de phase et de fragmentation dont les temps caractéristiques sont de l'ordre de quelques centaines de picosecondes jusqu'à la nanoseconde — cf. § 3.1.1. Pendant les tous premiers instants, on observe donc l'alimentation du plasma par les particules ablatées. La quantité de matière présente dans le plasma augmente, ce qui se traduit par une augmentation du Bremsstrahlung. Au-delà, la décroissance du signal est correctement ajustée par une exponentielle à partir de 4 et 2 ns respectivement à 134 et 67 J/cm². Les constantes de temps obtenues sont 11.5 ns et 8.7 ns. Le ratio entre les deux courbes présente une variance plus grande qu'en régime nanoseconde mais reste voisin de 2.4 jusqu'à 50 ns.

À fluence constante la Fig. 3.2 montre que la dynamique temporelle du continuum est très proche entre les deux régimes. Seule l'amplitude du signal change. Nous avons calculé le ratio entre le Bremsstrahlung nanoseconde et femtoseconde à 134 et 67 J/cm². Dans le premier cas nous obtenons une valeur moyenne de 3.8, oscillant entre 3 et 5 entre 8 et 50 ns. Dans le deuxième cas la valeur moyenne entre 6 et 50 ns est de 3.7, avec une variance plus importante qu'à la fluence double. Ceci montre que dans nos conditions de haute fluence, dans les premiers instants le fond continu est 3 à 4 fois plus intense en régime nanoseconde qu'en régime ultracourt. Cette observation est naturellement due à l'interaction laser-plasma qui chauffe ce dernier par Bremsstrahlung inverse, et qui n'existe pas en régime femtoseconde.

Raies de l'aluminium

Signal au cours du temps Pour poursuivre la comparaison simultanée entre les deux régimes et entre les deux fluences, il conviendrait de rester dans les conditions du paragraphe précédent dans lesquelles le gain de l'intensificateur est le même dans

les quatre cas. La Fig. 3.3 montre ainsi les quatre spectres obtenus lorsque le délai de la détection est fixé à 10 ns — on notera au passage que les raies d'émission sont beaucoup plus larges que sur la Fig. 3.1 en raison de l'effet Stark dans le plasma, très intense dans les premières nanosecondes. Bien que ce délai soit très court par rapport au tir laser, on constate que le signal est assez faible en régime ultracourt, particulièrement à 67 J/cm^2 . Ces conditions ne sont donc pas optimales pour étudier précisément la dynamique temporelle de l'émission du plasma. Par conséquent, nous avons effectué une seconde série d'expériences dans laquelle le gain de la caméra est maximisé pour chaque durée d'impulsion afin d'exploiter pleinement la dynamique de la CCD. Ainsi le signal est comparable entre les deux fluences mais pas entre les deux régimes.

La Fig. 3.4 montre l'évolution temporelle de quatre raies d'émission de l'aluminium en régime nanoseconde et femtoseconde à 134 J/cm^2 . Pour être exact, chaque courbe correspond à l'intégration de plusieurs raies différentes car la résolution spectrale du spectromètre est trop faible pour séparer des raies distantes de moins de 2 nm. Ainsi, la « raie à 396 nm » correspond en fait au doublet bien connu de l'aluminium neutre à 390.40 et 396.15 nm. Le triplet de l'aluminium neutre à 308.22, 309.27 et 309.28 nm n'est pas non plus résolu, nous nous y référerons sous le terme « raie à 309 nm ». La « raie à 359 nm » correspond à plusieurs raies de l'ion Al^+ dont la plus intense se situe à 358.66 nm. La « raie à 282 nm » pose plus de problèmes car elle résulte de la superposition de la raie de Al^+ à 281.62 nm et du doublet du magnésium ionique (Mg^+) à 279.81 et 280.27 nm. L'observation de la Fig. 3.1 semble cependant indiquer que le signal de cette « raie » est majoritairement dû à l'aluminium. En effet, sur cette figure le signal à 282 nm est quasiment nul au premier tir laser, de même qu'à 359 nm ; au second tir l'émission est exaltée dans les deux cas. Or on sait que le signal à 359 nm correspond bien à l'émission de l'aluminium ionisé. Le fait que les deux « raies » à 282 et 359 nm aient un comportement analogue sug-

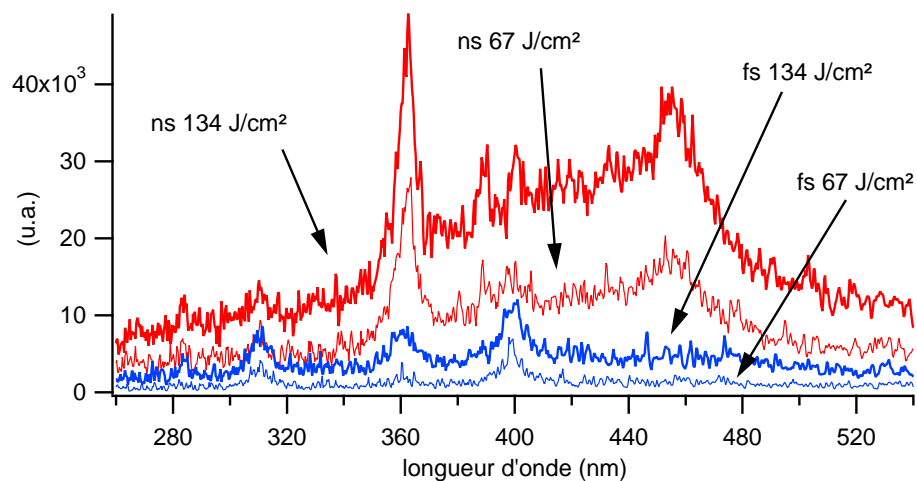


FIG. 3.3 – Spectres obtenus en régime nanoseconde et femtoseconde, à 134 et 67 J/cm^2 , après un seul tir laser. Délai de la détection : 10 ns. Temps d'intégration : 10 ns.

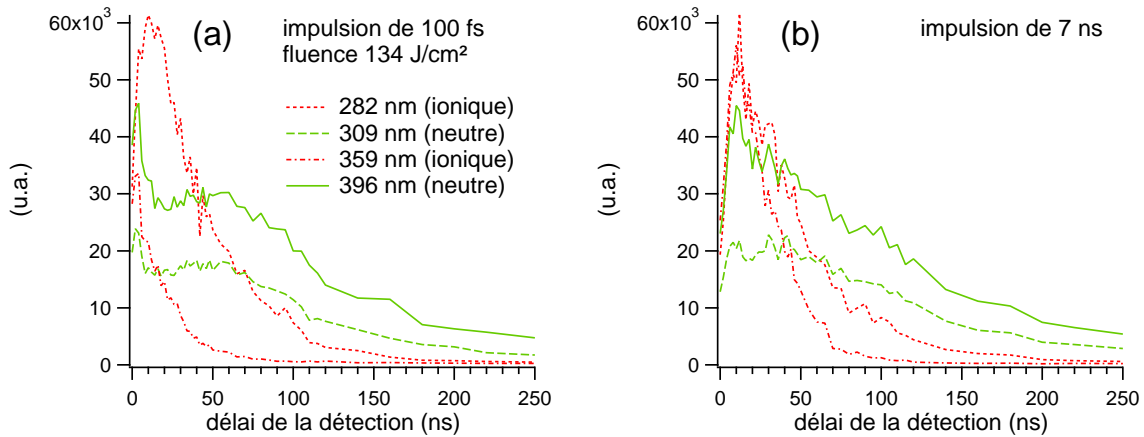


FIG. 3.4 – Évolution temporelle de 4 raies de l'aluminium après un seul tir laser à 134 J/cm^2 , pour une impulsion de 100 fs (a) et 7 ns (b). Temps d'intégration : 10 ns.

gère donc qu'à 282 nm c'est l'émission du Al^+ qui domine. Notons que l'on pourrait tirer la même conclusion de la Fig. 3.6, qui montre également un comportement semblable des deux raies.

En régime femtoseconde, on note que le profil temporel des deux raies neutres est semblable, avec un pic étroit suivi d'une remontée de l'émission puis d'une décroissance. Ce type de courbe a été décrit par plusieurs auteurs dans la littérature [53] [54] [55]. Le pic initial correspond au Bremsstrahlung, largement majoritaire dans les premiers instants par rapport à l'émission intrinsèque de chaque raie — cf. Fig. 3.3. Comme on l'a vu au paragraphe précédent, le temps caractéristique de décroissance du continuum est de l'ordre de 10 ns, ce que l'on retrouve sur la Fig. 3.4. Ensuite, l'émission passe par un maximum pour plusieurs raisons. D'une part la fibre observe une région du plasma centrée à une certaine hauteur au-dessus de la surface de la cible : la plume en expansion « passe » devant la fibre qui collecte donc un signal maximum à un délai correspondant à sa vitesse de déplacement. Cependant notre dispositif expérimental ne permet pas d'accéder à une résolution spatiale du signal ; on peut penser au contraire que l'émission de la plus grande partie du plasma (voire de sa totalité) est recueillie par la fibre placée à quelques centimètres. S'il y a un effet lié à l'expansion de la plume, il est donc minime. Une autre raison sur laquelle nous reviendrons au § 3.3.3 est que les ions Al^+ se recombinaient, alimentant ainsi la population d'atomes neutres, ce qui entraîne une augmentation de l'émission de ces derniers. D'autre part, l'auto-absorption des raies neutres joue également un rôle important : le signal collecté passe par un maximum entre le moment où le plasma est chaud mais optiquement épais — l'émission est intense mais réduite par l'auto-absorption — et celui où il est optiquement mince mais froid — il n'y a plus d'auto-absorption mais les espèces ne rayonnent plus. Notons enfin que le ratio entre le signal à 309 nm et celui à 396 nm reste remarquablement constant sur la plage de mesure : il vaut 0.55 entre 0 et 200 ns avec une écart-type relatif de 8.7 %.

En ce qui concerne les raies ioniques à 282 nm et 359 nm, on constate que contrairement aux raies neutres leur évolution temporelle présente des différences notables : la première continue de croître après le pic dû au Bremsstrahlung et passe par un maximum, la deuxième décroît continûment. De façon analogue à ce que nous avons dit pour les raies neutres, le comportement de la raie à 282 nm pourrait s'expliquer à partir de la recombinaison des ions Al^{2+} . En effet celle-ci a lieu dans les tous premiers instants, en même temps que le Bremsstrahlung : rappelons que ce dernier est par définition un rayonnement *de freinage*, ce qui implique une recombinaison rapide des électrons sur une échelle de temps comparable à celle du Bremsstrahlung. Ainsi l'émission de la raie à 282 nm croît initialement avec le continuum, mais alors que pour les raies neutres l'intensité avait le temps de diminuer avant que n'intervienne la recombinaison des ions Al^+ , ici les recombinaisons entrent en jeu immédiatement et massivement. On observe donc que l'intensité du signal à 282 nm continue d'augmenter, et passe par un maximum lorsque le réservoir d'ions Al^{2+} est épuisé ; à partir de là les ions Al^+ peuvent eux-mêmes se recombinaison. Cette explication n'est cependant pas satisfaisante car elle devrait s'appliquer également à la raie à 359 nm, et la forme des deux courbes devrait être semblable, ce qui n'est pas le cas.

L'interprétation du comportement temporel de ces deux raies ioniques procède en fait des transitions atomiques mises en jeu. Pour simplifier, considérons que le signal à 282 nm est celui de la raie du Al^+ à 281.62 nm et que le signal à 359 nm correspond à la raie la plus intense du Al^+ dans cette région, à 358.66 nm. Par rapport au niveau fondamental de l'ion, les niveaux haut et bas de la raie à 281.62 nm sont les niveaux 3s4s à 11.8219 eV et 3s3p à 7.4207 eV. Pour la raie à 358.66 nm, il s'agit respectivement des niveaux 3s4f à 15.3025 eV et 3s3d à 11.8466 eV. On constate que le niveau bas de la raie à 358.66 nm coïncide pratiquement avec le niveau haut de la raie à 281.62 nm en termes d'énergie. Ceci signifie que le moindre choc avec un électron libre est susceptible de faire passer l'atome de $N_{bas}^{358.66}$ vers $N_{haut}^{281.62}$. Ce que nous observons sur la Fig. 3.4 correspond donc à une désexcitation radiative *en cascade* de l'ion Al^+ . En d'autres termes, l'émission de la raie à 358.66 nm alimente en même temps le niveau supérieur de la raie à 281.62 nm. C'est la raison pour laquelle le déclin du signal à 359 nm coïncide avec la remontée de l'émission à 282 nm.

En régime nanoseconde — Fig. 3.4-(b) —, la raie neutre à 396 nm n'a pas une évolution au cours du temps aussi structurée qu'en régime ultracourt. On observe bien une augmentation initiale rapide du signal due au Bremsstrahlung, mais par la suite sa décroissance est monotone. Les processus de recombinaison et d'autoabsorption sont donc ici moins évidents, mais il sont tout de même suggérés par le signal de la raie à 309 nm qui évoque un peu plus celui que nous avons précédemment décrit, avec une zone entre 10 et 70 ns où l'émission ne remonte pas mais reste à peu près constante avant de décroître. Le ratio entre la raie à 309 nm et celle à 396 nm donne une valeur de 0.57 avec un écart-type relatif de 9.1 % entre 0 et 200 ns, soit une valeur identique à celle que nous avons calculée en régime femtoseconde.

Comparée au régime ultracourt, la raie à 282 nm suit une évolution semblable mais son émission est moins intense par rapport aux raies neutres. En revanche le signal à 359 nm est tout à fait différent : il suit initialement la même augmentation que la raie à 282 nm et passe approximativement par le même maximum vers 10–12 ns. Ce délai correspond vraisemblablement au délai pour lequel le Bremsstrahlung est maximal, bien qu’il soit légèrement supérieur à la valeur de 8 ns que nous avons déterminée au paragraphe précédent — mais rappelons qu’il ne s’agit pas de la même série d’expériences. Par rapport au régime femtoseconde, la différence majeure sur l’émission ionique vient du fait que les deux raies à 282 et 359 nm se désexcitent et sont réexcitées en permanence lors de l’interaction laser–plasma. Contrairement au régime femtoseconde où l’on apporte instantanément une certaine quantité d’énergie aux atomes, ensuite chaque niveau se désexcite à mesure que le plasma refroidit, en régime nanoseconde il s’établit un équilibre dynamique entre les deux transitions qui explique leur comportement identique dans les premiers instants. Les raies ioniques sont donc exaltées en régime nanoseconde par rapport au régime ultracourt — ceci est d’autant plus vrai que le degré d’ionisation est plus élevé en régime nanoseconde, car l’interaction laser–plasma chauffe et ionise les particules ablatées. Après l’interaction, les deux raies ioniques décroissent régulièrement. La décroissance de la raie à 282 nm est légèrement plus lente pour la raison que nous avons explicitée ci-dessus — le niveau supérieur de la transition est alimenté par la décroissance de la raie à 359 nm.

Effet de la fluence Comme pour l’étude du Bremsstrahlung, nous avons divisé la fluence par deux dans les deux régimes afin d’évaluer l’effet de ce paramètre sur l’émission atomique au cours du temps. La Fig. 3.5 présente les courbes obtenues : dans les deux cas elles ont la même allure que celles que nous avons commentées au paragraphe précédent. On retrouve également le même ratio entre les deux raies neutres $I_{309\text{ nm}}/I_{396\text{ nm}}$, qui ne semble pas dépendre de la fluence : $0.56 \pm 13\%$ en régime femtoseconde et $0.59 \pm 13\%$ en régime nanoseconde entre 0 et 200 ns. On note une légère dégradation de ce rapport corrélée à la dégradation du rapport signal sur bruit lorsque la fluence est divisée par deux — on voit bien sur la Fig. 3.5-(b) que l’émission est plus chaotique que sur la Fig. 3.4-(b).

Les différences entre les deux fluences se situent au niveau de la quantité de signal et de la durée de l’émission. On remarque en effet que lorsque la fluence est divisée par deux en régime femtoseconde, le signal est approximativement divisé par deux. En régime nanoseconde, il semble que ce facteur soit supérieur à deux, notamment pour les raies ioniques. Il est difficile de donner un chiffre exact dans la mesure où les temps de décroissance ne sont pas les mêmes à 67 et 134 J/cm², cependant cette comparaison montre bien que la quantité de signal émis au cours du temps dépend fortement de la fluence du laser.

Pour comparer plus quantitativement la dynamique temporelle des raies dans les deux régimes à 67 et 134 J/cm², nous avons ajusté les courbes par des exponentielles

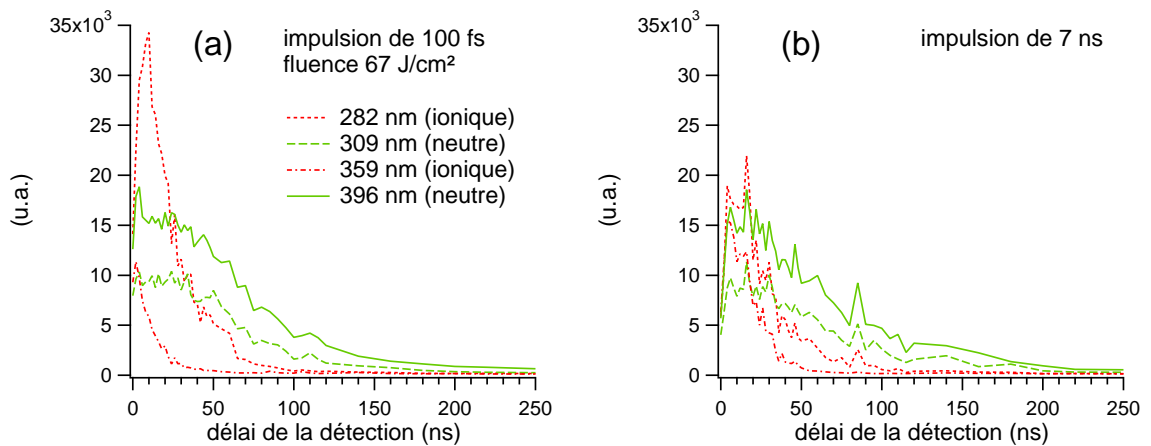


FIG. 3.5 – Évolution temporelle de 4 raies de l'aluminium après un seul tir laser à 67 J/cm^2 , pour une impulsion de 100 fs (a) et 7 ns (b). Temps d'intégration : 10 ns.

dont les constantes de temps sont données dans le Tableau 3.1. Pour chaque courbe, ces constantes ont été calculées à partir du délai au-delà duquel la décroissance du signal est monotone — par exemple 70 ns pour les raies neutres dans le cas fs/ 134 J/cm^2 . Les valeurs sont données avec une incertitude relative inférieure à 7 %. Le tableau montre que les deux raies neutres ont des constantes de temps très proches, celle de la raie à 396 nm étant néanmoins toujours légèrement supérieure. Considérant les raies ioniques, on constate que la raie à 359 nm décline environ deux fois plus vite que la raie à 282 nm — ce facteur deux est remarquablement vérifié en régime femtoseconde. On observe enfin que les temps caractéristiques de décroissance des raies d'émission dépendent très peu de la durée d'impulsion. Ils sont en moyenne 25 % plus longs en régime nanoseconde : à une fluence donnée, les écarts entre les constantes de temps sont donc faibles entre les deux régimes. En revanche, on relève une dépendance beaucoup plus forte de ces constantes de temps à la fluence : lorsque celle-ci est divisée par deux, elles sont également divisées par deux.

Raie d'émission	Constante de temps (ns)			
	134 J/cm^2		67 J/cm^2	
	fs	ns	fs	ns
282 nm	42	46	21	20
309 nm	83	108	42	65
359 nm	21	27	11	13
396 nm	99	115	50	67

TABLEAU 3.1 – Constantes de temps de la décroissance des raies de l'aluminium en régime nanoseconde et femtoseconde, à 67 et 134 J/cm^2 .

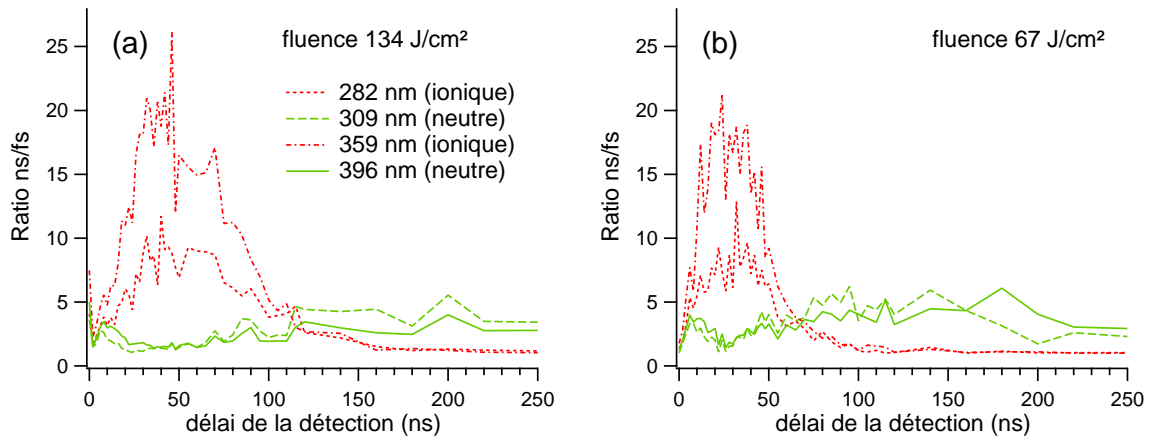


FIG. 3.6 – Ratio I_{ns}/I_{fs} de l'intensité de 4 raies de l'aluminium en régime nanoseconde et femtoseconde, pour une fluence de 134 J/cm^2 (a) et 67 J/cm^2 (b). Temps d'intégration : 10 ns.

Comparaison directe nanoseconde/femtoseconde En dépit du signal relativement faible obtenu en régime femtoseconde, les données issues de l'étude du Bremsstrahlung — pour lesquelles, rappelons-le, le gain de la détection est inchangé dans les deux régimes et pour les deux fluences — permettent néanmoins de comparer directement, à une fluence donnée, le signal obtenu avec une impulsion nanoseconde ou femtoseconde. Sur la Fig. 3.6 nous avons tracé le ratio de l'émission des quatre raies de l'aluminium dans les deux régimes I_{ns}/I_{fs} , à 134 et 67 J/cm^2 . Pour les deux fluences, on trouve un comportement analogue des deux raies neutres d'une part, des deux raies ioniques d'autre part. Le ratio I_{ns}/I_{fs} pour les raies neutres varie peu : sa valeur moyenne est de 2.3 à 134 J/cm^2 et 3.2 à 67 J/cm^2 . On remarquera — c'est plus visible sur la Fig. 3.6-(b) — qu'après les 10 premières nanosecondes, ce ratio décroît puis croît de nouveau. Ceci correspond à la phase de croissance du signal des raies neutres en régime femtoseconde, suivie de la décroissance de l'émission ; alors que la décroissance des raies neutres est monotone en régime nanoseconde — cf. Fig. 3.4.

À l'inverse le ratio des raies ioniques varie fortement au cours du temps et passe par un maximum. L'émission de la raie à 282 nm est alors 20 fois plus intense en régime nanoseconde, et ce pour les deux fluences. À 359 nm on atteint plutôt un facteur 10. Passé un certain délai, tous les ions Al^+ se sont recombines, l'émission est terminée et le ratio mesuré I_{ns}/I_{fs} n'a pas de sens physique. Ceci illustre quantitativement que le degré d'ionisation dans le plasma nanoseconde est beaucoup plus élevé que dans le plasma femtoseconde. Dans les tous premiers instants ($< 1 \text{ ns}$), il est vraisemblable que ce rapport soit inversé car la densité d'électrons libres créés par ablation femtoseconde est beaucoup plus élevée que lors de l'interaction laser-cible en ablation nanoseconde. Mais cet écart est ensuite largement compensé par le Bremsstrahlung inverse dans le plasma en régime nanoseconde, phénomène certes beaucoup moins efficace pour générer des électrons libres, mais qui dure environ

100000 fois plus longtemps qu'une impulsion ultracourte. Pendant ce temps-là le plasma femtoseconde, lui, se recombine déjà.

Ces données sur l'intensité des raies dans les deux régimes sont à rapprocher des ratios que nous avons calculés précédemment sur l'intensité du Bremsstrahlung $I_{ns}^{Brem} / I_{fs}^{Brem}$: nous avons trouvé 3.8 et 3.7 respectivement à 134 et 67 J/cm². Le ratio sur le rapport signal sur fond RSF_{ns} / RSF_{fs} vaut donc $2.3/3.8 = 0.61$ à 134 J/cm² et $3.2/3.7 = 0.86$ à 67 J/cm². Le RSF est donc entre 15 et 40 % plus faible en régime nanoseconde qu'en régime femtoseconde pour les raies neutres — un écart relativement minime. Il est intéressant de noter qu'il est préférable de travailler à 67 J/cm² en régime nanoseconde : ceci signifie que l'énergie supplémentaire apportée en doublant la fluence contribue plus à augmenter le Bremsstrahlung qu'à exalter le signal de l'aluminium. Cette observation fait écho à ce que nous avons mentionné au § 2.2.1 sur l'effet pas nécessairement positif de la fluence sur le processus d'ablation. À l'inverse, pour les raies ioniques le RSF en régime nanoseconde pourra être jusqu'à $20/3.8 = 5.3$ fois supérieur au RSF en régime femtoseconde, à condition d'optimiser le délai de la détection. Il faut souligner que pour une raie d'un élément donné, le rapport signal sur fond est la grandeur pertinente pour toute analyse spectroscopique. La durée d'impulsion et les paramètres temporels de la détection peuvent influencer considérablement sur ce rapport.

Conclusion

Cette série d'expériences sur la comparaison des régimes nanoseconde et femtoseconde sur le plan de l'émission temporelle du plasma a montré que *dans notre gamme de fluence* :

- L'intensité du Bremsstrahlung est 3 à 4 fois plus intense en régime nanoseconde qu'en régime femtoseconde.
- L'intensité des raies neutres est 2 à 3 fois plus élevée en régime nanoseconde.
- L'intensité des raies ioniques est jusqu'à 20 fois plus importante en régime nanoseconde en fonction du délai de la détection.
- L'émission du Bremsstrahlung et des raies d'émission est divisée par deux lorsque la fluence est divisée par deux, de même que les temps caractéristiques de décroissance des raies d'émission — qui en outre dépendent peu de la durée d'impulsion.
- Le rapport signal sur fond est légèrement meilleur en régime femtoseconde pour les raies neutres. Pour les raies ioniques, le régime nanoseconde a un meilleur rapport signal sur fond.

En résumé la durée d'impulsion n'a qu'une influence modérée sur le signal des raies de l'aluminium. En revanche, la fluence sur l'échantillon est un paramètre beaucoup plus pertinent dont l'effet est drastique sur l'amplitude du signal et sur la durée de vie du plasma. Ces résultats rejoignent finalement les travaux de différents auteurs sur la comparaison des régimes d'excitation [56] [40] [57] [58] [59] [60].

Contrairement à l'idée qui circulait dans la communauté de la LIBS au début des années 2000, les différences des régimes nanoseconde et femtoseconde ne sont pas considérables, que ce soit sur le plan analytique, c'est-à-dire sur le plan de l'émission, ou sur le plan des propriétés du plasma — cf. section 3.1. Les conditions initiales diffèrent mais dès lors que l'on dépose sur la cible la même énergie à la même fluence, passé un certain temps le plasma a perdu la mémoire des événements qui lui ont donné naissance, par conséquent son évolution au cours du temps dépend faiblement de la durée d'impulsion. Dans le cadre de l'application qui nous intéresse — les métaux lourds dans les sols —, ce travail a une conséquence pratique immédiate. En effet, pour détecter un élément trace dans une matrice complexe, les — légers — avantages du régime ultracourt en termes de rapport signal sur fond sont compensés par le fait que beaucoup plus d'énergie par impulsion est disponible en régime nanoseconde. Notre laser femtoseconde délivre des impulsions d'environ 1 mJ, mais les lasers nanoseconde émettent couramment plusieurs centaines de millijoules par impulsion. Il est donc possible d'échantillonner une surface beaucoup plus grande avec la même fluence, et d'avoir ainsi beaucoup plus de signal d'une part, donc de baisser les limites de détection, et d'autre part d'avoir un effet de moyenne spatiale bien appréciable dans le cas d'échantillons inhomogènes comme peuvent l'être les sols. En conclusion, pour une application strictement analytique on préférera utiliser une source nanoseconde⁹.

3.3 Processus hors équilibre

Pour effectuer une mesure quantitative d'un élément dans un échantillon à partir de son spectre LIBS, la solution la plus simple consiste à calibrer la réponse du système au moyen d'échantillons de la même matrice dont on connaît la concentration en l'élément recherché (étalonnage *externe*). Le tracé du signal en fonction de la concentration constitue la *courbe d'étalonnage* qui permet de calculer ensuite la concentration d'un échantillon inconnu. Cette technique très largement répandue en chimie analytique souffre de l'inconvénient d'être sensible aux effets de matrice — que nous avons évoqué au § 2.3.1 — : un élément présent à la même concentration dans deux échantillons différents émet *a priori* un signal d'intensité différente. La courbe d'étalonnage n'est donc valable que pour une matrice donnée ; ceci est évidemment problématique lorsque l'on s'intéresse à des échantillons de nature variée comme c'est typiquement le cas des sols.

Face à ce constat, une procédure a été développée à la fin des années 90 afin de calculer la composition de l'échantillon sans étalonnage externe, mais à partir d'un unique spectre LIBS. Cette technique appelée *calibration-free LIBS* ou *CF-LIBS* permet donc de s'affranchir complètement des effets de matrice, ce qui est tout à

⁹La LIBS femtoseconde a tout de même des avantages liés à l'absence d'effets thermiques à basse fluence, en particulier pour des applications nécessitant une haute résolution spatiale, aussi bien dans le plan de l'échantillon que perpendiculairement à celui-ci — cf. § 2.2.1.

fait alléchant pour notre application. Cependant la validité de la méthode repose entre autres sur l'hypothèse dite de l'*équilibre thermodynamique local*. Or nous avons vu dans la section précédente que le plasma a une durée de vie limitée, présente un caractère fortement hors équilibre, et les recombinaisons ioniques sont massives dans la plume. Nous pouvons donc nous interroger sur la pertinence de cette hypothèse, et par conséquent sur l'opportunité de la CF-LIBS dans nos conditions expérimentales. Dans cette section, nous exposerons d'abord les mécanismes physiques d'émission du plasma, qui nous permettront de présenter plus en détail les conditions de l'équilibre thermodynamique local ainsi que la procédure de CF-LIBS. Nous donnerons enfin quelques résultats expérimentaux supplémentaires qui viendront étayer la discussion sur le bien-fondé de cette technique.

3.3.1 Mécanismes d'émission du plasma

Dans ce paragraphe nous listons les différents mécanismes d'excitation et de désexcitation des atomes, des ions et des molécules dans la plume du plasma après la fin de l'impulsion. En ce qui concerne l'émission des électrons, il s'agit du Bremsstrahlung que nous avons mentionné au § 2.1.2, c'est-à-dire le rayonnement continu émis lors du freinage des électrons au voisinage d'un ion ou d'un atome neutre. Ces mécanismes dissipent l'énergie du plasma et leurs contributions respectives varient donc de manière dynamique dans l'espace et dans le temps à mesure que celui-ci s'étend et se refroidit. Dans une approche dite *collisionnelle-radiative*, on considère que les phénomènes dominants qui déterminent le peuplement des niveaux d'énergie des atomes sont les suivants :

- L'*émission spontanée* est la désexcitation radiative de l'atome depuis un niveau d'énergie vers un niveau inférieur.
- L'*excitation collisionnelle* : un électron libre entrant en collision avec un atome le fait passer dans un niveau d'énergie supérieur. La désexcitation collisionnelle est le mécanisme réciproque : la collision électron-atome fait passer ce dernier dans un état d'énergie inférieure.
- L'*ionisation collisionnelle* est le même mécanisme, à ceci près que l'énergie transférée par l'électron par collision avec un atome est suffisante pour ioniser celui-ci.
- La *recombinaison radiative* : un électron libre, en se recombinant avec un ion, perd son énergie en libérant un photon.
- La *recombinaison à trois corps* : lors du passage de deux électrons libres au voisinage d'un ion, l'un des deux se recombine en cédant son énergie à l'autre. Contrairement aux précédents, ce processus conserve l'énergie des électrons et ne contribue donc pas au refroidissement du plasma.

Il peut exister dans le plasma d'autres phénomènes qui peuplent et dépeuplent les niveaux d'énergie, mais aux températures et densités électroniques courantes en LIBS — typiquement $1 \text{ eV}/10^{17} \text{ cm}^{-3}$ — leurs sections efficaces sont négligeables

devant celles des processus que nous avons mentionnés. Il s'agit en particulier de l'auto-ionisation (ionisation d'un électron d'une couche externe par transfert d'énergie d'un électron se désexcitant vers un niveau inférieur), la recombinaison diélectrique (mécanisme réciproque de l'auto-ionisation), la double ionisation collisionnelle (perte simultanée de deux électrons par choc avec un électron libre), les collisions entre particules lourdes (atomes neutres et ions) ou la photoionisation dans la plume plasma. Finalement, pour tous les niveaux d'énergie n d'une espèce on peut écrire le bilan suivant :

$$\begin{aligned} \frac{dN_n^i}{dt} = N_e \left[\sum_m X_{mn}^i N_m^i + \sum_k S_{kn}^{i-1} N_k^{i-1} - N_n^i \left(\sum_m X_{nm}^i + \sum_{k'} S_{nk'}^i \right) \right] \\ + N_e \sum_{k'} N_{k'}^{i+1} \left(\alpha_{k'n}^{rad} + N_e \alpha_{k'n}^{3corps} \right) + \sum_{m' > n} A_{m'n}^i N_{m'}^i - N_n^i \sum_{m < n} A_{mn}^i \end{aligned} \quad (3.2)$$

où n, m, m', k, k' sont les indices des niveaux d'énergie et i est le degré d'ionisation de l'espèce. N est la densité de population (cm^{-3}), N_e est la densité d'électrons libres (cm^{-3}), X est le taux d'excitation (ou de désexcitation) collisionnelle ($cm^3 s^{-1}$), S est le taux d'ionisation collisionnelle ($cm^3 s^{-1}$), α^{rad} est le taux de recombinaison radiative ($cm^3 s^{-1}$), $N_e \alpha^{3corps}$ est le taux de recombinaison à trois corps ($cm^3 s^{-1}$), A est le taux d'émission spontanée (s^{-1}). Notons que seuls ces derniers coefficients ne dépendent pas du temps dans cette équation. Les autres taux dépendent explicitement de la température et de la densité d'électrons, donc dépendent du temps. La Fig. 3.7 illustre ces différents mécanismes.

À la condition que la fonction de distribution des électrons soit maxwellienne¹⁰ — c'est-à-dire thermique —, on a [62] :

$$X_{mn} = 16\pi \sqrt{\frac{2\pi E_H}{3m_e}} a_0^2 f_{mn} \frac{E_H}{E_{mn}} \sqrt{\frac{E_H}{kT_e}} \bar{g} \cdot \exp\left(-\frac{E_{mn}}{kT_e}\right) \quad (3.3)$$

$$S = 8\pi \sqrt{\frac{2E_H}{\pi m_e}} a_0^2 \left(\frac{E_H}{E_i}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\beta}} \left[\beta \cdot \exp(-\beta) - \beta^2 E_1(\beta) \right] \quad (3.4)$$

$$\text{avec } \beta = \frac{E_i}{kT_e} \text{ et } E_1(\beta) = \int_{\beta}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx$$

Si la densité d'électrons est suffisamment élevée pour que les processus collisionnels soient largement dominants devant les processus radiatifs¹¹, on peut appliquer la statistique de Boltzmann, qui revient à considérer que le peuplement des niveaux d'énergie des atomes n'est dicté que par les collisions avec les électrons. On a alors :

$$\alpha^{3corps} = S \times \frac{g_{II}^0}{g_I^0} \frac{2}{a_0^3} \left(\frac{4\pi E_H}{kT_e}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_i}{kT_e}\right) \quad (3.5)$$

¹⁰Dans un plasma LIBS typique, la fonction de distribution des électrons n'est initialement pas maxwellienne en raison de l'absorption rapide de l'énergie du laser, mais elle le devient après 10 à 100 ns [61].

¹¹C'est-à-dire $N_e \alpha^{3corps} > 10 \alpha^{rad}$ et $N_e X_{mn} > 10 A_{mn}$.

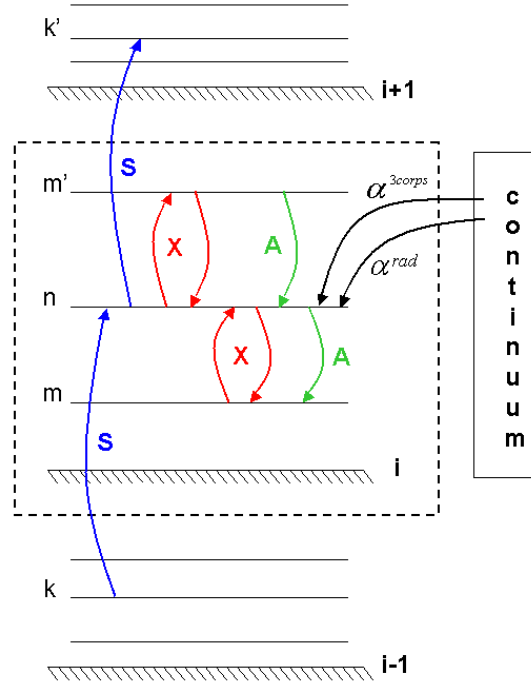


FIG. 3.7 – Peuplement et dépeuplement d’un niveau d’énergie d’un atome de degré d’ionisation i dans le plasma. A : émission spontanée. X : excitation/désexcitation collisionnelle. S : ionisation collisionnelle. α^{rad} : recombinaison radiative. α^{3corps} : recombinaison à trois corps.

Si à l’inverse les collisions sont peu fréquentes, on considère alors que la recombinaison radiative compense exactement l’ionisation collisionnelle. C’est l’équilibre coronal. On en déduit le taux de recombinaison radiative :

$$\alpha^{rad} = \sqrt{\frac{\pi}{3}} 2^7 \frac{(\alpha a_0)^3}{3\hbar} z^4 E_H \left(\frac{E_H}{kT_e} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_H}{kT_e}\right) E_1 \left(\frac{E_H}{kT_e} \right) \quad (3.6)$$

Dans ces expressions, E_H est le potentiel d’ionisation de l’atome d’hydrogène, m_e est la masse de l’électron, a_0 est le rayon classique de l’atome d’hydrogène, E_{mn} est la différence d’énergie entre les niveaux n et m , f_{mn} est la force d’oscillateur entre ces deux niveaux, T_e est la température des électrons, k est la constante de Boltzmann, \bar{g} est un facteur correctif calculé théoriquement appelé *facteur de Gaunt*, E_i est le potentiel d’ionisation de l’atome sur son niveau d’énergie — pas nécessairement le niveau fondamental —, α est la constante de structure fine, \hbar est la constante de Planck divisée par 2π , z est la charge ionique, g_{II}^0 est la dégénérescence du niveau fondamental de l’atome ionisé une fois et g_I^0 est la dégénérescence du niveau fondamental de l’atome neutre.

Ces relations permettent de comprendre qualitativement les mécanismes d’émission du plasma. Néanmoins pour décrire complètement celle-ci au cours du temps, un modèle exhaustif nécessiterait de prendre en compte un jeu important d’équations

[16] [61] [57] [63], qui illustre bien la complexité de la modélisation de la spectroscopie sur plasma induit par laser :

- Les équations modélisant l'interaction laser–matière, par exemple l'équation 3.1 en régime nanoseconde,
- Une équation de Boltzmann caractérisant l'évolution de la fonction de distribution des électrons,
- Les équations hydrodynamiques de conservation de la masse, de l'énergie et du moment qui décrivent l'expansion du plasma,
- Une équation d'état qui rende compte de l'évolution des propriétés thermodynamiques du plasma,
- Les équations du modèle collisionnel–radiatif que nous avons exposé, pour tous les niveaux d'énergie de toutes les espèces atomiques,
- Une équation de conservation de la charge,
- Les équations de transfert radiatif qui tiennent compte des échanges d'énergie radiative au sein du plasma et des pertes aux interfaces qui contribuent à son refroidissement,
- Les conditions aux limites.

3.3.2 L'équilibre thermodynamique local (ETL)

Définition et critères de l'ETL

De façon générale, un plasma, gaz partiellement ou totalement ionisé, est caractérisé par sa densité d'électrons et sa température. Néanmoins, dans la majorité des cas, parler de la température du plasma ne fait pas grand sens. On distingue en effet :

- La température de couleur : c'est la température du corps noir ayant la même luminance spectrale que le plasma, conformément à la loi de Planck.
- La température des électrons : c'est la température qui correspond à l'énergie cinétique des électrons libres, c'est-à-dire à leur vitesse moyenne. Cette définition suppose que la distribution de vitesses des électrons soit maxwellienne.
- La température du gaz : c'est l'équivalent de la température des électrons, mais pour les atomes. Elle traduit donc la vitesse moyenne des atomes, beaucoup plus lourds que les électrons.
- La température d'excitation : c'est celle qui correspond à la répartition des électrons liés sur les niveaux d'énergie des atomes, conformément à la statistique de Maxwell-Boltzmann.
- La température d'ionisation : c'est la température qui décrit la répartition des différents ions successifs, celle qui apparaît dans la loi de Saha (cf. ci-dessous).

On ne peut parler d'équilibre *thermodynamique*, au sens strict, que si toutes ces températures sont égales. Quand le rayonnement du plasma diffère de celui du corps noir, mais que les quatre dernières températures définies ci-dessus sont les mêmes, on

parle d'équilibre *thermique*. Dans ce cas il est cohérent de parler de *la* température du plasma. Quand de plus cette température varie spatialement à l'intérieur du plasma, comme c'est le cas en LIBS, on parle d'équilibre thermodynamique — ou thermique — local (ETL) [64].

L'ETL revient à considérer que les processus radiatifs sont négligeables devant les processus collisionnels dans le plasma, c'est-à-dire que l'excitation et la désexcitation des atomes sont majoritairement provoquées par les collisions électrons-atomes. L'absorption d'un photon, l'émission spontanée ou la recombinaison radiative sont des phénomènes minoritaires. Si l'on se réfère aux notations des Éq. 3.3 à 3.6, ceci signifie que l'on doit satisfaire aux critères $N_e \alpha^{3corps} > 10 \alpha^{rad}$ et $N_e X_{mn} > 10 A_{mn}$ pour tous les niveaux d'énergie de l'atome. Compte tenu du caractère transitoire du plasma, pour réaliser l'ETL il faut par ailleurs que les temps caractéristiques de ces processus soient petits devant les temps caractéristiques d'évolution de la densité et de la température électroniques. L'hypothèse ne sera donc valable que sur une tranche de temps dt pendant laquelle N_e et T_e ne varient pas, ou très lentement. D'autre part, il faut que la densité d'électrons soit suffisamment élevée pour que l'on puisse considérer que les processus collisionnels sont dominants. Griem [62] a développé le critère suivant :

$$N_e > 3.9 \times 10^{17} z^7 \sqrt{\frac{kT_e}{z^2 E_H}} \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad (3.7)$$

où les différents termes ont été définis plus haut. Pour un plasma LIBS dont la température est 10000 K, cette condition stipule que l'ETL est réalisé dès lors que $N_e > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ce critère est toutefois une condition nécessaire mais non suffisante ; il faudrait une contrainte supplémentaire sur la température des électrons.

Il faut souligner que la condition de l'ETL est assez stricte dans la mesure où elle s'applique à tous les niveaux d'énergie de toutes les espèces du plasma. Or la théorie des processus collisionnels-radiatifs (cf. paragraphe précédent) stipule que les niveaux supérieurs atteignent l'équilibre thermique avec les électrons libres plus facilement que les niveaux inférieurs. D'autre part la dépendance en z^7 du critère ci-dessus montre que la condition de l'ETL est plus sévère pour les ions que pour les neutres. Fujimoto et McWhirter [65] ont donc établi un critère portant sur le nombre quantique principal n minimal au-delà duquel les niveaux d'énergie satisfont à l'équilibre thermique¹² : c'est ce que l'on appelle l'ETL *partiel*. Dans le cas d'un plasma qui se recombine, ce critère s'exprime par les deux relations :

$$n \geq \frac{118}{(T_e/z^2)^{0.43}} + \frac{279}{(N_e/z^7)^{0.15}} \quad (3.8)$$

$$n \geq \frac{282}{(T_e/z^2)^{0.5}} \quad (3.9)$$

T_e étant exprimée en K et N_e en cm^{-3} . Pour $T_e = 10000 \text{ K}$ et $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, ce critère donne $n \geq 3$ pour les atomes neutres. Dans de nombreux cas, on sera donc

¹²Plus précisément : au-delà duquel les densités de population des niveaux d'énergie égalent les densités de population que l'on aurait à l'équilibre de Saha-Boltzmann *plus ou moins 10 %*.

plus vraisemblablement à l'ETL *partiel* plutôt qu'à l'ETL au sens strict, puisque l'on trouverait alors $n \geq 1$ — c'est-à-dire que tous les niveaux d'énergie seraient à l'équilibre de Boltzmann. Notons que le critère de Griem et celui de Fujimoto et McWhirter ont été développés théoriquement pour l'hydrogène ou pour les ions hydrogénoïdes — c'est-à-dire les atomes dépouillés de tous leurs électrons sauf un. Les plasmas LIBS ne sont pas assez énergétiques pour que les atomes soient significativement ionisés au-delà de deux électrons. Ces deux critères ne donnent donc qu'une indication de l'ETL partiel dans le cas général.

Principe de la CF-LIBS

Sous l'hypothèse de l'ETL, la thermalisation du gaz se fait par les collisions électrons-atomes et l'on peut donc appliquer la statistique de Maxwell-Boltzmann pour décrire les populations des niveaux d'énergie, ce qui permet de simplifier considérablement la description de l'émission du plasma. Deux équations permettent de relier les populations d'électrons dans les niveaux d'énergie des atomes neutres et des ions :

- L'équation de Boltzmann

$$N_n = N_a \frac{g_n}{U_a(T)} \exp\left(-\frac{E_n}{kT_{exc}}\right) \quad (3.10)$$

où N_n est la densité de population du niveau n de dégénérescence g_n , E_n l'énergie du niveau, k la constante de Boltzmann, $U_a(T)$ la fonction de partition de l'atome a de densité totale N_a , et T_{exc} la température d'excitation.

- L'équation de Saha

$$\frac{N_m^{i+1} N_e}{N_n^i} = \frac{g_m^{i+1}}{g_n^i} \frac{2}{a_0^3} \left(\frac{kT_{ion}}{4\pi E_H}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_m^{i+1} - E_n^i}{kT_{ion}}\right) \quad (3.11)$$

où les indices i et $i + 1$ se réfèrent à des degrés d'ionisation successifs, N_e est la densité d'électrons dans le plasma, a_0 est le rayon de Bohr, E_H est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène et T_{ion} est la température d'ionisation.

Ces deux expressions montrent que la connaissance de la température et de la densité d'électrons dans le plasma, et des données spectroscopiques des raies étudiées, permet de calculer les populations de tous les niveaux d'énergie de toutes les espèces, neutres et ioniques. D'autre part, on peut relier l'intensité d'une raie I_λ que l'on mesure expérimentalement à la population du niveau supérieur de la raie N_j par la relation

$$I_\lambda = FC_a \frac{hc}{\lambda} A_{ji} \quad (3.12)$$

où A_{ji} est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition $j \rightarrow i$, h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière, λ est la longueur d'onde de la

transition et F est un facteur expérimental qui dépend de λ , qui tient compte de la densité globale du plasma, de la transmission des optiques et de la réponse du spectromètre. Enfin, C_a est la concentration de l'espèce dans le plasma, proportionnelle à la densité de population de l'espèce N_a .

Les trois équations précédentes constituent le socle de la procédure de détermination de la composition du plasma sans étalonnage externe (calibration-free LIBS)¹³ [68]. En prenant deux raies d'émission d'une même espèce I_1 et I_2 , en supposant que le facteur F est le même — par exemple si λ_1 et λ_2 sont proches ou si le système est préalablement calibré en intensité à l'aide d'une source de référence —, et en combinant les équations 3.10 et 3.12 on obtient la relation :

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\lambda_1 A_2 N_2}{\lambda_2 A_1 N_1} = \frac{\lambda_1 A_2 g_2}{\lambda_2 A_1 g_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \quad (3.13)$$

qui permet de calculer la température du plasma. Toutefois, comme l'intensité des raies peut être entachée d'une certaine incertitude, on préfère tracer une droite de Boltzmann afin d'améliorer la précision sur la mesure de température. Cette méthode consiste à représenter pour plusieurs raies d'émission la quantité connue $\ln(I_\lambda/g_j A_{ji})$ en fonction de E_j . On obtient alors une droite de pente $-1/kT$ d'où l'on tire la température. La détermination de cette température est d'autant plus précise que le nombre de raies est élevé et que l'écart sur les niveaux d'énergie des différentes raies est grand. L'ordonnée à l'origine de cette droite a pour expression :

$$y_a = \ln\left(\frac{C_a F}{U_a(T)}\right) \quad (3.14)$$

On peut calculer F en normalisant à 1 la somme des concentrations de tous les éléments constituant l'échantillon :

$$\sum_a C_a = \frac{1}{F} \sum_a U_a(T) \exp(y_a) = 1 \quad (3.15)$$

Connaissant F , l'équation 3.14 permet alors de calculer les concentrations des différentes espèces. La concentration de l'élément a est alors donnée par la somme des concentrations des espèces ionisées successives $C_a + C_a^+ + C_a^{2+} + \dots$. On suppose en général que les espèces deux fois ionisées et au-delà sont en quantité négligeable, hypothèse raisonnable lorsque l'on fait la mesure un temps suffisant après l'impact de l'impulsion laser sur l'échantillon (quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes).

Dans le cas où l'on ne peut déterminer la concentration d'une espèce que pour un seul degré d'ionisation, par exemple l'atome neutre, l'équation de Saha permet de calculer la concentration de l'ion qui suit à condition de connaître la densité

¹³La CF-LIBS suppose en outre que le plasma a une composition stœchiométrique par rapport à l'échantillon et qu'il est optiquement mince. La prise en compte de l'auto-absorption dans le plasma est intervenue un peu plus tard dans l'algorithme et a permis d'améliorer notablement les performances quantitatives de la méthode [66] [67].

d'électrons du plasma. Il existe plusieurs méthodes spectroscopiques pour calculer celle-ci ; on en trouvera une description détaillée dans la réf. [62]. L'une d'entre elles, largement répandue, est basée sur la mesure de l'élargissement des raies par effet Stark, qui est d'autant plus important que la densité d'électrons est élevée — en première approximation $N_e \propto \Delta\lambda$ pour une température des électrons donnée. L'incertitude associée à cette mesure est de l'ordre de 20 à 30 % [69]. On peut également calculer N_e en utilisant la même équation de Saha avec un élément dont on connaît les concentrations des deux espèces. Ou encore, dans le cas de la CF-LIBS il est possible de procéder de manière itérative en partant d'une valeur plausible de N_e (10^{17} – 10^{18} cm^{-3}) arbitrairement choisie et en calculant les densités de population des différentes espèces. La somme des populations des ions donne une nouvelle valeur de la densité d'électrons qui permet à son tour de calculer les populations. La procédure est répétée jusqu'à ce que N_e converge [68].

3.3.3 À propos des recombinaisons ioniques

Dans ce paragraphe nous utilisons un dispositif expérimental légèrement différent de celui que nous avons décrit au § 3.2.1. En raison de problèmes techniques avec le laser, l'énergie par impulsion a baissé jusqu'à une valeur de 516 μJ et le mode spatial du faisceau s'est dégradé. Le spot laser sur l'échantillon fait désormais 70 μm de diamètre, soit une fluence incidente de 13.4 J/cm^2 . Les expériences sont faites en régime nanoseconde. La résolution du spectromètre est 8 fois plus élevée que pour les expériences précédentes car on utilise un réseau à 2400 traits/mm, soit une résolution de 0.04 nm/pixel au niveau de la CCD. L'échantillon est un alliage d'aluminium (Duralumin, 4 % de cuivre, < 1% de magnésium). Le gain de l'intensificateur est optimisé pour profiter de la dynamique de la CCD et, les raies observées étant peu intenses, 10 tirs laser sont accumulés au même endroit à une cadence de 1 Hz. Les spectres sont enregistrés avec un temps d'intégration de l'ICCD fixé à 20 ns. Le pas sur le délai de la détection est de 1 ns.

Ainsi que nous l'avons mentionné précédemment, pour être à l'équilibre thermodynamique local afin de pouvoir appliquer la procédure de CF-LIBS, il faut que les temps caractéristiques des processus collisionnels soient petits devant le temps caractéristique d'évolution de la température et de la densité électroniques. Plus précisément, il faut que l'ionisation collisionnelle remplisse cette condition, car c'est ce mécanisme qui alimente le plasma en électrons libres et compense ainsi les recombinaisons [70]. Pour évaluer son temps caractéristique on peut utiliser l'expression simplifiée du taux d'ionisation collisionnelle, valable lorsque $0.02 < T_e/E_i < 100$ [71] :

$$S = 10^{-5} \frac{\sqrt{T_e/E_i}}{E_i^{3/2}(6.0 + T_e/E_i)} \exp\left(-\frac{E_i}{T_e}\right) \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3.16)$$

où T_e et E_i sont exprimées en eV. En considérant un plasma à symétrie sphérique, hypothèse couramment adoptée notamment en régime nanoseconde [63] [57], on peut estimer que l'énergie du plasma U est proportionnelle à R^3 , R étant le rayon de la sphère, et que la dissipation d'énergie dU/dt à travers la surface est proportionnelle à R^2 . On en déduit que le temps caractéristique de la durée de vie du plasma varie comme R , c'est-à-dire approximativement linéairement avec le diamètre du spot laser sur la cible. Or dans nos conditions expérimentales les paramètres du laser — longueur d'onde, durée d'impulsion, fluence — sont très similaires à ceux des réf. [56] [69] [5] [46] dans lesquelles les auteurs mesurent la température et la densité d'électrons dans le plasma, à ceci près que nous focalisons le laser sur un spot de diamètre 10 fois plus petit. Nous pouvons donc reprendre les résultats de la réf. [69] sur la dynamique temporelle de la température et de la densité d'électrons en divisant par 10 leurs temps caractéristiques. Suivant ce raisonnement, nous pouvons estimer que la densité d'électrons dans notre plasma est d'environ 10^{18} cm $^{-3}$ (resp. 10^{17} cm $^{-3}$) 10 ns (resp. 100 ns) après le tir laser.

Dans le cas de l'aluminium ($E_i \approx 6$ eV), d'après l'Éq. 3.16 on obtient pour $T_e = 1$ eV = 11600 K : $S \approx 10^{-10}$ cm 3 .s $^{-1}$, soit pour une densité d'électrons de 10^{18} cm $^{-3}$ un temps caractéristique d'ionisation de 10 ns, petit devant le temps caractéristique de la durée de vie du plasma — cf. § 3.2.2. En revanche, pour une densité d'électrons de 10^{17} cm $^{-3}$, le taux d'ionisation collisionnelle devient du même ordre de grandeur (100 ns). Il en résulte que dans nos conditions expérimentales, au-delà de 100 ns après le tir laser nous ne remplissons plus les conditions de l'ETL.

Nous pouvons cependant nous demander si l'équilibre est réalisé même avant ce délai. En effet, même si le taux d'ionisation est élevé entre 0 et 100 ns par rapport à la durée de vie *globale* du plasma, il faut également qu'à *chaque instant* l'évolution de N_e et de T_e soit lente par rapport aux taux des processus collisionnels. Si nous considérons la densité d'électrons, cela suppose que les recombinaisons ioniques soient négligeables pendant le temps de la mesure. À l'aide du dispositif expérimental haute résolution décrit ci-dessus nous avons mesuré le signal d'émission des ions Al $^{2+}$ à 360.16 nm 14 et Al $^{+}$ à 358.66 nm 15 dans les 150 premières nanosecondes après le tir laser. Le choix de ces raies est guidé par le fait qu'elles sont observables dans la même fenêtre spectrale, et surtout qu'elles ne sont pas auto-absorbées y compris aux temps courts. En effet le coefficient d'absorption par le plasma d'une raie d'émission entre les niveaux d'énergie i et j est donné, au centre de la raie, par l'expression suivante — citée dans la réf. [5] :

$$\kappa_{ji}(\lambda_0) = 8.85 \times 10^{-13} f_{ji} \lambda_0^2 n_i P_{ji}(\lambda_0) \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (3.17)$$

où f_{ji} est la force d'oscillateur de la transition, λ_0 est la longueur d'onde associée (en cm), n_i est la densité de population du niveau i (cm $^{-3}$) et $P_{ji}(\lambda_0)$ est le profil

¹⁴Ce signal correspond en réalité à deux raies du Al $^{2+}$ non résolues par le spectromètre, la première à 360.16 nm (référéncée comme étant la plus intense [72]), la deuxième à 360.19 nm.

¹⁵Ici également le spectromètre n'est pas assez résolvant pour distinguer les raies du Al $^{+}$. 11 raies sont en effet référencées entre 358.66 et 358.74 nm, la première étant de loin la plus intense.

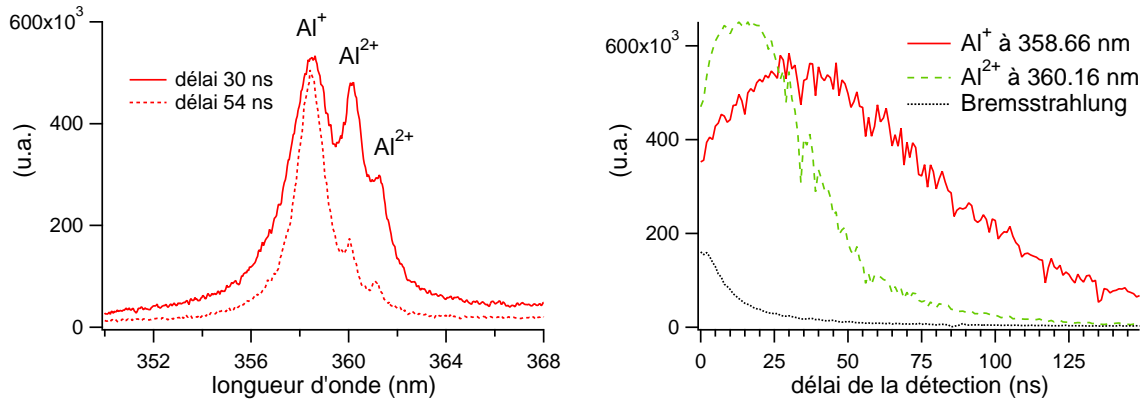


FIG. 3.8 – Spectre de l'aluminium à deux délais de la détection différents et signal obtenu au cours du temps pour les raies du Al^{2+} et du Al^+ . Le signal du Bremsstrahlung correspond à la moyenne du spectre entre 346 et 348.5 nm. Temps d'intégration 20 ns, 10 tirs laser accumulés par spectre, fluence 13.4 J/cm^2 .

normalisé de la raie d'émission prise en son centre. Dans le cas d'une Lorentzienne on aura $P_{ji}(\lambda_0) = 1/\pi\Delta\lambda_{1/2}$ où $\Delta\lambda_{1/2}$ est la largeur totale à mi-hauteur de la raie d'émission (en nm).

Pour estimer le coefficient d'absorption de la raie du Al^+ à 358.66 nm, plaçons-nous dans le cas (défavorable) pour lequel la densité totale d'ions Al^+ égale la densité d'électrons — en réalité elle lui est inférieure en raison de la présence d'ions Al^{2+} . Pour une température de 1 eV et une densité d'électrons de 10^{18} cm^{-3} — qui sont également des valeurs hautes —, la formule de Boltzmann 3.10 nous donne une densité de population sur le niveau inférieur de la raie à 358.66 nm — d'énergie 11.85 eV par rapport au niveau fondamental de l'ion et de degré de dégénérescence 7 — de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. En prenant une force d'oscillateur (non référencée) de l'ordre de 0.1 et une largeur à mi-hauteur de 0.1 nm¹⁶, et en considérant que le plasma a une taille caractéristique de 1 mm, nous obtenons un coefficient d'absorption de 1.8 % pour la raie du Al^+ à 358.66 nm. Compte tenu des approximations que nous avons faites, ce coefficient doit être en réalité nettement inférieur à cette valeur. En ce qui concerne la raie du Al^{2+} à 360.16 nm, l'énergie du niveau inférieur de la raie est plus élevée que pour la raie à 358.66 nm (14.38 eV) et la densité de population est inférieure à celle des ions Al^+ , par conséquent la raie à 360.16 nm sera encore moins absorbée que la raie à 358.66 nm. Finalement, nous obtenons bien que l'auto-absorption dans le plasma est négligeable pour les deux raies que nous observons.

¹⁶ $\Delta\lambda_{1/2} = 2w(N_e/10^{17})$ (en nm) [69] avec w le paramètre d'élargissement. Celui-ci est connu pour la raie du Al^+ à 281,62 nm : il vaut 0,021. À une densité d'électrons de 10^{18} cm^{-3} on obtient pour cette raie une largeur à mi-hauteur de 0,42 nm. Nous nous plaçons dans un cas défavorable en minorant cette valeur à 0,1 nm pour la raie qui nous intéresse, pour laquelle le paramètre d'élargissement est inconnu.

La Fig. 3.8 montre deux spectres obtenus à des délais de 30 et 54 ns ainsi que les courbes du signal d'émission résolu en temps. La montée initiale du signal du Al^{2+} juste après le tir laser n'est pas due au Bremsstrahlung, qui décroît continûment. Elle est peut-être liée à l'ionisation des ions Al^+ par collisions avec les électrons libres dans les tous premiers instants, alors que la densité d'électrons est très élevée et qu'ils ont emmagasiné beaucoup d'énergie du laser par Bremsstrahlung inverse — rappelons que nous sommes ici en régime nanoseconde. De façon analogue, on peut penser que la montée du signal du Al^+ pendant les 10 premières nanosecondes est due à l'ionisation collisionnelle des atomes neutres. Cependant la densité d'électrons chute très rapidement dès que l'impulsion est passée [69], de plus ceux-ci perdent rapidement une quantité d'énergie considérable par Bremsstrahlung. Le processus s'inverse au bout de 15 ns, et l'on assiste alors à la recombinaison des ions Al^{2+} pour donner des ions Al^+ , qui se traduit par l'augmentation du signal du Al^+ et la décroissance simultanée du signal du Al^{2+} . Si l'on considère que les deux raies que nous observons — et qui, soulignons-le, ne sont pas auto-absorbées — sont des marqueurs des populations d'ions, on peut interpréter la Fig. 3.8 en termes de variation des populations. En ajustant le signal des ions Al^{2+} par une exponentielle à partir de 20 ns, nous trouvons une constante de temps de 23 ns, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le temps caractéristique d'ionisation collisionnelle. On en conclut que la dynamique temporelle des populations d'ions varie très rapidement dans les 100 premières nanosecondes après le tir laser. Le plasma est donc fortement hors équilibre ; il est impossible de faire abstraction des recombinaisons ioniques.

Ainsi, même si la densité d'électrons est initialement suffisante pour que les processus collisionnels dominent les processus radiatifs, les recombinaisons ioniques induisent des variations importantes et rapides des densités de population antinoniques avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local. Ce processus est donc prépondérant lors de la phase d'expansion du plasma, et l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local ne s'applique donc pas dans nos conditions expérimentales, comme le soulignent également De Giacomo et al. [73], qui montrent dans le cas du titane qu'en dépit de droites de Boltzmann tout à fait satisfaisantes à la fois pour Ti et pour Ti^+ — ce qui va dans le sens de l'ETL — le calcul du rapport de l'intensité des raies de Ti et de Ti^+ dans le cadre de l'ETL s'éloigne des données expérimentales d'un facteur pouvant atteindre deux ordres de grandeur, en raison de l'importance des recombinaisons. Enfin, il faut signaler que les recombinaisons ioniques ne sont pas le seul processus qui génère des transferts de populations : les réactions chimiques des espèces avec les molécules de l'air ne sont pas négligeables et engendrent également la « perte » d'ions et d'atomes neutres au sein du plasma.

Si nous revenons à la Fig. 3.4-(a), on remarque que la remontée du signal de l'aluminium neutre à 309 et à 396 nm coïncide avec la décroissance de la raie du Al^+ à 282 nm. De façon similaire à ce que nous venons de voir pour la recombinaison $\text{Al}^{2+} \rightarrow \text{Al}^+$, cette observation s'explique en partie par la recombinaison $\text{Al}^+ \rightarrow \text{Al}$. Cependant, si la raie à 282 nm est peu auto-absorbée — voire pas du tout —, le niveau inférieur des raies de l'aluminium neutre est le niveau fondamental, c'est-à-

dire le plus peuplé, donc ces raies sont au contraire largement auto-absorbées. Par conséquent dans les premiers instants — disons entre 0 et 20 ns —, le plasma est optiquement épais pour ces transitions et le signal est faible¹⁷ — c'est bien ce que l'on observe si l'on retranche le Bremsstrahlung du signal d'émission à 309 et 396 nm. Réciproquement, aux temps longs — au-delà de 150 ns — le plasma est optiquement mince mais la densité d'électrons et la température ne sont plus suffisantes pour exciter les espèces et le signal est également faible. Un compromis apparaît entre ces deux situations et le signal passe par un maximum, mais il est difficile d'attribuer sa variation aux seules recombinaisons : dans ce cas il faut impérativement tenir compte de l'auto-absorption.

3.3.4 Discussion sur l'équilibre thermodynamique local

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local mérite d'être discutée pour deux raisons. D'abord le formalisme de Boltzmann qu'elle permet d'utiliser simplifie notablement la modélisation de l'émission du plasma. D'autre part cette hypothèse est à la base de la procédure de CF-LIBS permettant de mesurer la concentration d'un élément dans un échantillon sans étalonnage externe à partir d'un seul spectre, qui fait potentiellement de la LIBS une technique prometteuse pour la détection des métaux lourds dans les sols. Cependant force est de constater que l'ETL ne fait pas l'unanimité dans la communauté de la LIBS ; il nous paraît donc utile de donner ici quelques éléments de réflexion sur ce sujet.

Il faut d'abord souligner que le plasma constitue un système non isolé donc *dissipatif* par nature. Dès la fin de l'excitation par le laser, il se refroidit et évacue son stock d'énergie par les pertes radiatives et par contact thermique avec le milieu ambiant : de ce point de vue, il est évident que l'équilibre n'est jamais strictement réalisé — pour affirmer que le plasma se trouve tout de même approximativement à l'équilibre, il faut pouvoir affirmer que les taux des processus radiatifs sont négligeables devant ceux des processus collisionnels. D'autre part, en l'absence d'entretien des conditions de température et de densité d'électrons par une source extérieure, la présence d'ions dans le plasma implique un rôle essentiel des recombinaisons, qui entraînent un transfert entre les populations des ions et des neutres incompatible avec l'hypothèse d'un équilibre. Ces deux observations indiquent que l'ETL n'est potentiellement valable que pendant un temps très court devant le temps caractéristique de refroidissement du plasma. En d'autres termes, l'équilibre n'est pas seulement local dans l'espace mais aussi dans le temps. Très concrètement, ceci signifie que le temps d'intégration du détecteur doit être suffisamment court — ce qui limite l'amplitude du signal et pénalise l'analyse quantitative qui s'ensuit.

¹⁷Et ce d'autant plus si l'on a de l'ionisation collisionnelle qui « vide » le réservoir d'atomes neutres.

Dans le cas de la LIBS les critères de l'ETL sur T_e et N_e que nous avons donnés au § 3.3.2 ne suffisent pas à valider cette hypothèse. Pour preuve, les résultats du paragraphe précédent montrent que l'on ne peut pas faire abstraction des recombinaisons, ce qui est rédhibitoire pour que l'ETL soit réalisé. Pourtant les valeurs de la température et de la densité d'électrons dans le plasma que nous avons évaluées, respectivement 1 eV et 10^{17} – 10^{18} cm⁻³, sont *a priori* suffisantes pour satisfaire à l'ETL selon les critères de Griem et de McWhirter. Ce n'est pas notre cas, ce qui montre qu'il est impératif de tenir compte de la *dynamique temporelle* du plasma.

Dans les premiers instants après le tir laser, plusieurs auteurs ont montré que la température d'ionisation — celle de l'équation de Saha — est supérieure à la température d'excitation — celle de l'équation de Boltzmann, cf. § 3.3.2 —, en régime nanoseconde aussi bien qu'en régime femtoseconde [69] [74] [5]. Ce résultat est le signe que la population des ions est supérieure à celle que l'on attendrait dans le cadre de l'ETL ; il est en cohérence avec le rôle important des mécanismes d'ionisation lors de l'ablation laser que nous avons vus au § 3.1.1. L'ETL n'est donc pas réalisé pendant le temps caractéristique de relaxation de cet état hors équilibre, c'est-à-dire le temps caractéristique des recombinaisons ioniques. Ensuite lorsque les températures d'ionisation et d'excitation s'égalent, il reste des ions dans le plasma et pour que l'ETL soit valable, il faut que le taux d'ionisation collisionnelle soit supérieur au taux de recombinaison radiative [70], ce qui n'est accompli que dans les premiers instants après l'impulsion [75], alors que le plasma ne s'est pas encore trop dilué lors de son expansion, et alors même qu'il est dans la situation fortement hors équilibre que nous venons de décrire... Si équilibre il y a, il est donc confiné dans le temps entre le moment où la population des ions satisfait à la statistique de Saha-Boltzmann et le moment où l'ionisation ne compense plus la recombinaison. Aux temps longs les électrons se sont en grande partie recombinaisonnés et leur densité devient insuffisante pour que les processus collisionnels soient prépondérants devant les processus radiatifs — si l'on néglige l'ionisation, il faut alors que les taux d'excitation et de désexcitation collisionnelles soient grands devant les taux d'émission spontanée. Dans ce cas les critères de Griem ou de McWhirter ne sont plus vérifiés et l'ETL n'est pas réalisé.

Il faut également relever l'implication du caractère (spatialement) local de l'ETL sur le plan expérimental. En effet, comme l'ont montré Aguilera et al. [76], lorsque l'acquisition des spectres est spatialement résolue, c'est-à-dire qu'on ne collecte l'émission que d'une région localisée de la plume, la mesure de la température d'excitation à partir de droites de Boltzmann donne le même résultat pour les ions et pour les neutres. Lorsque l'émission du plasma est intégrée spatialement, les deux valeurs diffèrent de 50 %, car alors différentes zones du plasma contribuent au signal global, dans lesquelles les conditions de température et de densité sont différentes, et dans lesquelles les populations sont différentes¹⁸ — on trouvera par exemple moins d'ions à l'interface plasma-air qu'au cœur de la plume, car la température y est

¹⁸Chaque zone prise individuellement peut d'ailleurs être ou ne pas être à l'équilibre de Boltzmann [77].

moins élevée. Ces observations vont dans le sens de la validité de l'ETL à condition de travailler avec une résolution spatiale de l'émission du plasma, de sorte que la mesure de température ait un sens¹⁹. La détermination de la température est à la base de la CF-LIBS, et il est difficile de se permettre une incertitude de 50 % sur ce paramètre si l'on veut faire une analyse quantitative un tant soit peu précise. En toute rigueur, le dispositif expérimental ne doit donc collecter qu'une fraction localisée de l'émission du plasma, ce qui limite considérablement la quantité de signal ainsi que la limite de détection, et qui de surcroît apparaît difficile à réaliser dans le cadre d'une application de terrain.

Les résultats expérimentaux de Barthélémy et al. [56] montrent au contraire que la température et la densité d'électrons varient peu dans le plasma. Les auteurs observent que les températures d'excitation et d'ionisation ne sont pas égales dans les premiers instants après le tir laser, mais que dans le même temps les droites de Boltzmann tracées pour les atomes neutres sont bien linéaires sur une gamme d'énergie suffisamment étendue [69]. Ils considèrent donc que les niveaux d'énergie des atomes neutres situés en-deçà d'un certain seuil sont à l'équilibre de Boltzmann, mais pas ceux des ions car le plasma ne peut être considéré stationnaire aux états d'énergie élevée. À l'opposé de ces conclusions, De Giacomo et al. [74] attribuent l'écart entre les températures d'excitation et d'ionisation au fait que l'ETL, dans une fenêtre temporelle appropriée, ne soit que partiel, c'est-à-dire valable pour les niveaux d'énergie *au-dessus* d'un certain seuil. Ces résultats contradictoires posent chacun des problèmes dans l'application de la procédure de CF-LIBS. Dans le premier cas, cela signifie que la population des ions n'est pas mesurable par cette méthode ; or la concentration d'un élément dans le plasma est bien évidemment la somme de la concentration des neutres et de celles des ions. Dans le deuxième cas, l'algorithme de CF-LIBS est compliqué par le fait que pour calculer la température et la densité d'électrons — nécessaires afin de calculer les concentrations —, il faut prendre en compte uniquement les raies d'émission dont les niveaux d'énergie satisfont à l'ETL partiel, dont le critère (Éq. 3.9) dépend lui-même de T_e et de N_e ...

Enfin, une autre limitation de la CF-LIBS est que les équations de Boltzmann 3.10 et de Saha 3.11 nécessitent de connaître précisément les fonctions de partition de tous les éléments constituant l'échantillon. Or ces fonctions de partition dépendent de la composition du plasma [70]. Dans le cas d'échantillons complexes tels que des sols, le calcul précis de ces fonctions est exclu, il faut donc se contenter d'approximations qui introduisent des incertitudes dans le calcul des concentrations qui peuvent être importantes. Plus généralement, on retrouve ce problème à propos des autres paramètres spectroscopiques, tel que le coefficient d'Einstein d'émission spontanée A , car ils sont parfois référencés avec plus de 50 % d'incertitude.

¹⁹Notons que les auteurs intègrent temporellement le signal pendant 500 ns, une durée relativement courte par rapport à la durée de vie du plasma et qui, compte tenu des résultats qui semblent avaliser l'ETL, satisfait à la condition de « confinement temporel » de la détection du paragraphe précédent.

Pour conclure cette discussion, il est juste de mentionner qu'en dépit de l'examen critique que nous venons de faire de l'ETL, les résultats publiés dans la littérature utilisant la méthode CF-LIBS semblent acceptables du point de vue des performances analytiques [68] [78] [79], en particulier depuis que l'auto-absorption dans le plasma est prise en compte dans l'algorithme [66]. Cependant cette procédure n'est appliquée de par le monde que par les deux équipes italiennes qui l'ont mise au point il y a 7 ans. Compte tenu des incertitudes qui subsistent sur la validité de l'hypothèse de l'ETL, il faut bien reconnaître que la communauté de la LIBS n'a pas fait sienne cette méthode de traitement des spectres pour l'analyse quantitative. D'un point de vue pragmatique, sur la base des résultats cités juste au-dessus on pourrait considérer que la technique fonctionne, dans des limites qui demeurent toutefois assez floues et qui restent à déterminer théoriquement et expérimentalement. Mais d'un point de vue plus scientifique, nous pensons que l'hypothèse de l'ETL n'est pas suffisamment fondée, à tout le moins dans nos conditions expérimentales, pour appliquer avec confiance la procédure de CF-LIBS.

3.4 Conclusion

Dans le cadre du problème qui nous était posé — la mesure des métaux lourds dans les sols par LIBS — l'objectif de ce chapitre était en premier lieu d'évaluer les potentialités du régime femtoseconde par rapport au régime nanoseconde. Une étude bibliographique préalable a ainsi établi qu'en dépit de mécanismes d'ablation radicalement différents dans les deux cas, les différences entre les deux régimes sont relativement minimales, qu'il s'agisse de la température du plasma, de sa densité d'électrons ou de sa composition granulométrique. Nos résultats expérimentaux sur la dynamique temporelle de l'émission du plasma ont conforté cette affirmation en montrant que la durée d'impulsion n'a qu'une influence mineure sur la quantité de signal, sur le rapport signal sur fond et sur la durée de vie du plasma. En revanche la fluence est un paramètre beaucoup plus pertinent de l'interaction laser-matière qui influe largement sur l'intensité et sur la durée du signal. Enfin la mise en évidence du rôle fondamental des recombinaisons ioniques lors de l'expansion du plasma nous a permis de présenter et de discuter l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, et d'avoir un regard critique sur l'analyse quantitative par CF-LIBS.

Il ressort de cette étude que d'une part, le régime ultracourt ne présente pas d'intérêt sur le plan analytique par rapport au régime nanoseconde. En conséquence, dans la suite de ce travail nous adopterons une source laser nanoseconde classique, semblable à celle que l'on pourrait utiliser sur site pour la mesure des métaux dans les sols. Par ailleurs des doutes persistent quant à la pertinence de la CF-LIBS ; il apparaît donc nécessaire de revenir à une méthode d'analyse basée sur un étalonnage externe. En conséquence, le chapitre suivant sera consacré au traitement des spectres pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons de sols par LIBS. Nous proposerons des alternatives à l'habituelle courbe d'étalonnage pour mesurer

les concentrations des éléments, alternatives basées sur l'utilisation de méthodes chimiométriques dont nous évaluerons en détail les performances analytiques.

Chapitre 4

Analyse des sols par LIBS et chimiométrie

La spectroscopie sur plasma induit par laser, nous l'avons vu, existe pratiquement depuis l'apparition du laser au début des années 60. Elle est aujourd'hui utilisée pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur des échantillons de toute nature. Si l'intérêt de la LIBS pour des applications de terrain voire industrielles a été compris il y a 25 ans, l'étude de la formation et de l'émission du plasma, ainsi que l'optimisation des conditions expérimentales, se sont révélées nécessaires afin de mieux cerner les limites de la technique. De nombreuses recherches y ont donc été consacrées, favorisées en particulier par le développement de nouveaux lasers et par l'apparition de détecteurs intensifiés et des spectromètres Echelle. Néanmoins, l'analyse des spectres, dernier maillon de la chaîne qui *in fine* conduit au résultat, a été relativement négligée et est restée à un niveau assez élémentaire, alors qu'en parallèle d'autres secteurs de la chimie utilisaient en routine des traitements des spectres avancés permettant d'améliorer notablement la qualité des résultats analytiques — en particulier en spectroscopie proche infrarouge [1]. Suivant les travaux de quelques précurseurs [2] [3] [4] [5], les années 2000 ont vu se développer l'analyse des spectres dans la communauté de la LIBS.

La question du traitement des données se pose de manière plus décisive depuis l'apparition des détecteurs multicanaux offrant la possibilité d'acquérir des spectres de plusieurs milliers de points, voire plusieurs dizaines de milliers pour les spectres Echelle ou pour les spectromètres Czerny-Turner en série. Or dans bien des cas la plupart de l'information contenue dans les spectres LIBS n'est pas utilisée pour l'analyse, souvent basée sur deux raies, une raie de l'élément d'intérêt et une raie servant à normaliser¹. Il est donc légitime de se demander comment gérer, sélectionner et exploiter au mieux ces données disponibles aujourd'hui en grande quantité, et quel serait le gain d'un tel traitement. Prenons l'exemple des effets de matrice que nous

¹À l'exception notable de la CF-LIBS — cf. § 3.3.2.

avons évoqués au § 2.3.1 : ceux-ci se traduisent dans un spectre par des variations d'intensité des raies d'émission non corrélées à des variations de concentration de l'élément recherché, mais dues à son environnement physico-chimique. En utilisant dans le traitement des spectres des données à la fois sur l'analyte et sur la matrice, dans quelle mesure peut-on s'affranchir des effets de matrice ? Cette question, particulièrement pertinente dans le cas des sols qui constituent des matrices complexes, illustre l'intérêt que suscitent *a priori* les techniques avancées d'exploitation des spectres.

En chimie analytique, l'utilisation de méthodes mathématiques et statistiques de traitement des données dans le but d'en extraire une information significative porte le nom de *chimométrie*. Champ de recherches à part entière, cette discipline met à notre disposition un arsenal de techniques permettant d'analyser des données expérimentales à n dimensions et d'en tirer le maximum de connaissances supplémentaires sur l'échantillon. Dans ce chapitre, nous commencerons par dresser un bilan rapide des traitements des spectres couramment employés en LIBS. Après un descriptif des trois techniques chimiométriques que nous avons utilisées (Analyse en Composantes Principales, régression PLS, réseaux de neurones), nous les mettrons en applications dans la dernière partie dans le cadre de l'analyse qualitative et quantitative de sols pollués. Enfin nous discuterons de la validité de ces différentes méthodes.

4.1 Traitement des spectres LIBS

Dans toute la suite, nous évoquerons systématiquement d'une part l'analyse *qualitative*, d'autre part l'analyse *quantitative*. Si cette dernière fait l'objet d'une définition claire — on cherche à mesurer la concentration d'un ou de plusieurs éléments dans un échantillon —, l'analyse qualitative regroupe en revanche plusieurs problématiques différentes : identification binaire (par exemple dent cariée/dent saine [6]), tri effectif d'échantillons divers [7], détection d'échantillons marginaux par rapport à la moyenne [8], etc. Notons que l'analyse est avant tout basée sur l'identification des éléments, dont chaque espèce (neutre et ions) est caractérisée par un ensemble de raies d'émission référencées dans plusieurs bases de données, dont la plus utilisée est sans doute celle du National Institute of Standard Technology (NIST, États-Unis) [9]. Dans cette section nous passons en revue les traitements des spectres couramment utilisés en LIBS pour l'analyse quantitative et qualitative, et n'ayant pas recours à la chimiométrie².

²Il faut cependant souligner que dans le cas général, aussi élémentaire soit-il, en toute rigueur le traitement des spectres fait appel à la chimiométrie dans le sens où il repose sur une réduction et/ou transformation des données brutes. Précisons donc que dans cette section consacrée au traitement des spectres « traditionnel », le terme de « chimiométrie » renvoie aux méthodes « officielles » de cette discipline telles que l'ACP ou la régression PLS qui seront détaillées à la section suivante.

4.1.1 Normalisation des spectres et analyse quantitative

Comme dans la plupart des techniques de chimie analytique, la mesure quantitative de la concentration d'un élément dans un échantillon par LIBS repose classiquement sur le tracé d'une *courbe d'étalonnage*. Celle-ci consiste à représenter le signal obtenu pour plusieurs échantillons de la même matrice en fonction de leur concentration, préalablement déterminée par une méthode de référence. On caractérise ainsi, pour une matrice donnée, la réponse du système. En spectroscopie atomique, le signal d'intérêt est l'*aire* de la raie d'émission de l'élément recherché, car physiquement il faut tenir compte de son élargissement spectral qui peut être important, notamment à cause de l'effet Stark dans le plasma. Cet effet est également responsable du décalage du maximum de la raie vers les courtes longueurs d'onde lorsque la densité d'électrons est élevée [10]. D'autre part la mesure de l'aire d'un pic est plus précise que celle de l'intensité à un pixel donné car elle est soumise à des fluctuations tir à tir moins importantes. On préférera donc travailler sur l'aire de la raie plutôt que sur son maximum d'intensité.

Ceci étant dit, la principale question qui subsiste pour tracer une courbe d'étalonnage est la question de la *normalisation* des spectres, et plus généralement celle de leur prétraitement : à partir d'un ensemble de spectres expérimentaux, comment compenser les fluctuations de signal non corrélées aux variations de concentration de l'analyte ? Ces fluctuations des conditions expérimentales ont diverses causes, parmi lesquelles les variations d'énergie et de mode spatial du laser, les modifications locales de l'état de surface de l'échantillon (planéité, humidité, granulométrie...) ou de sa composition (spéciation, nodules...), et les effets de matrice au sens large. Après avoir soustrait des spectres la ligne de base due au bruit de fond du détecteur, plusieurs normalisations de la raie d'intérêt sont possibles afin de corriger ces variations :

- Par rapport à une *raie d'un élément de la matrice* : c'est la méthode la plus couramment employée [11] [12]. Elle suppose que les variations d'intensité de l'analyte I et de l'élément de normalisation I_{mat} soient linéaires lorsque les conditions de plasma changent. La concentration de cet élément étant constante, le ratio I/I_{mat} ne dépend donc que de la concentration de l'analyte.
- Par rapport au *fond continu*, en normalisant soit par rapport au signal à une longueur d'onde proche de la raie d'intérêt [12] [13], soit en intégrant ou en moyennant le Bremsstrahlung sur une certaine bande spectrale dépourvue de raies d'émission [14] [15] [16] [17] [18] [19]. Cette technique vise à compenser les fluctuations des conditions de plasma. Elle a l'avantage de n'être pas dépendante d'un élément particulier — pas toujours disponible lorsque les échantillons sont variés —, et l'inconvénient d'être basée sur un signal plutôt faible pouvant être très bruité.
- Par rapport à l'*aire totale du spectre* [20] [21] [22] : cette normalisation est une combinaison des deux précédentes dans la mesure où elle dépend à la fois de la matrice — mais elle prend en compte beaucoup plus d'information par rapport à la normalisation par une seule raie — et des conditions de plasma.

- Par rapport à la *température du plasma* : en supposant que le plasma soit optiquement mince et à l'équilibre thermodynamique local — cf. § 3.3.2 —, l'équation de Boltzmann 3.10 permet de corriger le ratio entre l'intensité émise par l'échantillon et l'intensité émise par un échantillon de référence selon la relation $I_{ech}/I_{ref} = f(T_{ech}, T_{ref}).C_{ech}/C_{ref}$, où $f(T_{ech}, T_{ref})$ est une fonction de la température et C désigne la concentration de l'élément [23]. Cette normalisation vise à compenser les fluctuations des conditions de plasma ; elle est à rapprocher de la méthode *calibration-free LIBS* que nous avons vue au § 3.3.2.
- Par rapport au *signal acoustique* d'un microphone placé à proximité du plasma : il a été montré que ce signal est corrélé à la fluence sur la cible [24] et plus directement à la masse ablatée [25], proportionnelle au premier ordre à la quantité de signal de l'analyte.
- Par rapport à la *masse ablatée* : il s'agit d'une technique analogue à la précédente. En pesant leurs échantillons avant et après le tir laser, Gornushkin et al. [26] ont appliqué ce type de normalisation à leurs spectres³ et obtenu une compensation spectaculaire des effets de matrice sur des échantillons très variés — roches, verres, échantillons organiques...

Notons qu'il est possible de combiner ces différentes normalisations, comme c'est le cas par exemple dans la réf. [25] dans laquelle les auteurs normalisent le signal à la fois par rapport à la température et par rapport au signal acoustique. La mesure des concentrations à partir de la courbe d'étalonnage sera d'autant plus précise que la normalisation compense efficacement les fluctuations observées. Pour donner deux exemples, dans le cas d'un échantillon « difficile » — un sol sableux spatialement très hétérogène — dans lequel nous observons la raie du chrome à 359.35 nm — la concentration de cet élément est de 107 ppm —, la normalisation par rapport à la raie du fer à 373.49 nm permet de réduire l'écart-type de l'intensité de la raie du chrome de 47 à 12 %. Dans le cas d'un sol plus homogène contenant 116 ppm de chrome, cet écart-type passe de 14 à 5 %⁴. Ces chiffres illustrent le gain procuré par la normalisation des spectres sur la répétabilité du signal. En fonction de la sensibilité de la courbe d'étalonnage, c'est-à-dire sa pente si celle-ci est une droite, cette variabilité a plus ou moins d'impact sur la justesse de la mesure de concentration et sur sa répétabilité. Ces deux paramètres varient ainsi de 1 % en conditions contrôlées de laboratoire [11] — expérience sous argon, échantillon (alliage métallique) poli, parfaitement plan et homogène, en rotation continue — à 15–20 % jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents pour des systèmes LIBS portables [27] [28].

³Plus précisément, la préparation des échantillons consiste à les réduire en poudre et à en déposer une monocouche sur une lamelle de microscope. C'est alors la *densité surfacique* de masse ablatée qui sert à normaliser le signal.

⁴Ces écarts-types sont calculés à partir de 10 spectres obtenus sur le même échantillon, chaque spectre résultant de l'accumulation de 100 tirs laser en des endroits différents — l'échantillon est translaté pendant l'acquisition.

4.1.2 Analyse qualitative

L'analyse qualitative d'échantillons par LIBS est restée longtemps marginale ; elle a commencé à se développer lorsque les spectromètres large bande ont fait leur apparition — spectromètres Echelle ou spectromètres Czerny-Turner en série, cf. § 2.2.3 —, permettant l'acquisition de données spectrales beaucoup plus nombreuses, et a été favorisée par le recours aux outils chimiométriques. Nous donnons ici quelques exemples d'analyses qualitatives basées sur un traitement élémentaire des spectres LIBS, après une normalisation adaptée — cf. paragraphe précédent.

L'approche la plus simple correspond au cas de l'identification binaire, lorsque l'on cherche à séparer les spectres en deux classes seulement. Il suffit alors de repérer un endroit du spectre dans lequel l'intensité varie de manière significative entre les deux classes et de définir un seuil qui permette d'affecter les échantillons à l'une ou l'autre classe. Moskal et al. [29] [30] ont appliqué cette méthode au tri de bois traité et non traité sur la base d'une raie du chrome, les échantillons non traités ne contenant pas de chrome. Le taux d'identification correcte obtenu est compris entre 90 et 98 %. Dockery et al. [31], dans une application médico-légale, démasquent un tireur en analysant une bande adhésive appliquée sur les mains du suspect : les raies du baryum sont la signature d'un résidu de munitions sous forme particulaire⁵.

Lorsque le nombre de classes est supérieur à 2, une démarche directe consiste à construire une banque de spectres à partir d'échantillons de référence et de comparer ensuite le spectre à identifier à tous les spectres de la banque. La comparaison est faite selon un critère prédéfini qui peut prendre une variété de formes : seuil d'intensité sur une ou plusieurs raies d'émission, coefficient de corrélation croisée, distance euclidienne, nombre de raies dans une région spectrale donnée, etc. Le spectre inconnu est alors affecté à la classe du spectre de référence auquel il est le plus semblable au sens de ce critère. Cependant cela ne suffit pas car dans le cas où le spectre inconnu n'appartient à aucune classe de la banque de spectres, il ne doit pas être affecté à celle à laquelle il ressemble le plus, mais doit être rejeté. Il faut donc que le critère permette d'affirmer que le spectre inconnu est *suffisamment semblable* à un spectre de la banque. Cette technique donne de bons résultats, avec des taux d'identification correcte couramment supérieurs à 90 %, mais elle suppose d'élaborer une librairie de spectres suffisamment fournie, adaptée à la complexité de l'analyse caractérisée par le nombre de classes et l'écart entre les classes. Elle a été utilisée par exemple pour déterminer la provenance de béryls [32], pour trier des alliages métalliques [33] ou pour identifier des explosifs [34].

⁵Le traitement est en réalité assez compliqué. Les auteurs comptent le nombre N_{sup} de longueurs d'onde du spectre auxquelles l'intensité est supérieure à celle du spectre d'un non-tireur, plus ou moins une certaine barre d'erreur. En fonction de la barre d'erreur admise, le critère sur N_{sup} peut minimiser soit les faux positifs — on identifie un tireur alors que le suspect n'en est pas un — soit les faux négatifs — le tireur n'est pas identifié comme tel.

Une autre méthode de discrimination répandue utilise le ratio de l'intensité de raies d'émission judicieusement choisies. Ainsi Anzano et al. [35] trient des échantillons de plastiques à partir du ratio entre la raie du carbone à 247 nm et celle de l'hydrogène à 656 nm. Kumar et al. [36] identifient des cellules de foie cancéreuses sur la base du ratio Cu/K, 19 fois plus élevé pour des cellules saines que pour des cellules malignes. Kim et al. [37] classent les spectres de 5 souches de bactéries en les représentant dans un plan dont l'abscisse correspond à une raie du calcium et l'ordonnée à une raie du phosphore. Les deux raies sont normalisées par rapport à un pic voisin correspondant à une émission organique. Morel et al. [38] utilisent également la méthode des ratios de raies pour identifier des souches de bactéries. López-Moreno et al. [39] mettent en œuvre une procédure basée sur l'identification des raies de C₂, H, N, O, K et Na, et sur la mesure de différents ratios entre ces raies, afin de déterminer à distance (30 m) la nature explosive ou non explosive d'échantillons très divers. Sur 21 échantillons, 19 sont correctement classés par cette méthode.

Enfin, l'analyse qualitative par LIBS peut également reposer sur une analyse quantitative préalable, comme le font Stepputat et al. [40] afin de trier des déchets plastiques d'équipements électriques et électroniques. Les auteurs mesurent à l'aide de courbes d'étalonnage la concentration en certains métaux lourds dans les échantillons — Cd, Cr, Hg, Pb, Sb. Ils définissent ensuite 4 classes de concentrations croissantes à partir desquelles sont séparés les déchets, avec un taux d'identification correcte supérieur à 84 %.

4.1.3 Comment traiter les cas analytiques complexes ?

Les différents exemples que nous avons cités montrent qu'il est tout à fait possible d'obtenir de bons résultats analytiques sans avoir recours à un traitement complexe des données. Ces méthodes relativement élémentaires sont particulièrement adaptées lorsque la problématique est simple — discrimination binaire dans le cas de Moskal et al. [29] [30] par exemple —, ou lorsque les conditions de mesure sont bien maîtrisées et que les échantillons font l'objet d'une préparation adéquate — cas de Dockery et al. [31]. Cependant lorsque l'analyse (qualitative ou quantitative) fait intervenir simultanément une grande variété d'échantillons *et* un mode opératoire moins contrôlé, comme pour la mesure sur site des métaux lourds dans les sols, elles peuvent se révéler insuffisantes en raison de la diversité des matrices que l'on est susceptible de rencontrer. Les effets de matrice restent le principal problème auquel nous sommes confrontés. Quelles difficultés impliquent-ils au regard du traitement des spectres et quelles solutions peut-on envisager pour réaliser une analyse aussi versatile que possible ?

- Pour une matrice donnée, la courbe d'étalonnage fournira probablement le meilleur résultat dans l'absolu ; encore faut-il être sûr que l'échantillon que l'on

mesure soit strictement de la même matrice que les échantillons d'étalonnage. L'utilisation de courbes d'étalonnage pour l'analyse d'échantillons complexes tels que les sols suppose donc d'effectuer $M \times E$ étalonnages préalables en laboratoire, M étant un nombre arbitraire de matrices et E le nombre d'éléments que l'on souhaite analyser, et de mettre au point une étape d'identification de l'échantillon inconnu afin de déterminer la courbe d'étalonnage à utiliser. On conçoit que dans le cas des sols, il soit impossible de prétendre à l'exhaustivité avec cette méthode et qu'elle ne puisse pas prendre en compte la totalité des effets de matrice — cette remarque est cependant valable pour toute méthode supervisée, c'est-à-dire reposant sur un lot d'échantillons d'étalonnage connus. Notons que ce travail considérable, consistant à tracer des dizaines voire des centaines de courbes d'étalonnage, a été entrepris en 2004 par le National Energy Technology Laboratory (NETL, États-Unis) pour la mesure du carbone dans les sols — cf. § 2.3.1.

- Les interférences spectrales sont une autre conséquence des effets de matrice qui peut pénaliser voire empêcher l'analyse si la raie d'émission de l'élément d'intérêt est partiellement ou totalement masquée par une raie d'un autre élément, pas nécessairement de la matrice d'ailleurs. Ce problème de *sélectivité* de la mesure est d'autant plus critique que l'échantillon contient plus d'éléments, et particulièrement certains métaux de transition tels que le fer ou le titane — très courants dans les sols — qui émettent plusieurs centaines de raies entre 200 et 500 nm. L'exemple de la spectroscopie proche infrarouge est très encourageant sur ce point : en effet, les traitements des spectres basés sur des méthodes chimiométriques permettent souvent de s'affranchir de façon spectaculaire des interférences spectrales, notamment la régression PLS pour ce qui concerne l'analyse quantitative [41].
- Prenons le cas standard d'une courbe d'étalonnage construite pour une matrice donnée à partir du ratio entre une raie de l'analyte et une raie d'un autre élément de normalisation. Si un échantillon d'une matrice totalement différente mais contenant ces deux éléments est soumis à la mesure, la courbe d'étalonnage ne permet pas de repérer qu'il s'agit d'un échantillon aberrant, encore appelé *outlier* en anglais, et elle donnera une mesure fautive. Cet exemple illustre une grande force des méthodes multivariées par rapport à un étalonnage univarié : en prenant en compte beaucoup plus d'information spectrale elles permettent en effet de détecter les échantillons anormaux et améliorent ainsi la fiabilité de la mesure. Là encore, la spectroscopie proche infrarouge fournit de nombreux exemples du succès des méthodes chimiométriques dans ce domaine [41].

Ainsi, dans le cas où le problème posé fait intervenir une grande variété de matrices, il est impossible de tenir compte rationnellement de toutes les variables et de tous les paramètres mis en jeu dans la mesure. Avec son approche plus pragmatique dans le sens où elle s'appuie exclusivement sur les données expérimentales pour dégager des informations physiques, la chimiométrie paraît adaptée aux problématiques

complexes telles que la nôtre, et son succès dans d'autres secteurs de la spectroscopie analytique soumis au même type de difficultés renforce cette affirmation. Nous avons détaillé certaines limites des traitements élémentaires des spectres — notamment la courbe d'étalonnage — liées aux effets de matrice. *Quid* des méthodes chimiométriques appliquées aux spectres LIBS? Peuvent-elles répondre à ces difficultés, de quelle façon et dans quelle mesure? Ce sera l'objet de la section 4.3; dans l'immédiat nous allons décrire succinctement les différentes techniques de chimiométrie que nous avons utilisées en LIBS.

4.2 Apport de la chimiométrie

Les données issues d'une expérience peuvent être nombreuses, de nature différente, corrélées ou décorrélées, faussées, incomplètes ou au contraire redondantes... Tous les cas de figure peuvent se présenter, et il est parfois difficile, voire impossible, d'en extraire l'information qui nous intéresse à partir d'une simple valeur ou bien en traçant une simple courbe. Le traitement de données à N dimensions par des méthodes de chimiométrie⁶ a pour but d'en simplifier la représentation et/ou de modéliser leur structure sous-jacente afin d'*améliorer* notre connaissance de l'échantillon : le mot est important car il suppose que nous avons déjà un certain nombre d'informations sur l'expérience. Cette connaissance *a priori* joue naturellement un rôle important dans la mise en place des modèles chimiométriques : la physique des phénomènes et l'analyse *a posteriori* des spectres sont complémentaires dans l'interprétation des données. Les deux approches s'enrichissent mutuellement car comme nous l'avons souligné, d'une part la modélisation cartésienne de l'ensemble des données est irréaliste, d'autre part la chimiométrie n'est pas une discipline miracle permettant de tirer n'importe quelle information de n'importe quel jeu de données sans aucune notion sur la physique de l'interaction.

4.2.1 Techniques d'analyse qualitative

Les méthodes d'analyse qualitative des spectres peuvent être supervisées, c'est-à-dire basées sur l'apprentissage d'*exemples*, ou non supervisées. Dans ce cas on analyse un lot de spectres sans connaissance préalable sur les données; le but est alors de déterminer si les échantillons forment des groupes distincts ou si au contraire ils composent un lot uniforme, ou si l'on a des échantillons aberrants par rapport à la moyenne. Les techniques d'analyse qualitative sont très nombreuses. L'une des

⁶Notons que nous emploierons indifféremment les termes de *méthode chimiométrique* et *méthode multivariée*, par opposition aux techniques univariées telles que la courbe d'étalonnage qui n'utilisent qu'une seule variable d'entrée. La spécificité des techniques chimiométriques est justement de prendre en compte un grand nombre de variables dans le traitement qualitatif et quantitatif des données.

plus répandues est l'Analyse en Composantes Principales ; nous allons expliquer son fonctionnement.

Analyse en Composantes Principales

Supposons que nous ayons 100 spectres de 1000 longueurs d'onde chacun que l'on souhaite observer afin de mettre en évidence des corrélations entre certains d'entre eux (par exemple identifier les spectres de la même matrice) ou de repérer ceux qui sont extrêmement différents des autres (échantillons aberrants). Compte tenu de la quantité de données à traiter il est difficilement possible de réaliser cette analyse qualitative en comparant individuellement chaque spectre aux 99 autres. C'est pourquoi l'idée centrale de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) [42] [41] consiste à *compresser* les données afin de pouvoir les visualiser de façon globale dans un espace de dimension réduite (concrètement : un plan). L'information initialement contenue dans les 1000 longueurs d'onde est concentrée en *quelques* variables, que l'on peut représenter graphiquement dans un ou plusieurs plans sous forme de nuages de points : un point représente un spectre dans le nouvel espace à deux dimensions de visualisation des données ; de plus dans chaque plan la distance entre deux spectres est une mesure de leur ressemblance. Ceci permet de repérer les « agrégats » correspondant aux classes d'échantillons, mais également les points isolés caractéristiques des échantillons aberrants — cf. § 4.3.2.

En termes plus mathématiques, supposons un ensemble de n spectres de p longueurs d'onde rangés en lignes dans une matrice S de dimension (n, p) . On calcule la matrice de covariance des spectres de dimension (p, p) : $Cov = {}^tS.S$ où tS est la matrice transposée de S . Les *composantes principales*, encore appelées *loadings*, sont les p vecteurs propres de cette matrice de covariance. Ce sont donc des combinaisons linéaires des variables d'entrée et ils sont orthogonaux deux à deux. Les composantes principales correspondent ainsi aux directions (dans l'espace des spectres) pour lesquelles la variance *globale* du lot de spectres est maximale. De plus la valeur propre associée à chaque composante principale est corrélée à la proportion d'information qu'elle contient. Supposons que la première composante principale représente 60 % de la variance totale, et que la deuxième en représente 20 %. Si les spectres ont initialement $p = 1000$ longueurs d'onde, la *projection* des spectres dans le plan des deux premières composantes principales permettra donc de visualiser 80 % de l'information totale. L'ACP permet donc de réduire le nombre de variables puisqu'elle concentre dans un petit nombre de composantes principales la quasi-totalité de l'information globale, précédemment décrite par p longueurs d'onde.

Notons que le mot de projection n'est pas anodin dans la mesure où on peut interpréter l'ACP comme étant un changement de base de représentation des spectres. En effet un spectre n'est jamais que l'ensemble des valeurs de l'intensité émise à chaque longueur d'onde, c'est-à-dire l'ensemble de ses *coordonnées* dans la base des longueurs d'onde. L'ACP calcule une nouvelle base, celle des composantes princi-

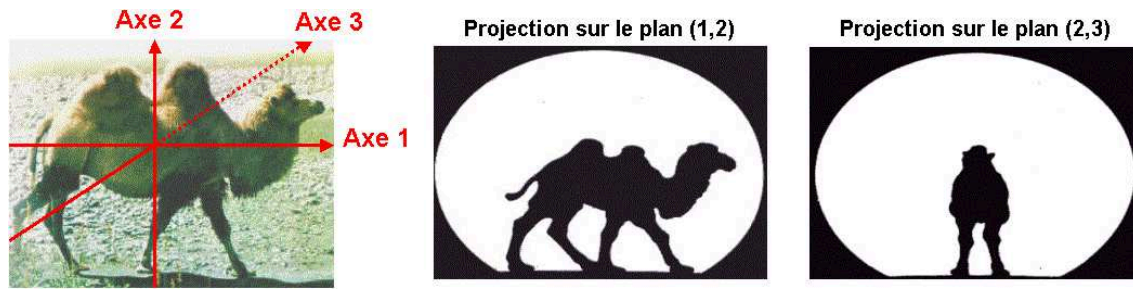


FIG. 4.1 – Projection des données initiales dans des plans contenant une quantité variable d'information.

pales, telle que chaque vecteur de la base maximise la variance globale des données. Cette base est de plus orthogonale, ce qui signifie que l'information contenue dans chaque composante principale est décorrélée de celle contenue dans toutes les autres. Les coordonnées des spectres dans la nouvelle base sont appelées *scores* ; pour un spectre donné elles caractérisent donc sa position relative par rapport à l'ensemble des spectres. Formellement, la décomposition calculée par l'ACP s'écrit donc :

$$S = T.B + E_S \quad (4.1)$$

où B est la matrice (p, p) des composantes principales (vecteurs de la nouvelle base rangés en lignes), T est la matrice (n, p) des scores et E_S représente les résidus de la décomposition. La projection des données sur les composantes principales est illustrée sur la Fig. 4.1. Dans cet exemple, les données de départ sont à trois dimensions. L'ACP détermine un espace de dimension inférieure, en l'occurrence un plan défini par les deux premières composantes principales (Axes 1 et 2), tel que la projection des données dans ce plan conserve la plupart de l'information contenue dans les données : c'est bien le cas puisque la principale information contenue dans l'image est que nous avons affaire à un chameau, ce que l'on retrouve bien en projection sur le plan (1,2). La représentation des données dans d'autres plans apporte une information supplémentaire, pas forcément nécessaire à l'analyse mais qui peut éventuellement la compléter — dans notre cas, la projection dans le plan (2,3) permet de savoir si le chameau est bien nourri.

De même que l'on peut visualiser les projections des observations (spectres) sur les composantes principales, on pourra également visualiser les coordonnées des variables (longueurs d'onde) en projection sur ces mêmes composantes principales. Ceci permet de connaître le poids de chaque longueur d'onde dans chaque composante principale, et vient ainsi compléter utilement l'analyse des scores. Si l'on a par exemple une série de spectres identiques dont seule l'intensité d'une raie change de l'un à l'autre, la première composante principale CP_1 traduira cette observation, et les longueurs d'onde de cette raie auront un poids important dans CP_1 . Si maintenant on regarde les scores de l'ACP et que l'on observe deux classes de spectres séparés dans la direction de CP_1 , alors on saura qualitativement que ces deux classes se distinguent par leur émission aux longueurs d'onde de la raie considérée.

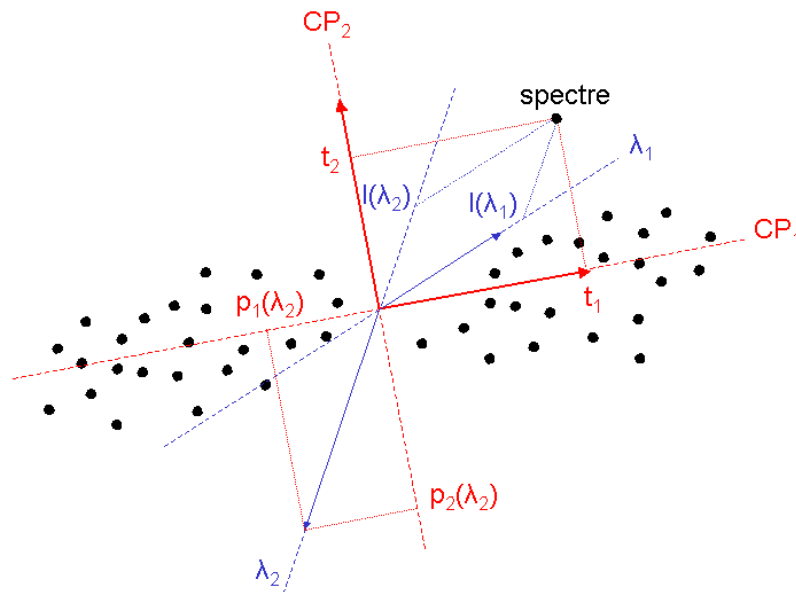


FIG. 4.2 – Principe de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) d'un ensemble de spectres à 2 longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . t_1 et t_2 sont les scores de l'ACP. $p_1(\lambda_2)$ et $p_2(\lambda_2)$ représentent les coordonnées des longueurs d'onde dans la base des composantes principales CP_1 et CP_2 .

La Fig. 4.2 illustre simplement le principe de l'Analyse en Composantes Principales. Supposons que nous ayons des spectres composés seulement de 2 longueurs d'onde. On peut alors représenter chaque spectre dans un plan dont la base (quelconque) est définie par les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Supposons maintenant que notre lot de spectres comporte deux classes, comme on le voit sur la figure. L'ACP détermine les directions qui rendent compte du maximum de variance globale, c'est-à-dire la géométrie du nuage de points. Ceci équivaut à un changement de base ; les vecteurs de la nouvelle base sont orthogonaux, ce sont les composantes principales (CP), combinaisons linéaires des 2 longueurs d'onde de départ. On dira par exemple que CP_1 traduit 90 % de l'information totale des données (c'est la direction privilégiée du nuage) et CP_2 10%. On peut ensuite calculer les coordonnées des spectres (scores) et des longueurs d'onde dans la base des composantes principales. La Fig. 4.2 montre ainsi que les deux nuages de points sont séparés par la première composante, et l'on voit que celle-ci est corrélée à λ_1 . Physiquement, on en déduit que c'est l'émission à λ_1 qui distingue les deux classes d'échantillons.

Insistons sur le fait que toutes ces informations sont bien sûr présentes dans les données de départ. L'exemple du chameau est trivial car nous appréhendons naturellement les données (images) à trois dimensions. D'autre part, dans l'exemple de la Fig. 4.2, les données à 2 dimensions sont immédiatement interprétables et une ACP n'est pas nécessaire pour montrer que les deux classes sont discriminées par λ_1 . Mais on entrevoit les possibilités de l'Analyse en Composantes Principales dans le cas de données à p dimensions de par sa capacité à extraire l'information pertinente et à en donner une représentation facilement interprétable. Il est également important de

noter que l'ACP est une analyse *relative* qui ne dépend que du lot de données initial, car les composantes principales traduisent la variance globale du *lot* de spectres, en d'autres termes les scores des spectres n'ont donc de sens que les uns par rapport aux autres. En fin de compte, dans bien des cas l'ACP permet de faire faire à l'ordinateur quelque chose que l'œil humain exécute très facilement : identifier deux spectres différents comme étant, justement, différents.

Autres techniques

Il existe beaucoup d'autres techniques d'analyse qualitative des données afin d'identifier ou de classer des échantillons à partir de leur spectre. Nous en citons ici quelques unes pour mémoire, une littérature abondante existe sur ce sujet [42] :

- L'*analyse bivariable*, évoquée au § 1.3.1, est la représentation dans un plan de deux variables — par exemple l'intensité de deux raies particulières.
- Le calcul du *coefficient de corrélation* entre les spectres peut suffire pour réaliser une analyse discriminante.
- L'*analyse factorielle* est une variante de l'ACP qui permet de sélectionner un nombre optimum de composantes principales (*facteurs*) et de faciliter la représentation des scores par rotation de ces facteurs.
- L'analyse par *soft independent modeling of class analogy* (SIMCA) consiste à effectuer n ACP sur chacune des n classes du lot d'apprentissage [43]. On calcule alors les coordonnées du spectre inconnu dans chaque nouvelle base, puis l'on détermine sa probabilité d'appartenir à chaque classe à l'aide d'un test statistique.
- La *mesure de distance* entre les spectres est un critère simple afin de mettre en évidence la corrélation entre deux spectres $A(\lambda_i)$ et $B(\lambda_i)$. Plusieurs définitions de la distance peuvent être employées :
 - distance euclidienne $d_{AB} = \sqrt{\sum_i (a_i - b_i)^2}$
 - distance de Minkowski $d_{AB} = [\sum_i (a_i - b_i)^m]^{1/m}$
 - distance de Hamming $d_{AB} = \sum_i |a_i - b_i|$
 - *square distance* $d_{AB} = \max_i |a_i - b_i|$
 - distance de Mahalanobis $d_{AB} = \sqrt{t(A - B).cov^{-1}(A, B).(A - B)}$
 - etc.
- Le *clustering* utilise la mesure de distance pour grouper de manière hiérarchique un ensemble d'échantillons. On obtient une représentation graphique appelée *dendrogramme* qui permet de visualiser la proximité entre les différentes classes.
- La méthode des *K plus proches voisins* est une méthode supervisée basée sur la mesure de distance qui consiste à affecter le spectre inconnu à la classe contenant la majorité de ses K plus proches voisins.
- L'*analyse discriminante* est également une méthode supervisée qui, à partir d'un ensemble de classes d'échantillons prédéfinies, affecte un spectre inconnu à celle à laquelle il a la plus grande probabilité d'appartenir. Ce critère probabi-

liste permet de calculer une fonction discriminante qui, appliquée aux variables d'entrée, détermine la classe de l'échantillon inconnu.

- Le *K-Means clustering* consiste à classer les échantillons dans un nombre de classes K prédéfini par l'utilisateur. L'algorithme teste l'appartenance de chaque échantillon à chaque classe et converge vers une solution minimisant la distance entre les classes.
- Enfin, il existe un certain nombre de techniques non linéaires très puissantes pour l'analyse qualitative et la reconnaissance de motifs. Citons en particulier les *réseaux de neurones artificiels*, qui prennent diverses formes (perceptron multicouches — sur lequel nous reviendrons au § 4.2.3 —, réseaux de Kohonen, réseaux de Hopfield...) et qui constituent un champ de recherche à part entière, et les *Support Vector Machines* (SVM).

4.2.2 Généralités sur l'analyse quantitative

De façon générale, le traitement des données s'applique à un ensemble d'*observations* (les spectres) correspondant à la mesure d'un ensemble de *variables explicatives* (les intensités aux différentes longueurs d'onde) X , et vise à prédire la valeur d'un ensemble de *variables à expliquer* Y . Ces variables peuvent être aussi bien quantitatives (la concentration de l'élément recherché) que qualitatives (l'appartenance à une classe d'échantillons). On dit que l'on cherche à *estimer* la fonction f telle que $Y = f(X)$. Cette fonction est inconnue et *a priori* trop complexe pour être exprimée analytiquement, aussi doit-on se contenter d'une approximation la plus proche possible de la réalité : c'est la raison pour laquelle on parle de *modèle* chimiométrique. Celui-ci peut prendre une grande variété de formes — en particulier il peut être linéaire ou non linéaire par rapport aux variables explicatives — et contient un certain nombre de paramètres déterminés à partir des données expérimentales. On obtient alors une fonction \hat{f} telle que $Y \approx \hat{f}(X)$ qui permet ensuite d'estimer les variables à expliquer d'un spectre inconnu selon la relation $\hat{Y} = \hat{f}(X)$.

Dans le cas des méthodes dites *supervisées* on procède en deux étapes :

- L'étape d'*apprentissage* sert à calculer les paramètres du modèle à partir d'un *lot d'apprentissage*, ou lot d'étalonnage, c'est-à-dire un ensemble de spectres dont les variables à mesurer (qualitative ou quantitative) sont connues. Les performances du modèle sont évaluées à partir d'un *lot de validation*, ensemble de spectres distinct (et idéalement indépendant) du lot d'apprentissage, et dont on connaît également les variables à mesurer. Le lot de validation permet de vérifier la capacité prédictive du modèle chimiométrique.
- L'étape de *prédiction* consiste, une fois que le modèle est construit, à y injecter un spectre inconnu afin d'en calculer (prédire) les variables à mesurer.

La Fig. 4.3 illustre le principe de ce procédé. Afin de bien comprendre la conception d'un traitement chimiométrique des spectres pour réaliser une analyse quanti-

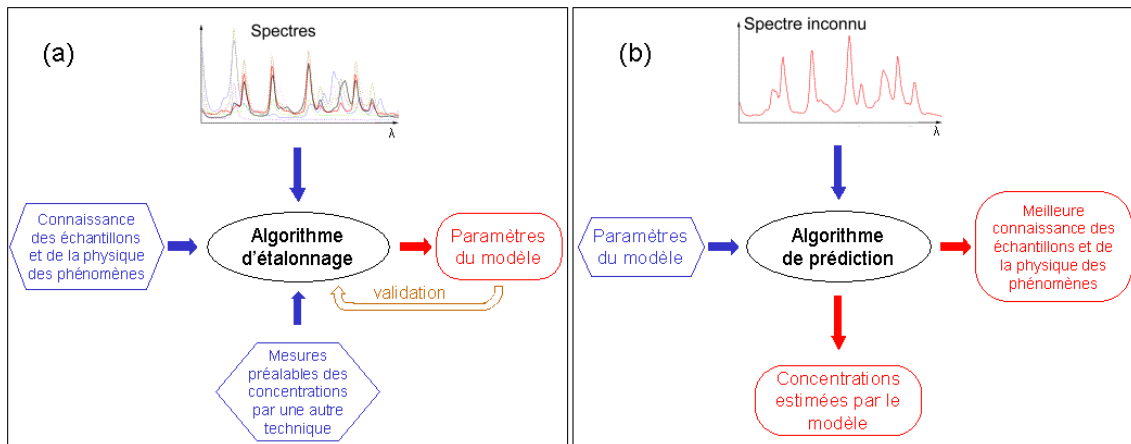


FIG. 4.3 – Principe de la construction d'un modèle quantitatif (a) et de la prédiction des concentrations des éléments recherchés (b).

tative — les commentaires seraient sensiblement les mêmes pour une analyse qualitative —, prenons un cas très concret : celui de la mesure de la teneur en plomb dans un sol donné. On aura donc recours à une série d'échantillons de ce sol dopés à différentes concentrations en plomb, précisément mesurées par une technique analytique de référence, ICP ou autre. Les spectres LIBS de ces échantillons sont ensuite enregistrés ; ils constituent les lots d'apprentissage et de validation qui servent à déterminer les paramètres du modèle quantitatif, qui va chercher à relier les variables qu'on lui injecte en entrée à la concentration en plomb. Les entrées du modèle peuvent être les spectres entiers, ou bien une transformation de ces spectres issue de la connaissance que nous avons des échantillons et de l'expérience. Il peut par exemple s'agir d'une dizaine de raies d'émission bien choisies comprenant des raies du plomb et des raies d'autres éléments du sol, mais on pourrait également imaginer inclure d'autres paramètres physiques tels que la température des électrons, la fluence laser, la pression ambiante, etc. Le choix des entrées est à l'appréciation de l'expérimentateur ; il requiert une certaine expertise à la fois vis-à-vis de l'analyse et vis-à-vis du modèle chimiométrique utilisé. Lorsque sont calculés les paramètres du modèle — Fig. 4.3-(b) — celui-ci permet de mesurer la concentration en plomb d'un échantillon inconnu du même sol. Ceci constitue la principale information qui nous intéresse, mais le fait que le modèle prenne en compte un grand nombre de variables permet généralement d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats de la prédiction. S'agissant des échantillons aberrants par exemple, si l'échantillon inconnu est d'une matrice différente de celle des échantillons d'apprentissage le modèle multivarié est potentiellement capable de l'identifier comme tel, voire d'en donner d'autres informations qualitatives ou semi-quantitatives, par exemple que l'échantillon en question a une teneur en fer anormalement basse, ou que son taux d'humidité est très élevé, etc.

4.2.3 Techniques d'analyse quantitative

Comme pour les techniques de classification, on distingue deux types de méthodes d'analyse quantitative : les méthodes linéaires, qui modélisent la concentration de l'élément recherché par une combinaison linéaire des intensités aux différentes longueurs d'onde, et les méthodes capables de tenir compte de non linéarités entre les spectres et la concentration. Nous nous penchons plus particulièrement ici sur la régression PLS, technique linéaire très largement utilisée en spectroscopie (de fluorescence [44], infrarouge, Raman, RMN, spectrophotométrie [45], etc.) pour effectuer des mesures quantitatives, et sur les réseaux de neurones.

Régression PLS

La régression PLS [42] [46] [41] [47] [48] — en anglais *partial least-squares regression* c'est-à-dire régression aux moindres carrés partiels — est une technique d'analyse quantitative supervisée qui fonctionne de manière analogue à l'analyse en composantes principales — cf. §4.2.1. Elle consiste en effet à projeter les données sur de nouveaux axes qui maximisent l'information. La différence majeure réside dans le fait que les axes propres déterminés par ACP (les composantes principales) traduisent la variance des intensités aux différentes longueurs d'onde, c'est-à-dire la variance *spectrale*. Mais de par sa conception même, l'ACP n'intègre aucune information quantitative sur les données, en d'autres termes l'ACP ne tient compte que de la forme des spectres mais pas de la concentration de l'espèce recherchée. L'ACP met en évidence les régions du spectre qui varient sans chercher à savoir si cette variation est corrélée à la variation d'une concentration. À l'inverse, lors de la phase d'apprentissage (à partir des échantillons d'étalonnage) la régression PLS calcule une décomposition du type de celle de l'Éq. 4.1 dans laquelle la matrice des scores contient de l'information sur les spectres *et* sur la concentration. Plus précisément le choix des axes propres du système se fait dans les directions qui maximisent la covariance entre les spectres et la concentration. Autrement dit la régression PLS détermine les régions du spectre dont les variations sont corrélées aux variations de concentration : c'est cette idée qui est à la base de l'analyse quantitative.

La phase d'*étalonnage* consiste donc à calculer une décomposition des spectres et de la concentration telle que :

$$S = T.B + E_S \quad (4.2)$$

$$c = T.v + e_c \quad (4.3)$$

où S est la matrice (n, p) des spectres en lignes, T est la matrice (p, A) des scores, B est la matrice (A, p) des loadings (vecteurs de la nouvelle base dans laquelle sont projetés les spectres), c est le vecteur $(p, 1)$ des concentrations associées aux spectres d'étalonnage, E_S et e_c sont les résidus des deux décompositions et v est le vecteur $(A, 1)$ issu de la régression de c sur T . A est le nombre de colonnes de la matrice

des scores, encore appelées *composantes* ou *variables latentes* de la régression PLS ; il vaut au maximum p . Cependant en pratique $A \ll p$ puisque la régression PLS, comme l'ACP, a également pour objectif de réduire la dimensionalité de l'espace de représentation des données. Bien entendu les spectres d'une part, la concentration d'autre part, sont décomposés dans des espaces différents définis par les matrices B et v respectivement. Mais tout l'intérêt de la régression PLS est que les *coordonnées* des spectres *et* des concentrations dans chaque nouvel espace de représentation des données, c'est-à-dire les scores T , sont les mêmes dans les deux cas. Les scores sont donc corrélés à la fois à la variance associée aux spectres *et* à la variance associée aux concentrations, et permettent ainsi de *prédire* la concentration associée à un spectre inconnu.

La prédiction de la concentration consiste à calculer, à partir des matrices T , B et v , un vecteur de coefficients k (de dimension p) et une constante m tels que la concentration c_0 (scalaire) d'un spectre quelconque s_0 (vecteur de dimension p) s'exprime par la relation :

$$c_0 = k \cdot s_0 + m = \sum_i k_i \cdot s_{0i} + m \quad (4.4)$$

où l'on retrouve bien le fait que la concentration est une combinaison linéaire des intensités aux différentes longueurs d'onde⁷. Ce vecteur de coefficients a la même dimension que les spectres et permet donc de visualiser les longueurs d'onde pertinentes en termes de prédiction de la concentration, quelles sont celles qui interviennent majoritairement dans la modélisation de la relation quantitative spectres/concentration (c'est-à-dire dont les coefficients sont élevés en valeur absolue) et quelles sont celles qui ont un poids négligeable (dont les coefficients sont proches de zéro).

L'algorithme d'apprentissage de la régression PLS utilise les données expérimentales S et c (les spectres d'étalonnage et les concentrations associées) pour calculer itérativement la matrice des scores T , composante par composante ; on en trouvera une description détaillée dans les réf. [46], [41] et [48]. La première composante t_1 est donc calculée en vertu des Éq. 4.2 et 4.3. Puis les résidus de la décomposition E_S et e_c se substituent à S et c pour le calcul de la deuxième composante, dont les résidus sont utilisés pour calculer la troisième, et ainsi de suite. De cette façon, on aboutit de proche en proche à une modélisation de la quasi-totalité de la variance des données sur un petit nombre de composantes (typiquement inférieur à 10). Comme en ACP, on raisonne en termes de fraction de la variance globale modélisée par chaque composante, et l'on dira par exemple que la première composante rend compte de 80 % de la variance globale, la deuxième 10 %, etc.

⁷Notons que le principe de la courbe d'étalonnage est exactement le même dans la mesure où le signal est l'aire de la raie d'intérêt, égale à la somme des intensités sur une certaine bande spectrale. Dans ce cas le vecteur de coefficients vaut a sur cette bande spectrale, a étant la pente de la courbe d'étalonnage, et zéro ailleurs.

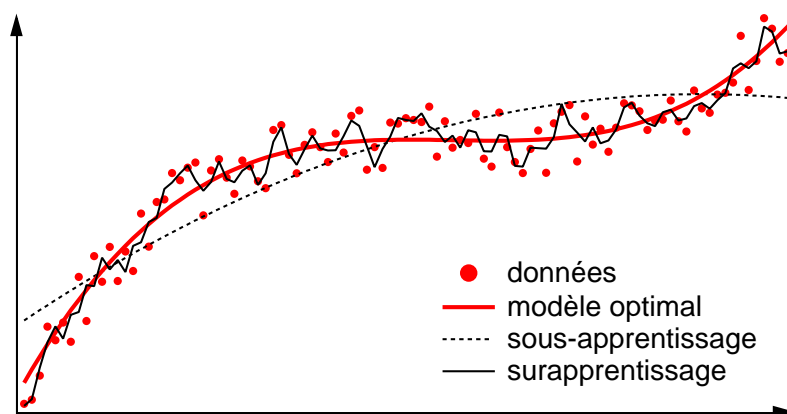


FIG. 4.4 – Sous-apprentissage et surapprentissage d’un lot de données par un modèle quantitatif.

La question qui se pose est naturellement celle du nombre de composantes à retenir pour une modélisation optimale. Pour y répondre, la Fig. 4.4 représente un lot de données (à une dimension) présentant une certaine structure, en l’occurrence une variation en x^3 . Le modèle optimal est celui qui rend compte de cette structure sans tenir compte du bruit de mesure. Pour un nombre de composantes trop petit on est dans un cas de *sous-apprentissage* ou *underfitting* en anglais pour lequel la variance globale des données n’est pas correctement modélisée — ici un polynôme en x^2 ne suffit pas à ajuster convenablement les données. Pour un nombre de composantes trop élevé le modèle tient compte du bruit de mesure des données. Les composantes supplémentaires par rapport au cas optimal modélisent les résidus, c’est-à-dire le bruit, non représentatifs de la structure globale des données : c’est ce que l’on appelle le *surapprentissage*, ou *overfitting* en anglais. On dit que le modèle « apprend par cœur » les données d’étalonnage. Il existe plusieurs tests statistiques permettant d’évaluer le nombre optimal de composantes afin d’éviter le sous- et le surapprentissage. Une procédure répandue consiste à fixer ce nombre et à calculer la régression à partir de tous les spectres d’étalonnage sauf un. Le modèle qui en résulte est alors utilisé pour prédire la concentration du spectre restant⁸. Cette procédure dite de *validation croisée* est ensuite répétée pour chaque spectre d’étalonnage. On obtient alors $N_E - N_E$ étant le nombre de spectres d’étalonnage — valeurs des concentrations prédites $\hat{c}_i(A)$ par autant de modèles à A composantes, concentrations que l’on connaît par ailleurs puisqu’il s’agit des spectres d’étalonnage. On calcule alors, pour ce A donné, le *partial residual error sum of squares* (PRESS) de la validation croisée donné par :

$$PRESS(A) = \sum_{i=1}^{N_E} (c_i - \hat{c}_i(A))^2 \quad (4.5)$$

Cette quantité est calculée pour un nombre de composantes croissant. L’optimum est obtenu lorsque le PRESS est minimum. Une autre façon de comprendre cet

⁸Il est également courant de diviser le lot d’étalonnage en deux lots inégaux (par exemple 7/8 et 1/8) dont le premier sert à l’étalonnage et le second à la validation.

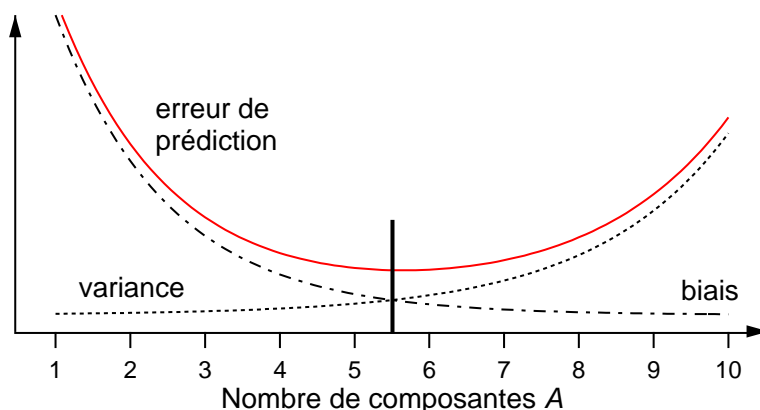


FIG. 4.5 – Compromis biais/variance. Le trait vertical matérialise l'erreur de prédiction minimale.

optimum est illustrée sur la Fig. 4.5, qui montre l'évolution du biais et de la variance avec le nombre de composantes pour les spectres d'étalonnage. Le biais correspond à l'écart entre la concentration estimée par le modèle et la concentration vraie ; la variance traduit la dispersion des valeurs prédites par validation croisée. Quand le nombre de composantes augmente, la régression PLS prend en compte de plus en plus d'éléments non représentatifs de la structure des données. Par conséquent plus A est grand, plus le modèle devient spécifique aux spectres d'étalonnage, donc le biais diminue et la variance augmente. Le nombre de composantes optimum est celui pour lequel l'erreur de prédiction, égale à la somme du biais et de la variance, est minimale. De manière générale, le meilleur modèle est celui qui ajuste au mieux les données d'étalonnage tout en gardant une bonne capacité de *généralisation*. On conçoit que si la variance est élevée, la prédiction de la concentration associée à un spectre inconnu sera entachée d'une incertitude importante, en dépit du fait que les concentrations des spectres d'étalonnage soient parfaitement prédites.

La Fig. 4.5 illustre un autre aspect de la détermination du nombre de composantes optimal appelé *principe de parcimonie*, qui consiste à accorder une préférence au modèle le plus simple. On note sur la figure que l'erreur de prédiction ne varie pratiquement pas entre $A = 4$ et $A = 7$. Ce principe énonce que l'on choisira plutôt une valeur basse pour A afin de limiter le surapprentissage ou, de façon équivalente, à améliorer la capacité de généralisation du modèle.

La régression PLS présente l'avantage de traiter les spectres entiers sans pour autant être obligé de connaître la composition totale des échantillons d'étalonnage. Il suffit de connaître la concentration de l'élément recherché, les autres sont implicitement prises en compte. Travailler sur les spectres entiers améliore la précision de la prédiction et permet de tenir compte de la ligne de base. On peut d'autre part visualiser les spectres estimés par le modèle, et surtout les résidus, afin de vérifier les zones spectrales mal prises en compte par le modèle ou pour identifier les spectres aberrants. Par ailleurs la régression PLS n'est pas gênée par la colinéarité

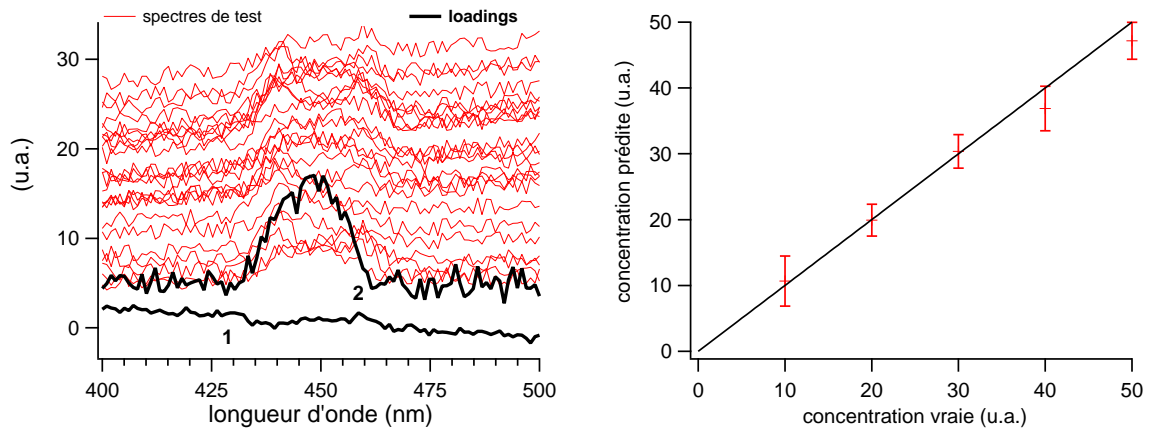


FIG. 4.6 – Simulation d’une régression PLS à partir de 50 spectres (5 concentrations \times 10 spectres). $A = 3$. La figure de gauche montre les 25 spectres de test (en trait fin) et les deux premiers loadings (en trait épais) auxquels on a appliqué un facteur d’échelle et une translation verticale pour la lisibilité des courbes. La figure de droite représente le résultat des mesures quantitatives obtenues pour les spectres de test. Les barres d’erreur correspondent à $\pm 1 \sigma$.

entre les variables, ce qui est le cas en de nombreux endroits d’un spectre, puisque les composantes sont orthogonales entre elles. De plus, en dépit du fait qu’il s’agisse d’une technique linéaire, elle est capable de modéliser certaines non linéarités entre les intensités spectrales et la concentration. Enfin, la régression PLS garde dans une certaine mesure des performances satisfaisantes en présence de bruit — réduit lors de la compression des données — et/ou d’interférences spectrales.

Pour illustrer notre propos, nous avons simulé 50 spectres à 5 « concentrations » différentes, soit 5×10 spectres. La raie d’intérêt est centrée à 450 nm ; nous avons fait varier son amplitude linéairement avec la concentration. Nous avons rajouté du bruit dans les spectres ainsi qu’une ligne de base comportant une composante constante et une composante linéaire avec la longueur d’onde, toutes deux variables, une raie à 440 nm interférant avec la raie d’intérêt, d’amplitude et de largeur également variables et une autre raie à 460 nm d’amplitude variable et de largeur constante. L’étalonnage a été fait à partir de 5 spectres par concentration choisis aléatoirement, les 5 autres étant des spectres de test.

La Fig. 4.6 montre quelques spectres simulés : on peut constater que nous ne nous sommes pas placés dans un cas de figure très favorable pour réaliser une mesure quantitative, excluant notamment tout recours à une courbe d’étalonnage. La régression PLS donne un nombre optimal de composantes égal à 3 ; les deux premiers loadings sont également représentés sur la figure. Rappelons que ceux-ci sont les vecteurs qui définissent la nouvelle base dans laquelle sont projetés les spectres. On voit donc que la régression PLS a très bien réussi à extraire des données brutes une ligne de base moyenne — premier loading — ainsi que la raie d’intérêt à 450 nm — deuxième loading —, pourtant presque impossible à voir sur les spectres bruts ;

le troisième loading — non représenté — est moins significatif que les deux premiers mais améliore la prédiction des concentrations. Ceci signifie que la régression PLS décompose les spectres comme étant une combinaison linéaire de ces trois « spectres » que sont les loadings. Elle a compris que les caractéristiques principales des spectres *vis-à-vis de la mesure de la concentration* résidaient dans la ligne de base et dans la raie à 450 nm. Notons qu'il ne nous était pas nécessaire de savoir que cette raie particulière était la raie d'intérêt, car la régression PLS effectuée « à l'aveugle » nous aurait immédiatement permis, à travers le deuxième loading, de l'identifier comme telle et d'accéder ainsi à cette information physique sur l'émission de l'espèce recherchée. La Fig. 4.6 montre également le résultat de la mesure quantitative pour les 25 spectres de test. Chaque point correspond à la moyenne des 5 spectres à la concentration donnée et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type calculé sur ces 5 spectres. On constate que le résultat obtenu est assez honorable compte tenu de la qualité des données brutes avec une justesse relative moyenne de 11 % et une répétabilité relative moyenne d'environ 15 %. En conclusion, cet exemple montre que la régression PLS est capable de donner un résultat quantitatif tout à fait acceptable alors même que les données expérimentales sont passablement bruitées, masquées par des interférences spectrales et soumises à des fluctuations importantes de la ligne de base.

Pour terminer, signalons que la régression PLS fonctionne également lorsque l'on souhaite prédire simultanément plusieurs variables (concentrations). L'étalonnage se fait alors à partir d'une matrice (n, D) plutôt qu'un vecteur, dans laquelle chaque colonne est associée à la concentration d'un élément. Cette technique est connue sous le nom de régression PLS-2. Elle fournit cependant des prédictions moins précises que la régression PLS standard car cette dernière est optimisée pour un seul élément et n'a pas à faire de compromis entre D variables. d'après certains auteurs la régression PLS-2 serait plus adaptée à des applications qualitatives plutôt que réellement quantitatives [46], ou encore en guise d'analyse préliminaire des données [41].

Réseaux de neurones

Les réseaux de neurones artificiels sont des systèmes informatiques qui visent à modéliser le fonctionnement des neurones biologiques, fortement interconnectés et qui permettent de traiter les données *en parallèle* [42] [49]. L'idée de s'inspirer des neurones biologiques avait initialement pour but de concevoir des machines capables d'apprendre de manière *non supervisée* : dès le début des années 60 des chercheurs avaient mis au point une machine appelée MENACE (*Matchbox Educable Noughts And Cross Engine*) capable d'apprendre un jeu simple, sans intervention d'un opérateur ; de fait, après la phase d'auto-apprentissage, la machine était quasiment invincible. Les recherches sur les réseaux de neurones ont alors suscité un vif intérêt durant la décennie suivante, avant d'être délaissées jusqu'au milieu des années 80. On pensait en effet que ces réseaux n'avaient finalement pas beaucoup d'intérêt, en raison d'une limitation fondamentale du neurone de base : son incapacité à résoudre

le *XOR problem*, c'est-à-dire à résoudre des problèmes *non linéairement séparables*. Ce n'est qu'en 1986 que la solution fut trouvée : elle consistait à empiler les neurones en couches successives et à définir une règle d'apprentissage adaptée. Depuis, les différents types de réseaux de neurones se sont multipliés ainsi que leurs applications dans des secteurs extrêmement divers.

Mais revenons au neurone biologique, car la compréhension basique de son fonctionnement permet de bien comprendre celui des réseaux artificiels. Le neurone biologique est constitué d'une cellule appelée *soma* à laquelle sont rattachés une multitude de *dendrites* qui sont autant de ramifications connectées, via les synapses, à une multitude de neurones environnants. Ces dendrites forment les nombreuses « entrées » du neurone, c'est par eux que parviennent à la soma les signaux électriques déclenchés par les neurotransmetteurs au niveau des synapses. Par ailleurs l'*axone* correspond à la « sortie » du neurone, c'est lui qui est connecté à son extrémité à un dendrite d'un autre neurone. L'axone est électriquement actif et a un fonctionnement non linéaire : tant que le potentiel de la soma reste inférieur à une certaine valeur, rien ne se passe, mais dès que ce seuil est dépassé sous l'action électrique cumulée des dendrites, il émet un train d'impulsions appelées potentiels d'action et qui vont déclencher, à l'autre bout de l'axone, la libération des neurotransmetteurs. Le neurone biologique a approximativement un fonctionnement en « tout ou rien ».

Comment donc s'effectue l'*apprentissage* ; en d'autres termes, comment adapter la sortie du neurone lorsqu'il est soumis à des stimuli différents ? Une réponse vraisemblable est qu'au cours du temps l'efficacité du couplage est modifiée au niveau des synapses, dans un sens ou dans l'autre, ce qui améliore ou au contraire inhibe la connexion dendrite-axone. L'apprentissage consisterait donc en une *pondération* adaptée des signaux d'entrée relativement au seuil d'activation du neurone. C'est cette idée qui est retenue dans la mise en œuvre du neurone informatique de base, encore appelé *perceptron*, représenté sur la Fig. 4.7.

Dans cette perspective, le neurone possède n entrées x_0, \dots, x_n , qui peuvent être directement les spectres, c'est-à-dire les intensités aux différentes longueurs d'onde $s(\lambda_i)$, ou bien des données dérivées des spectres — amplitude de certaines raies bien choisies, scores d'une ACP préalable, etc. Chaque x_i est multiplié par un poids w_i et l'entrée globale du perceptron est constituée par la somme pondérée $\sum_i w_i x_i$. Cette somme est comparée au seuil d'activation, noté θ , puis le neurone applique une fonction de Heaviside à la différence $\sum_i w_i x_i - \theta$. De cette façon la sortie du neurone est binaire : elle vaudra 1 si la somme pondérée des entrées est supérieure au seuil, sinon elle vaudra 0. Lors de l'apprentissage, ou plus exactement de l'étalonnage du perceptron⁹, les entrées sont injectées dans le neurone. Les poids w_i sont initialement aléatoires. La sortie correspondante s étant connue, on la compare à la sortie calculée par le neurone y . Les poids sont alors adaptés de façon à réduire l'erreur $e = s - y$.

⁹En effet, si certains types de réseaux de neurones — réseaux de Kohonen par exemple — sont capables d'auto-apprentissage, nous évoquons ici l'apprentissage supervisé, c'est-à-dire l'apprentissage par l'exemple à partir d'échantillons connus.

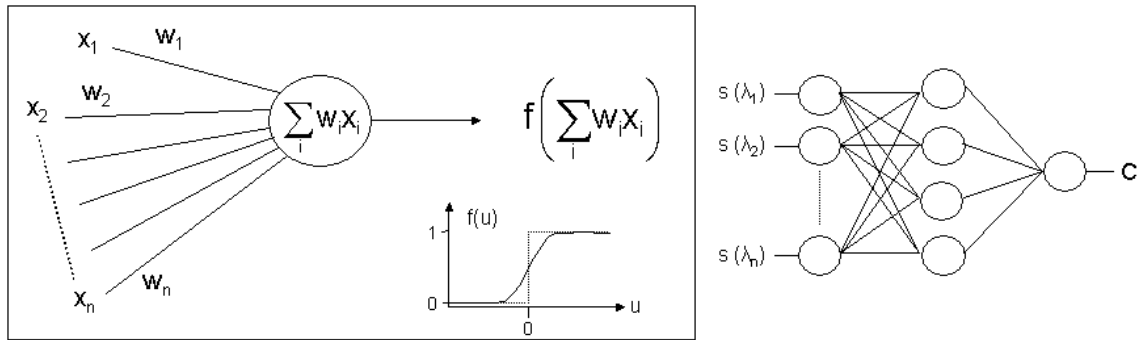


FIG. 4.7 – Principe du perceptron et du réseau de neurones.

Dans sa version la plus simple, le poids à l'itération $t + 1$ est calculé à partir de la relation :

$$w_{i \rightarrow j}(t + 1) = w_{i \rightarrow j}(t) \pm \eta \cdot x_i(t) \quad (4.6)$$

$w_{i \rightarrow j}$ désigne le poids entre le neurone i et le neurone j . Le signe est positif si la sortie du neurone vaut 0 alors qu'elle devrait être à 1 (la somme pondérée doit être augmentée par rapport au seuil), il est négatif si la sortie vaut 1 alors qu'elle devrait être à 0 (l'entrée doit être diminuée). Si la sortie est correctement prédite, le poids est inchangé. Le facteur η est ajustable entre 0 et 1, il permet de contrôler la vitesse d'adaptation des poids. L'opération est réitérée un nombre prédéfini de fois, ou bien jusqu'à ce que e soit inférieur à une certaine valeur.

Le perceptron simple a deux limitations essentielles. D'abord il n'est utilisable que pour discriminer deux classes d'échantillons seulement, puisque sa sortie est binaire. Par ailleurs on montre que son fonctionnement se limite aux cas où les échantillons sont *linéairement séparables*. Pour un espace d'entrée donné à n dimensions — cas de la Fig. 4.7 —, l'étalonnage convergera uniquement si l'on peut définir un sous-espace à $n - 1$ dimensions qui permette d'isoler les deux classes d'échantillons. Si par exemple l'espace d'entrée est un plan, l'apprentissage du perceptron consiste à trouver la meilleure droite séparant les deux classes.

Face à ce problème, deux éléments entrent en jeu afin d'aller plus loin. D'abord, on adoptera une fonction d'activation *continue* entre 0 et 1. Ceci permet de relier précisément la *valeur* de la sortie du neurone à celles de ses entrées. On dispose ainsi d'une sortie qui n'est plus binaire mais quantitative, et cela permet également d'optimiser les poids plus efficacement. La fonction sigmoïde $f(u) = 1/(1 + e^{-u})$, également représentée sur la Fig. 4.7, est l'une des plus répandues. Dans notre cas, la concentration de l'élément recherché sera bien sûr la sortie du réseau. D'autre part, on assemblera plusieurs perceptrons, à la fois en série et en parallèle, afin de former un véritable *réseau* de neurones dont les entrées et les sorties seront interconnectées. Si nous reprenons l'exemple de l'identification d'échantillons au sein de classes, on montre qu'un réseau à trois couches de neurones suffit pour modéliser n'importe quelle classe, quelle que soit sa géométrie dans l'espace d'entrée [49].

Un algorithme très répandu d'apprentissage supervisé des réseaux multicouches consiste à [42] [49] :

1. Initialiser les poids w et les seuils θ à des valeurs arbitraires ou aléatoires.
2. Définir une fonction d'erreur du réseau, par exemple $E = \frac{1}{2} \sum_i (y_i - s_i)^2$ où y_i est la valeur cible en sortie du neurone i et s_i est la valeur calculée par le réseau de neurones.
3. Présenter les données (un spectre) au réseau et la valeur cible (concentration) associée, et calculer la sortie du réseau.
4. Adapter les poids selon l'expression :

$$w_{i \rightarrow j}(t+1) = w_{i \rightarrow j}(t) + \eta \delta_j o_j + \mu (w_{i \rightarrow j}(t) - w_{i \rightarrow j}(t-1)) \quad (4.7)$$

où η caractérise la vitesse d'apprentissage (vitesse d'adaptation des poids), μ est un terme de « mémoire » du réseau de neurones (qui prend en compte le résultat de l'itération précédente), o_j est la sortie du neurone j et δ est un terme traduisant, pour un neurone donné, la variation de la fonction d'erreur lorsque l'entrée du neurone (somme pondérée) change. Précisément :

$$\delta_j = (y_j - s_j) f' \left(\sum_i w_{i \rightarrow j} o_i \right) \quad (4.8)$$

pour les neurones de la couche de sortie, où l'indice j se réfère aux neurones de sortie, o_i correspond à la sortie du neurone intermédiaire i , la fonction f est la fonction d'activation du neurone et f' est sa dérivée. Pour la couche cachée on aura :

$$\delta_i = f' \left(\sum_e w_{e \rightarrow i} o_e \right) \sum_j \delta_j w_{i \rightarrow j} \quad (4.9)$$

où les indices e et j se réfèrent respectivement aux couches précédente (couche d'entrée) et suivante (couche de sortie). L'adaptation des poids se fait en partant de la couche de sortie vers la couche d'entrée, d'où le nom de l'algorithme appelé algorithme de rétro-propagation de l'erreur (*back-propagation rule* en anglais). Les étapes 3 et 4 sont répétées successivement pour tous les spectres du lot d'apprentissage : le premier spectre du lot est présenté au réseau de neurones avec la concentration qui lui est associée, puis le réseau adapte les poids. Le second spectre est ensuite présenté au réseau— dont les poids ont été changés avec le spectre précédent —, qui adapte de nouveau les poids, puis le troisième spectre, et ainsi de suite. La présentation de tous les spectres du lot d'apprentissage constitue une itération de l'algorithme. Notons que l'adaptation des poids revient à trouver le minimum de la fonction d'erreur à n dimensions. Cette fonction étant complexe, le rôle des paramètres η et μ est crucial pour assurer la convergence de l'algorithme. S'ils sont trop faibles le réseau risque de se stabiliser dans un minimum *local* de la fonction d'erreur. S'ils sont trop élevés il y a un risque d'oscillation de part et d'autre du minimum.

Le réseau de neurones, en dehors de son aptitude à apprendre et à modéliser des phénomènes non linéaires, possède l'avantage essentiel de traiter les données en parallèle, ce qui a pour conséquence une *distribution* de la mémoire sur l'ensemble des neurones. Pour un ordinateur fonctionnant en série, une donnée est stockée dans une case de sa mémoire, si cette case vient à être détériorée ou détruite la donnée est définitivement perdue. Avec une mémoire distribuée, la tolérance au dysfonctionnement voire à la destruction des unités de base — les neurones — est beaucoup plus grande. Il est possible qu'une unité soit perdue sans que le fonctionnement du réseau en soit affecté. Cette propriété fait des réseaux de neurones des systèmes beaucoup plus robustes que ceux dérivés d'une programmation en série. Par ailleurs, on dit que le réseau de neurones développe une *représentation interne* de la *structure* des données d'entrée. Ceci signifie que le réseau est peu sensible au bruit. En effet le bruit est aléatoire et ne sera donc pas « figé » dans la structure interne du réseau comme étant une caractéristique majeure des échantillons.

C'est donc ce type de réseau à 3 couches, représenté sur le Fig. 4.7, que nous utiliserons pour prédire une concentration à partir d'un spectre. Dans ce cas la couche d'entrée du réseau contient soit les intensités de l'émission à chaque longueur d'onde, soit des données dérivées des spectres bruts. La couche intermédiaire comporte un nombre variable de *nœuds* reliés à la couche d'entrée ainsi qu'à la couche de sortie — un seul nœud si l'on ne s'intéresse qu'à une seule concentration, mais il est également possible de travailler avec plusieurs sorties. Le perceptron multicouches, comme la régression PLS, fonctionne de manière supervisée. L'étalonnage du réseau de neurones, c'est-à-dire le calcul des poids w_i et des seuils d'activation θ dans chaque neurone, est effectué à partir d'un lot de spectres d'étalonnage dont la concentration associée est connue. Le lot d'étalonnage comprend nécessairement des spectres à des concentrations différentes puisque l'on va chercher à calibrer le réseau sur une certaine gamme de concentrations, voire plusieurs spectres par concentration. Ensuite, un lot de validation permet de vérifier les performances du réseau en termes de prédiction. Celle-ci consiste simplement à injecter le spectre dans le réseau, qui calcule directement la concentration. À ce stade il n'y a plus d'optimisation, car les poids du réseau sont figés après la phase d'apprentissage.

4.2.4 Application au traitement de spectres LIBS

L'usage de la chimiométrie pour le traitement des spectres LIBS, quoique relativement récent, n'est pas nouveau. Comme nous l'avons signalé au § 4.1.2, celle-ci a contribué au développement de l'analyse qualitative d'échantillons divers. Ainsi dès 1998 Sattmann et al. [3] ont utilisé un réseau de neurones analogue à celui que nous avons décrit au paragraphe précédent afin d'identifier 4 polymères. Le réseau comporte autant de neurones de sortie que de classes d'échantillons et affecte un spectre inconnu à la classe pour laquelle le neurone délivre la sortie la plus élevée, à condition que celle-ci soit supérieure à un certain seuil, sinon l'échantillon n'est pas

classé. Les auteurs ajustent ce seuil de sorte que le taux d'échantillons non classés soit de 20 %, et parviennent à un taux de classification correcte supérieur à 90 % pour les spectres restants.

Fink et al. [7] s'intéressent également aux polymères et interprètent les scores et les loadings d'une Analyse en Composantes Principales afin d'identifier les différents échantillons. Par ailleurs ils comparent trois méthodes d'analyse quantitative, la courbe d'étalonnage, la régression PLS et la régression sur composantes principales (*Principal Components Regression* ou PCR), technique intermédiaire entre l'ACP et la régression PLS [42] [41]. Ils montrent que l'étalonnage multivarié donne de bien meilleurs résultats analytiques que l'étalonnage univarié, notamment qu'il est plus sensible et que sa limite de détection est plus basse. La régression PLS fournit des prédictions légèrement plus précises que la PCR.

D'un point de vue quantitatif, dès 1994 Wisbrun et al. [4] mettent l'accent sur la nécessité d'un traitement des spectres sophistiqué afin de faire de la LIBS un outil d'analyse versatile et fiable. Les auteurs choisissent une régression aux moindres carrés généralisée [41] et la régression sur composantes principales (PCR) pour déterminer la teneur en différents métaux lourds dans des échantillons de sol et de sable. Ils montrent que les limites de détection obtenues à l'aide de ces techniques multivariées — de 10 à 30 ppm selon les éléments — sont quatre fois plus basses qu'en utilisant une courbe d'étalonnage.

Goode et al. [33] comparent plusieurs traitements des spectres afin de trier des alliages métalliques : Analyse en Composantes Principales, *clustering*, analyse discriminante et similarité spectrale. Ils montrent que les deux premières techniques, non supervisées, permettent d'identifier les grandes classes d'échantillons à partir desquelles une analyse supervisée reposant sur une banque de spectres (les deux dernières méthodes) fournissent de très bon taux de classification correcte, supérieur à 97 % pour la classe de l'alliage (acier, aluminium, etc.) et supérieur à 80 % pour sa nature précise (acier haute température/acier inoxydable, etc.).

Gornushkin et al. [2] mettent en œuvre une analyse qualitative en mode *single-shot* par corrélation avec une banque de spectres d'échantillons divers : alliages métalliques, verres, matériel particulière organique et inorganique... Ils utilisent le coefficient de corrélation linéaire standard et calculent également le coefficient de corrélation sur le rang (*rank correlation*), analogue au précédent à ceci près que l'intensité aux différentes longueurs d'onde est remplacée par le rang des longueurs d'onde. Ce dernier s'avère plus fiable que le coefficient de corrélation linéaire car la corrélation sur le rang dépend moins des fluctuations des spectres tir à tir. Les auteurs montrent d'ailleurs que les résultats ne sont pas améliorés en accumulant 10 tirs laser au lieu d'un seul. Les taux de classification correcte obtenus sont supérieurs à 90 %.

Samek et al. [6] identifient les dents cariées des dents saines à partir d'une ACP suivie d'une mesure de distance entre les scores obtenus — distance de Mahalanobis, cf. § 4.2.1 — par rapport à ceux de spectres de référence. L'analyse est donc ici supervisée. Les auteurs atteignent un taux d'identification correcte de près de 100 % grâce à cette méthode.

Toujours dans le champ de l'analyse qualitative par LIBS et chimiométrie, l'identification d'explosifs et d'agents pathogènes chimiques ou biologiques s'est considérablement développée depuis le début des années 2000, en particulier aux États-Unis. Ainsi Samuels et al. [50] parviennent-ils à séparer, dans le plan des deux premières composantes principales de l'ACP, les spectres de bactéries de ceux de pollens et de champignons. Dans la continuité de ce travail, Munson et al. [43] optimisent le prétraitement des spectres — sélection de raies particulières, calcul de ratios de raies, sélection des spectres — afin d'améliorer les performances de l'ACP et de la SIMCA — cf. § 4.2.1 — pour l'identification d'aérosols biologiques et de composés chimiques. Dans le premier cas cette optimisation permet notamment de s'affranchir des interférences spectrales causées par la présence de poussière dans les échantillons. De même Hybl et al. [51] suggèrent que l'ACP est potentiellement capable de distinguer le signal de bioaérosols de celui d'intérférants issus de l'environnement. En France, la Délégation Générale de l'Armement mène des études analogues utilisant la chimiométrie (essentiellement l'ACP) pour identifier des agents toxiques sur des surfaces à l'aide d'un système LIBS transportable.

Martin et al. [52] utilisent l'ACP pour identifier le traitement conservateur d'échantillons de bois. L'observation des scores dans le plan des deux premières composantes principales permet de séparer facilement les spectres issus de trois traitements, et permet même d'identifier la nature de certaines essences de bois. Les auteurs mettent ensuite en œuvre une régression PLS-2 — cf. § 4.2.3 — afin de mesurer simultanément la concentration de plusieurs métaux (cuivre, zinc, chrome, arsenic) dans leurs échantillons.

Amador-Hernández et al. [53] utilisent la LIBS pour analyser la composition multiélémentaire d'échantillons multicouches à la structure complexe dans les trois dimensions. Les auteurs effectuent un balayage de la surface et tirent plusieurs fois en chaque endroit pour avoir un signal résolu en z . Ils analysent ensuite leurs données spectroscopiques multidimensionnelles au moyen d'une ACP combinée à un *K-Means clustering* — cf. § 4.2.1. Le résultat est une image à deux dimensions qui permet de visualiser la géométrie de l'échantillon à différentes profondeurs en fonction de l'abondance de certains éléments. Les mêmes auteurs avaient déjà expérimenté un peu plus tôt la régression PLS pour le traitement quantitatif des spectres LIBS afin de mesurer les teneurs en or et en argent dans des alliages précieux, à l'échelle de plusieurs dizaines de pourcents [54]. Leurs résultats sont en bon accord avec les concentrations nominales, et montrent que les performances de la régression sont comparables avec ou sans correction du fond, et avec ou sans résolution temporelle du signal (*gating*). Ils pointent cependant le problème de la non linéarité de l'in-

tensité des raies auto-absorbées avec la concentration, qui constitue une limite à la régression PLS. Plusieurs publications du même groupe sont ensuite venues étayer ces résultats sur la LIBS associée à la régression PLS [55] en développant notamment le prétraitement des spectres [56], la comparaison à d'autres techniques analytiques [57] ou encore l'influence des paramètres du laser et de l'ablation [58].

Yun et al. [59] travaillent avec un spectromètre Echelle — cf. § 2.2.3 — et sélectionnent plusieurs dizaines de raies d'émission de 15 éléments qui constituent les variables d'entrée de la régression PLS. Leur objectif est de mesurer *in situ* la teneur en 8 éléments dans une cuve de verre en fusion à 1200°C. Les performances analytiques ainsi obtenues sont suffisantes pour le contrôle du procédé et pour le contrôle de qualité requis. Toujours dans un contexte industriel, Kraushaar et al. [60] comparent l'étalonnage univarié et multivarié — encore une régression PLS en l'occurrence — pour l'analyse quantitative de l'acier. Ils montrent que cette dernière compense certains effets de matrice et fournit des résultats beaucoup plus répétables aussi bien sur une série d'acquisitions qu'à l'échelle de plusieurs semaines. Le régression PLS augmente donc la stabilité à long terme de l'analyse.

Enfin, citons une étude récente de Green et al. [61] dans laquelle les auteurs comparent la spectroscopie infrarouge et la LIBS associées à des traitements des spectres multivariés pour mesurer la concentration en magnésium dans des échantillons pharmaceutiques. Ils montrent que la LIBS est plus robuste en termes d'effets de matrice et ils mettent en place un modèle prédictif unique capable de mesurer la concentration dans 4 matrices légèrement différentes, avec des performances comparables à celles obtenues à partir d'un modèle différent pour chaque matrice. Ceci est tout à fait encourageant car ces résultats montrent que le tandem LIBS/chimie analytique peut donner naissance à une technique analytique plus polyvalente, peut-être moins dépendante de la matrice de l'échantillon.

4.3 Analyse de sols pollués par LIBS et chimie analytique¹⁰

Les méthodes multivariées que nous avons décrites dans la section précédente apportent à coup sûr, de par leur conception, des éléments originaux pour l'interprétation et la modélisation des données spectroscopiques. Nous allons maintenant appliquer l'ACP, la régression PLS et les réseaux de neurones multicouches à l'analyse des sols pollués par les métaux lourds. Nous nous consacrerons d'abord à l'ana-

¹⁰Une grande partie des résultats de cette section a donné lieu à deux articles intitulés *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Composite Samples : Comparison of Advanced Chemometrics Methods* [62] et *Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks analysis* [63] publiés en 2006 dans les revues *Analytical Chemistry* et *Analytical and Bioanalytical Chemistry* respectivement.

lyse qualitative d'échantillons, permettant de trier les spectres en différentes classes et d'optimiser l'analyse quantitative subséquente. Cette dernière sera ensuite centrée sur la mesure de la concentration en chrome dans des échantillons de sols. Cet élément a en effet un certain nombre de raies d'émission intenses permettant d'obtenir un signal LIBS satisfaisant sans difficulté majeure. Il était donc adapté à une première étude des métaux dans les sols.

4.3.1 Échantillons et dispositif expérimental

Les échantillons de sols étudiés sont préparés par le Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE, Université de Pau et des Pays de l'Adour). Les échantillons sont dopés à diverses concentrations en chrome par sorption en phase aqueuse. La solution est agitée en continu pendant 24 heures puis centrifugée ; la fraction solide est enfin lyophilisée. Les sols originaux, initialement présentés sous forme de poudres, sont de trois types :

- La *kaolinite*, un alumino-silicate que nous avons mentionné au § 1.1.2 de composition générale $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, mais contenant également des oxydes divers de concentration inférieure à 1 %, en particulier TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 et SO_4 . Il s'agit d'une argile blanche très commune, extraite d'un gisement. La distribution de taille des grains est comprise entre 1 et 10 μm .
- Le sol *Bourran*, un sol agricole réel certifié par l'INRA, d'aspect homogène et de couleur ocre, contenant 28.18 % de sable.
- Le sol *Pierroton*, un autre sol agricole de l'INRA d'aspect beaucoup moins homogène en raison de la forte proportion de sable (94.19 %) et de la présence de gros grains.

La composition détaillée des sols Bourran et Pierroton est donnée dans le Tableau 4.1. De par son aspect parfaitement homogène et sa granulométrie très fine et régulière, la kaolinite joue pour nous le rôle d'un sol « modèle » permettant de tester les différents paramètres de notre expérience. En revanche les deux autres échantillons, en tant que sols réels, sont le vrai support de notre travail d'analyse, en particulier le sol Bourran sur lequel nous avons mis en œuvre la plupart des traitements chimométriques des données. Pour nos expériences de LIBS les poudres sont passés dans une presse à 250 kg/cm^2 pendant 5 à 6 minutes. Nous obtenons ainsi des pastilles compactes de 13 mm de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur, parfaitement planes. La réussite du pastillage dépend bien sûr de la nature de l'échantillon : ainsi la kaolinite est un candidat idéal dont les pastilles sont solides et stables dans le temps. En revanche le sol Pierroton est très difficile à pastiller du fait de son hétérogénéité. Les échantillons obtenus sont alors extrêmement friables et difficiles à manipuler. Le taux d'humidité de l'échantillon peut également jouer un rôle en facilitant l'agrégation des particules du sol.

Constituant	Pierroton	Bourran	Constituant	Pierroton	Bourran
Sable (%)	94,19	28,18	Cd (ppm)	0,067	0,271
Mat. organique (%)	3,375	1,168	Cu (ppm)	3,51	22,21
Ca (%)	0,113	0,362	Cr (ppm)	6,69	65,75
Mg (%)	0,023	0,358	(ppm)	0,025	0,059
K (%)	0,325	1,843	Mn (ppm)	40,55	818,72
Na (%)	0,091	0,61	Ni (ppm)	2,79	26,59
Fe (%)	0,109	2,64	Pb (ppm)	8,28	25,97
P (%)	0,011	0,051	Zn (ppm)	10,35	62,88
Al (%)	0,593	0,544			

TABLEAU 4.1 – Composition des sols Pierroton et Bourran. Pour chaque élément est donnée la concentration totale.

Quant au dispositif expérimental, il s'agit d'un montage de LIBS standard comprenant un laser Nd :YAG à 355 nm délivrant des impulsions de 7 ns et d'énergie 3 mJ à une cadence de 3 Hz — Continuum Surelite. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon par une lentille de 50 mm de focale sur un spot d'environ 50 μm de diamètre. L'émission du plasma est collectée par un miroir parabolique hors axe de 38.1 mm de focale associé à une lentille en silice fondue de 75 mm de focale injectant la lumière dans un faisceau de fibres optiques ; chaque fibre a un cœur de 200 μm de diamètre. Le spectromètre — Oriel MS260i de type Czerny-Turner, 25 cm de focale — est muni d'un réseau de 2400 traits/mm centré à 360 nm. Son pouvoir de résolution $\lambda/\Delta\lambda$ est d'environ 2500 à 360 nm, soit 0.04 nm/pixel sur la CCD. Les raies d'intérêt du chrome sont à 357.87, 359.35 et 360.53 nm. Le détecteur est une caméra intensifiée iStar (Andor Technology). Les spectres sont enregistrés 150 ns après le tir laser et le temps d'intégration de la caméra est fixé à 2 μs . 100 tirs sont accumulés pour chaque spectre, l'échantillon étant translaté dans son plan pendant l'acquisition de façon à éviter tout recouvrement entre les impacts successifs.

En ce qui concerne le traitement des données, les calculs sont effectués à l'aide du logiciel SIMCA-P 9.0 (Umetrics) pour l'ACP et pour la régression PLS. La procédure de validation croisée divise le lot d'étalonnage en 7, calcule le modèle à partir de 6/7 du lot et prédit le 1/7 restant, et ce pour tous les « sous-lots » de 1/7. Pour les réseaux de neurones nous avons utilisé les fonctions d'étalonnage et de prédiction du logiciel Igor Pro 5.0 (Wavemetrics). Ce dernier utilise des fonctions d'activation de type sigmoïde et implémente l'algorithme classique de rétro-propagation de l'erreur que nous avons décrit au § 4.2.3.

4.3.2 Classification d'échantillons

La classification d'échantillons a toute sa place dans notre démarche d'analyse, car si notre objectif est de mesurer la concentration en chrome dans des échantillons de sols, nous n'utilisons que des méthodes supervisées, c'est-à-dire *a priori* sensibles aux effets de matrice. Dans ce contexte, il est bon de savoir identifier à quelle ma-

trice appartient l'échantillon — c'est-à-dire de quel sol il s'agit —, ou à défaut de déterminer si le spectre présenté est viable pour une analyse quantitative ultérieure, en d'autres termes s'il n'est pas aberrant par rapport aux échantillons ayant servi à calibrer le modèle : c'est le rôle de l'analyse qualitative. Dans ce paragraphe nous utiliserons l'Analyse en Composantes Principales pour illustrer d'abord la capacité de cette technique à séparer de manière non supervisée des échantillons divers au sein de classes. Dans un deuxième temps nous nous focaliserons plus particulièrement sur les trois sols mentionnés au paragraphe précédent.

Analyse en Composantes Principales d'échantillons variés

Le dispositif expérimental employé ici est différent de celui que nous avons décrit au § 4.3.1 puisque les expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Echelle (Aryelle, LTB). La bande spectrale observable va de 282 à 767 nm avec un pouvoir de résolution d'environ 15000 (0.007 nm par pixel à 360 nm). Le laser est le même que précédemment (Nd :YAG à 355 nm, 7 ns) à ceci près que son énergie par impulsion est augmentée à 80 mJ, car les spectromètres Echelle collectent beaucoup moins de lumière que les spectromètres Czerny-Turner, ce qui impose de générer des plasmas plus lumineux. Celui que nous utilisons présente en outre la spécificité d'être muni d'un détecteur (caméra CCD) non intensifié, ce qui implique un niveau de bruit beaucoup plus bas qu'avec un étage intensificateur. La détection du signal n'est donc pas décalée dans le temps : pour s'affranchir du Bremsstrahlung, un obturateur mécanique ou *chopper* (deux pales, 50000 tours/min soit 1.2 ms/tour) masque l'ouverture d'entrée du spectromètre dans les premiers instants après le tir laser. Le laser est ici synchronisé sur le chopper, et non le contraire comme c'est habituellement le cas, avec une résolution temporelle de 100 ns. Le détecteur intègre ensuite le signal pendant le temps de pose de la CCD, fixé à 3 s, soit 30 tirs laser. À chaque tir, tout le signal utile est enregistré pendant le premier demi-tour (car il y a deux pales) du chopper, qui dure 600 μ s, un temps largement suffisant par rapport à la durée de vie du plasma. Ensuite, jusqu'au tir laser suivant le détecteur n'enregistre que le signal du fond ambiant. Afin de corriger cela, le spectromètre effectue systématiquement l'enregistrement de ce fond juste avant chaque acquisition, et le retranche du spectre obtenu.

Les échantillons sont également différents, puisque nous ne nous intéressons pas ici spécifiquement aux sols, mais plutôt à mettre en évidence le potentiel de l'ACP pour identifier les classes de spectres. Nous disposons donc d'échantillons :

- de kaolinite,
- d'alumine Al_2O_3 ,
- de bentonite, une argile contenant du fer,
- de silice pure à trois granulométries différentes : 0-63 μ m, 63-200 μ m et 200-500 μ m.
- de boue de station d'épuration,
- de sol certifié du NIST, réf. BCR141R,

- de deux sols industriels inconnus A et B,
- de deux sols industriels fournis par le BRGM, réf. BRGM E et BRGM F,
- de bois traité,
- de tourmaline,
- d'obsidienne,
- de matériaux divers : cuivre pour usage mécanique, isolant thermique, linoléum, bois aggloméré, médicament, minerai de fer.

Certains échantillons contiennent des métaux en forte quantité, d'autres ont été dopés au chrome de la même façon que la kaolinite — cf. paragraphe précédent. Au total nous disposons de 119 spectres de ces échantillons. Compte tenu de la variété des matrices étudiées, une normalisation adaptée serait la normalisation par rapport au continuum dû au Bremsstrahlung — cf. § 4.1.1 — qui ne dépend pas de la matrice. Cependant la très haute résolution spectrale du spectromètre implique que le signal continu est très faible. Ses variations relatives sont donc importantes et de fait, il est impossible de normaliser correctement tous les spectres de cette façon. Étant donné que notre but est d'effectuer une analyse qualitative, une solution à ce problème est d'utiliser comme variables d'entrée de l'ACP des données non quantitatives. Plutôt que de travailler sur les intensités aux différentes longueurs d'onde, nous avons donc pensé à compter les raies d'émission de quelques éléments et effectuer l'ACP sur ces données, à partir des bases de données disponibles sur le site du NIST [9].

Nous avons donc réduit notre lot de spectres de plus de 50000 points chacun au nombre de raies de 13 éléments¹¹ : Al, Ca/Ca⁺, Cr, Cu, Fe, Mg/Mg⁺, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Ti, Zn. Pour ce faire chaque spectre est initialement normalisé par rapport au pic le plus intense dans la bande 280-450 nm, puis les raies d'émission sont comptabilisées dès lors que leur intensité est supérieure à 5 % de celle du pic de normalisation. La tolérance sur la longueur d'onde par rapport aux bases de données est fixée à 10 pm. Le nombre de raies trouvées va de 0 à 391 sur l'ensemble des données.

La méthode d'analyse est la suivante : d'abord on affecte aux spectres un numéro aléatoire entre 1 et 119, de sorte qu'il soit impossible de les identifier. De cette façon, l'analyse est réellement effectuée « à l'aveugle », sans connaissance *a priori* des spectres. Une première ACP est réalisée avec l'ensemble des données. Les échantillons aberrants (EA) sont éliminés, et l'observation des scores de l'ACP dans les plans des premières composantes principales (CP) permet d'identifier d'éventuelles classes d'échantillons. Une nouvelle ACP est alors réalisée sur chaque classe. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que l'on aboutisse à des lots d'échantillons homogènes. Le bilan de l'analyse est présenté sur la Fig. 4.8.

ACP 1 (A = 6) Cette ACP est illustrée sur la Fig. 4.9, qui permet de visualiser la corrélation entre les spectres et les variables. Trois EA se détachent clairement

¹¹Le gain en temps de calcul n'est pas négligeable!

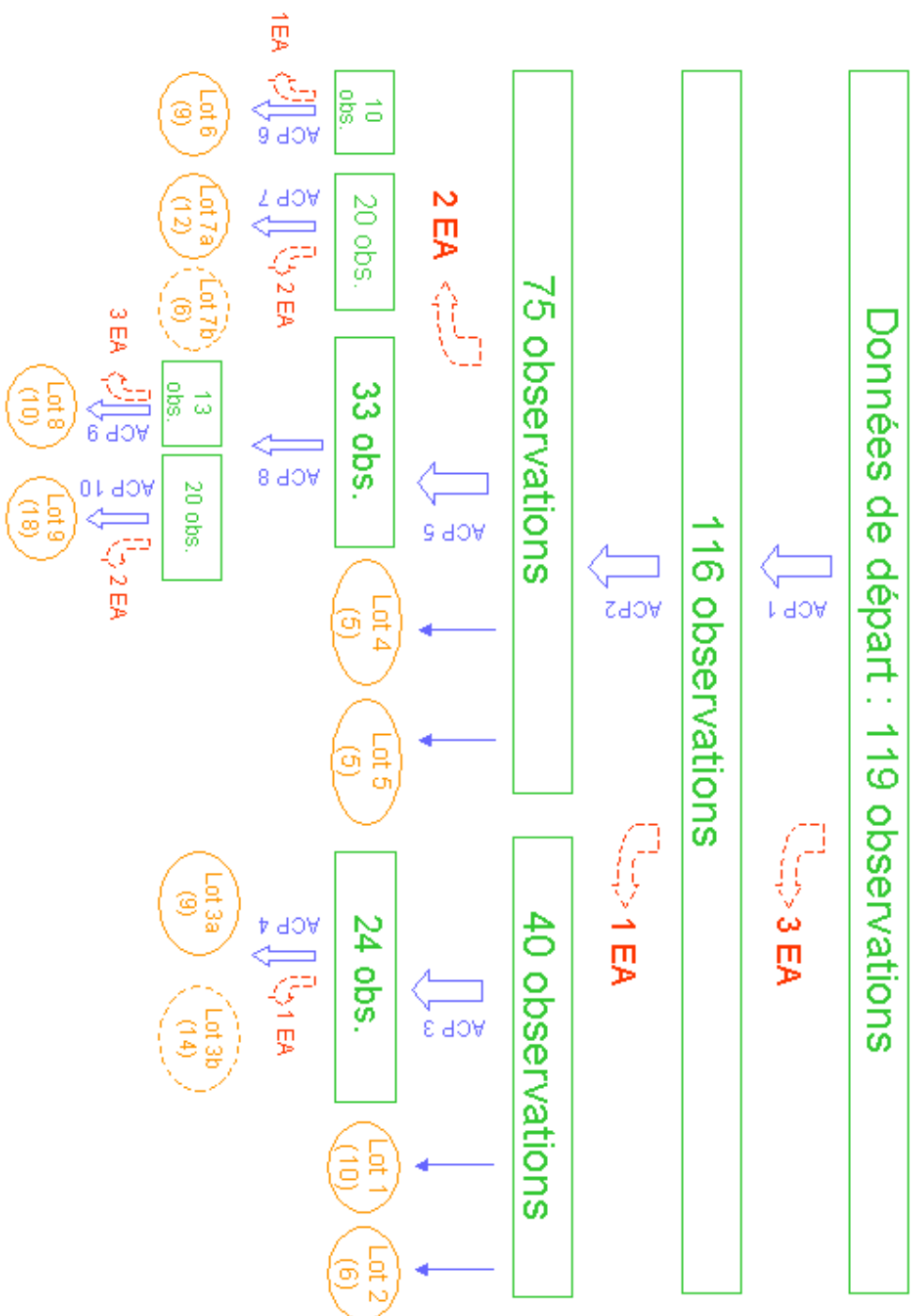


FIG. 4.8 – Analyse en Composantes Principales d'échantillons variés. EA : échantillons aberrants.

Lot 1	Lot 2	Lot 3a	Lot 3b	Lot 4	Lot 5	Lot 6	Lot 7a	Lot 7b	Lot 8	Lot 9	Lot EA
al.* 3	sil. B* 5	sil. C* 2	sil. C 1	boue 1	tour. 5	bent. 5	NIST 3	BRGM E 2	agglo B	sol ind A 3	BRGM F 2
al.* 5	sil. B* 4	sil. B 1	sil. C* 4	boue 5	tour. 4	bent.* 3	NIST 1	NIST 9	bois 1	BRGM F 7	bois 4
al. 1	sil. A* 2	sil. B 2	sil. A 1	boue 2	tour. 2	bent. 4	BRGM E 10	NIST 10	kao. 3	BRGM F 10	agglo A
al. 3	sil. B* 2	sil. B* 3	sil. C 4	boue 3	tour. 1	bent. 2	NIST 7	NIST 2	kao. 2	BRGM F 6	NIST 6
al.* 1	sil. A* 5	sil. B 4	sil. C* 5	boue 4	tour. 3	bent.* 2	NIST 4	BRGM E 8	bois 3	sol ind B 2	obs. noire
al.* 2	sil. C 5	sil. B* 1	sil. A 2			bent. 1	NIST 5	BRGM E 7	bois 5	sol ind A 2	lino B
al. 4		sil. A* 3	sil. C 3			bent.* 1	BRGM E 6		kao. 1	sol ind A 1	bois 2
al. 5		sil. A* 4	sil. A 4			bent.* 4	BRGM E 1		kao. 5	sol ind B 5	BRGM F 1
al. 2		sil. B 3	sil. A* 1			bent. 3	BRGM E 9		médic.	sol ind B 3	minéral de fer
al.* 4			sil. A 5				BRGM E 5		kao. 4	BRGM F 9	sil. B 5
			sil. C* 1				BRGM E 4			BRGM F 5	lino A
			sil. C* 3				NIST 8			BRGM F 4	isolant
			sil. C 2							sol ind A 4	BRGM E 3
			sil. A 3							BRGM F 8	cuivre
										BRGM F 3	obs. orange
										sol ind B 1	
										sol ind B 4	
										sol ind A 5	

TABLEAU 4.2 – Lots de spectres déterminés par Analyse en Composantes Principales d'échantillons variés. Le lot EA rassemble les échantillons aberrants. L'astérisque indique les échantillons dopés au chrome. agglo. : bois aggloméré. al. : alumine. bent. : bentonite. kao. : kaolinite. médic. : médicament. obs. : obsidienne. sil. A : silice, granulométrie 0-63 μm . sil. B : silice, granulométrie 63-200 μm . sil. C : silice, granulométrie 200-500 μm . sol ind : sol industriel. tour. : tourmaline.

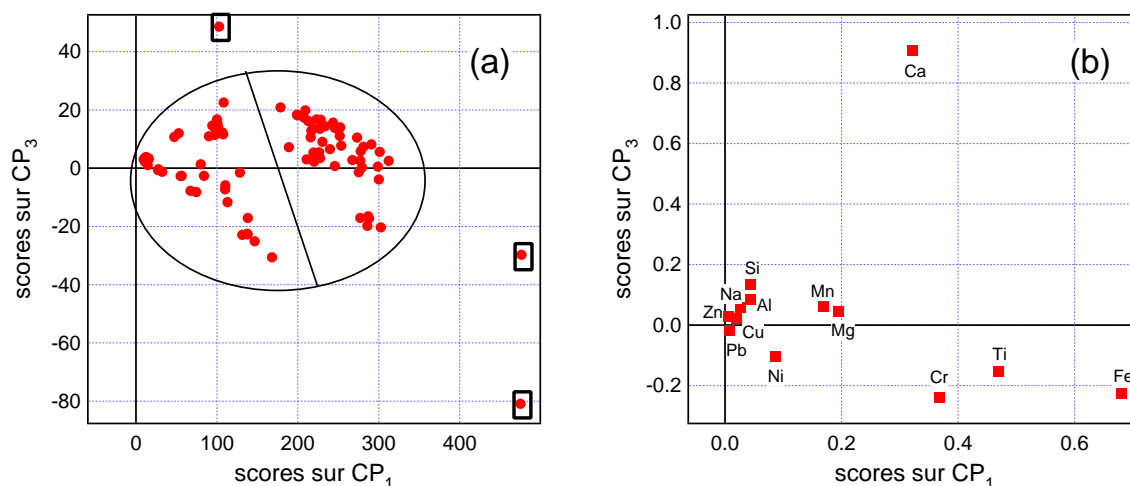


FIG. 4.9 – Projection des spectres (a) et des variables (b) sur les composantes principales 1 et 3 de l'ACP 1 — cf. Fig. 4.8. Les trois échantillons aberrants sont encadrés.

des autres dans les plans CP_1/CP_2 et CP_1/CP_3 , CP_1 expliquant à elle seule plus de 96 % de la variance globale. L'observation de la position des variables (nombres de raies des éléments) dans le plan des premières CP indique que ces EA ont beaucoup plus de raies du fer, de titane, de chrome et/ou du calcium que la moyenne comme on le voit sur la Fig. 4.9.

ACP 2 ($A = 5$) Les scores dans le plan CP_1/CP_3 montrent clairement la présence de deux classes séparées dans la direction de CP_1 , corrélée au fer, qui explique plus de 98 % de la variance globale.

ACP 3 ($A = 3$) Un groupe de 10 spectres se sépare clairement des autres par CP_2 : c'est le Lot 1. D'autre part 6 spectres ont leurs scores pratiquement confondus dans les trois plans de représentation des scores : c'est le Lot 2. Une ACP sur chacun de ces deux lots confirme l'homogénéité du lot.

ACP 4 ($A = 3$) CP_2 , corrélée à l'aluminium, sépare distinctement deux classes d'échantillons. Nous vérifions par deux ACP supplémentaires que les lots sont bien homogènes. Cependant cette composante ne rend compte que de 1.3 % de la variance globale. Les lots identifiés doivent donc être relativement proches, nous les appelons Lot 3a et Lot 3b. Le calcul de la distance au modèle¹² pour chaque spectre nous permet de repérer un EA.

¹²Il s'agit de la distance entre le spectre et sa projection sur le sous-espace des composantes principales, ici à trois dimensions. Si le modèle représente bien le spectre, cette distance est faible, sinon il s'agit probablement d'un échantillon aberrant.

ACP 5 ($A = 5$) L'observation des scores dans les plans CP_1/CP_2 et CP_1/CP_3 (CP_1 traduit plus de 98 % de la variance globale) permet d'identifier cinq groupes de spectres. Deux d'entre eux sont homogènes, ce sont les Lots 4 et 5, les trois autres ne le sont pas.

ACP 6 ($A = 3$) CP_2 permet d'identifier aisément un EA. Le reste du lot est homogène, c'est le Lot 6.

ACP 7 ($A = 4$) Le lot est pratiquement homogène, bien que l'on puisse peut-être distinguer deux classes très proches. Ce sont les Lots 7a et 7b, quasiment identiques.

ACP 8 ($A = 4$) Deux classes sont facilement identifiables, séparées par CP_1 qui explique plus de 98 % de la variance totale et qui est corrélée au nombre de raies du fer.

ACP 9 ($A = 2$) Deux EA sont visibles dans le plan CP_1/CP_2 et nous en repérons un troisième en calculant les distances au modèle. Le reste du lot est homogène, c'est le Lot 8.

ACP 10 ($A = 3$) CP_2 permet d'identifier deux EA ; cette composante est corrélée à la présence de titane. Le calcul des distances au modèle confirme ce diagnostic. Le reste du lot est homogène, c'est le Lot 9.

Le Tableau 4.2 présente la composition des lots obtenus. On constate d'abord que certaines classes d'échantillons sont parfaitement isolées par l'ACP : c'est le cas de l'alumine, de la boue de station d'épuration, de la tourmaline et de la bentonite. De même, les Lots 3a et 3b dont nous avons vu qu'ils étaient très proches ne contiennent que des spectres de silice, ainsi que le Lot 2, ce qui n'est pas très surprenant puisque les Lots 2 et 3 sont issus du même agrégat de 40 spectres — cf. Fig 4.8. En outre, les Lots 7a et 7b, qui semblaient pratiquement identiques, le sont effectivement puisque l'on y retrouve tous les spectres des échantillons du NIST et du BRGM E à l'exception de deux d'entre eux, identifiés comme aberrants. Ceci met en évidence la forte ressemblance entre les matrices de ces deux échantillons. De la même façon le Lot 9 démontre la similitude entre les sols industriels A et B et le sol BRGM F, également un sol industriel. Le Lot 8 est plus difficile à interpréter puisqu'il rassemble les 5 spectres de kaolinite, 4 spectres de bois (traité ou aggloméré) et le spectre du médicament. L'hypothèse la plus probable est que lors de l'ACP 9, l'identification de deux classes nous ait échappé, l'une pour la kaolinite et l'autre pour le bois. Il est difficile de savoir si la composition du médicament se rapproche de l'une ou de l'autre classe, ou s'il aurait été identifié comme un échantillon aberrant. Enfin, on

notera que la plupart des échantillons « exotiques » — bois aggloméré, obsidienne, lino, minerai de fer, isolant, cuivre — ont été identifiés comme aberrants, c'est-à-dire que leurs spectres s'écartent trop de la moyenne du lot et ne sont pas bien modélisés par les ACP successives *par rapport aux autres échantillons*. Si par exemple notre lot de spectres initial avait comporté une majorité de spectres du cuivre, il est évident que l'ACP en aurait tenu compte, mais dans notre cas le spectre du cuivre est isolé et n'a aucun poids dans la détermination des composantes principales. Ceci illustre le fait que le modèle calculé par l'ACP est relatif et qu'il dépend uniquement de la composition du lot de données initial.

En conclusion, cette étude qualitative d'échantillons variés par Analyse en Composantes Principales montre que cette technique fonctionne très bien sur des spectres LIBS, qu'elle permet d'isoler des classes de spectres semblables et/ou de mettre en évidence les similarités de composition entre plusieurs familles d'échantillons, et ce sans introduire aucune connaissance *a priori*. L'ACP est également très efficace pour détecter les échantillons aberrants. Enfin, nous avons montré la validité de la méthode de comptage des raies d'émission en entrée de l'ACP, qui fournit des résultats tout à fait satisfaisants et adaptés aux cas de figure où les matrices sont très diverses. L'ACP constitue un préalable nécessaire avant l'analyse quantitative proprement dite.

Identification de sols

Intéressons-nous maintenant spécifiquement au cas des trois sols que nous avons décrits au § 4.3.1, car c'est sur ces échantillons que nous allons mettre en œuvre l'analyse quantitative. Notons également qu'à partir de ce point, nous revenons au dispositif expérimental détaillé dans le même paragraphe.

Par ACP Nous avons d'abord effectué une Analyse en Composantes Principales sur nos trois sols. Chaque échantillon contenant du fer, nous avons normalisé les spectres par rapport à la raie du fer à 373.49 nm. La Fig. 4.10 montre les spectres avant et après normalisation. On observe que les fluctuations des spectres bruts sont assez comparables entre les trois sols, bien que les variations relatives des échantillons de Pierroton semblent un peu plus importantes. On constate d'autre part que la normalisation par rapport au fer compense très correctement les fluctuations des spectres de Bourran et de kaolinite, ce qui signifie que l'intensité *globale* change d'un spectre à l'autre. En revanche, on voit que la normalisation ne permet pas de réduire les variations des spectres de Pierroton : dans ce cas les *ratios* entre les raies changent d'un spectre à l'autre. Nous sommes dans un cas typique d'effets de matrice impossibles à compenser par une simple normalisation. Comme nous l'avons mentionné au § 4.3.1, ceci est dû à la granulométrie de cet échantillon, très hétérogène spatialement, et au fait que les pastilles réalisées sont extrêmement fragiles et supportent mal les tirs laser. Ces facteurs limitent nettement la reproductibilité de

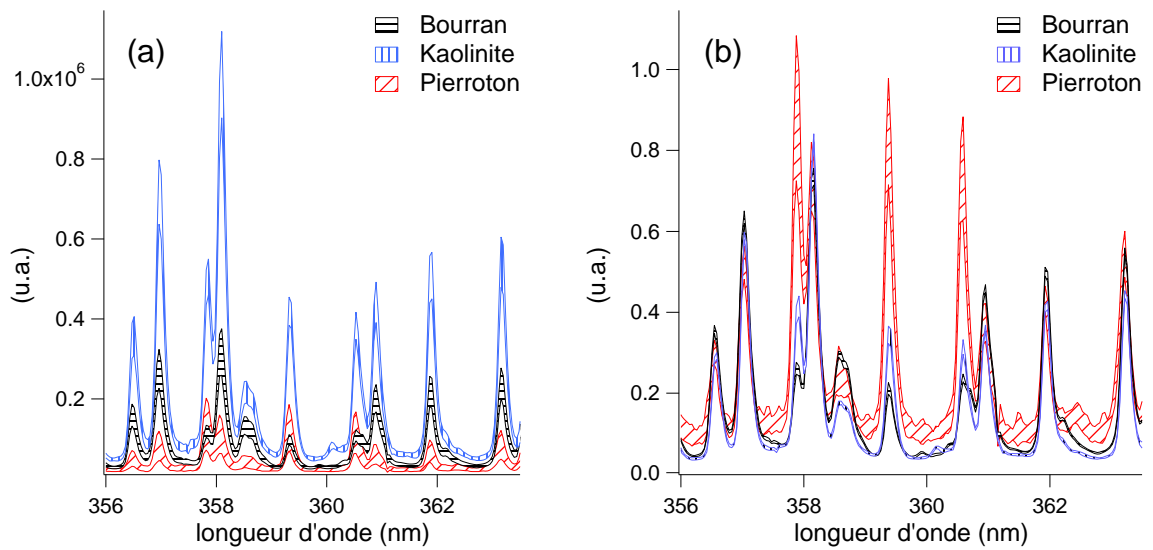


FIG. 4.10 – Spectres bruts des trois sols (a) et spectres normalisés par rapport à la raie du fer à 373.49 nm (b). Le domaine de variation de part et d’autre du spectre moyen correspond à un écart-type calculé à partir de 10 spectres.

l’expérience et augmentent la sensibilité aux effets de matrice. Il est donc important de savoir distinguer les échantillons « difficiles » des autres, car si la mesure quantitative est impossible, nous devons être capables de les identifier afin de les exclure de toute analyse ultérieure qui pourrait être perturbée par leur présence.

Nous disposons au total de 60 spectres de sol Bourran, 40 de Pierroton et 37 de kaolinite, dopés à différentes concentrations en chrome — cf. Tableau 4.3. Bien que le spectromètre offre la possibilité de travailler sur une bande spectrale de 40 nm (1024 points), nous avons préféré utiliser une fenêtre spectrale de 10 nm de large entre 356 et 366 nm, soit environ 250 points. Nous n’avons pas observé de différence importante dans les performances de l’ACP entre les spectres entiers (40 nm), une fenêtre de 20 nm et une fenêtre de 10 nm. En revanche, en-deçà de cette valeur l’information spectrale devient insuffisante pour distinguer les différentes matrices et l’identification devient moins précise. Le résultat de l’ACP dans le plan des deux premières composantes, totalisant 88.8 % de la variance globale, est présenté sur la Fig. 4.11 ainsi que les deux premières composantes principales. L’ellipse correspond à un test statistique appelé T^2 de Hotelling avec un intervalle de confiance de 95 %, qui est une indication de l’ajustement du modèle de l’ACP aux données expérimentales. Les spectres centrés par rapport à l’ellipse sont bien caractérisés par la décomposition calculée par l’ACP, en revanche les spectres en-dehors de l’ellipse sont probablement des échantillons aberrants.

La Fig. 4.11 montre que les spectres de Bourran forment un nuage de points bien défini, alors que les spectres de kaolinite s’alignent selon une direction particulière. L’observation des composantes principales permet de l’expliquer : on voit en effet que CP_2 — et dans une moindre mesure CP_1 également — est très corrélée aux

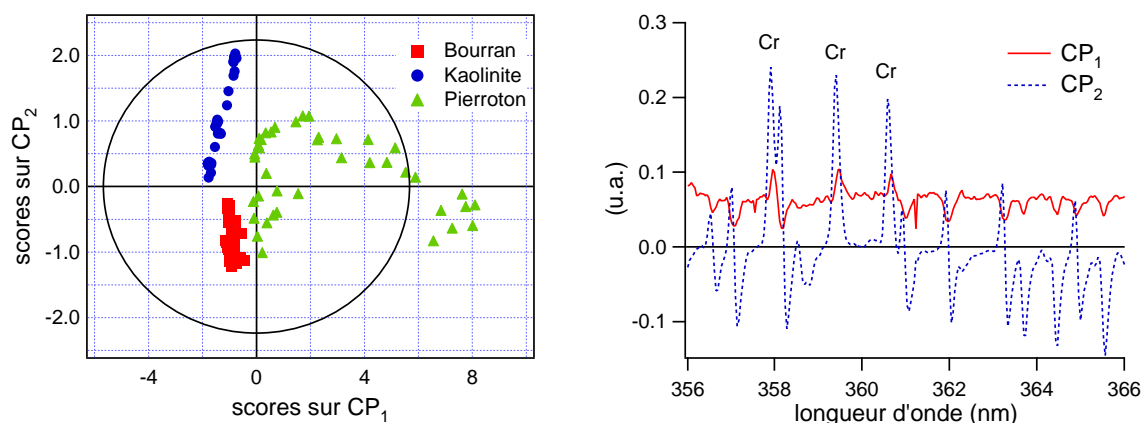


FIG. 4.11 – Analyse en Composantes Principales de spectres de trois sols. La figure de gauche montre les scores dans le plan des deux premières composantes CP_1 et CP_2 représentées sur la figure de droite. L'ellipse correspond à un T^2 de Hotelling avec un intervalle de confiance de 95 % (v. texte).

raies d'émission du chrome. Dans la kaolinite la concentration du chrome varie de 0 à 500 ppm. La projection des spectres sur CP_2 produit donc une droite qui traduit cette variation. Ce que nous observons ici signifie que bien que le chrome soit présent en traces dans les échantillons, ses raies d'émission ont une variance suffisamment importante dans les spectres de kaolinite pour que leur influence apparaisse dans les deux premières composantes principales. On pourrait faire la même observation pour les spectres de Bourran car on distingue une tendance linéaire dans le nuage qu'ils forment, mais de manière moins claire que pour la kaolinite. En revanche, les spectres de Pierroton sont dispersés dans la moitié droite du plan, et une bonne partie d'entre eux se trouve en-dehors de l'ellipse. Ceci est la conséquence de la variabilité des spectres de ce sol que nous avons mise en évidence sur la Fig. 4.10. L'ACP peine à extraire les caractéristiques générales de ces spectres puisque ceux-ci varient de façon aléatoire. Le modèle ne permet pas d'ajuster correctement les spectres de Pierroton.

Du point de vue de l'identification des sols, on peut néanmoins dire que l'ACP fonctionne puisque la kaolinite et le sol Bourran sont parfaitement séparés, et la première composante principale discrimine le sol Pierroton des deux autres. Cependant, compte tenu de la variabilité de ce dernier, il subsiste un risque qu'un spectre de Pierroton soit mal classé. Pour éliminer ce risque, nous allons mettre en œuvre une procédure d'identification des sols par réseau de neurones.

Par réseaux de neurones Nous utilisons ici un réseau multicouches tel que celui que nous avons décrit au § 4.2.3. L'identification des sols est effectuée en calibrant le réseau de sorte qu'il prédise trois valeurs numériques arbitraires associées à chaque sol : 0, 0.5 et 1. Les lots de spectres d'étalonnage et de validation sont donnés dans le Tableau 4.3. Nous disposons donc de 57 spectres d'étalonnage et 80 de

Sol	Concentrations en Cr (ppm)	Nb. de spectres par conc.
Bourran		
Lot d'étalonnage	66, 76, 116, 166, 266, 566	5
Lot de validation	66, 76, 116, 166, 266, 566	5
Kaolinite		
Lot d'étalonnage	0, 10, 50, 100, 200, 300, 500	1
Lot de validation	10, 100, 500	10
Pierroton		
Lot d'étalonnage	7, 107, 207, 507	5
Lot de validation	7, 107, 207, 507	5

TABEAU 4.3 – Lots de spectres utilisés pour l'étalonnage et pour la validation, pour les trois sols.

validation entre 356 et 366 nm — les mêmes qu'au paragraphe précédent. La couche intermédiaire comporte deux neurones. Le coefficient de vitesse d'apprentissage est optimisé à 0.31 — c'est le paramètre η de l'Éq. 4.7 —, le paramètre de mémoire du réseau vaut 0.61 — paramètre μ de l'Éq. 4.7. L'étalonnage du réseau est effectué en 20000 itérations.

Le Tableau 4.4 présente les résultats obtenus avec le lot de validation. On constate que les valeurs prédites par le réseau de neurones sont très proches des valeurs cibles. De plus la dispersion des valeurs autour des valeurs prédites est très faible : elle n'excède pas 2 % en grandeur relative par rapport au domaine de variation des valeurs cibles [0,1]. À l'exception d'un spectre de kaolinite, toutes les valeurs prédites pour les trois sols se trouvent à ± 0.05 de la valeur cible. Si l'on accepte une tolérance de ± 0.1 , tous les spectres sont correctement identifiés par le réseau de neurones. Nous atteignons ainsi un taux de classification correcte de 100 %, et il est particulièrement remarquable que les spectres de Pierroton soient parfaitement classés, contrairement à l'ACP, sans qu'un risque ne subsiste de les affecter à un autre sol. En conclusion, les réseaux de neurones sont des outils extrêmement puissants pour la classification des échantillons sur la base de leurs spectres LIBS. Cette étude demande cependant à être consolidée par la prise en compte de plus de matrices, car la sortie du réseau est bornée entre 0 et 1 et nous n'avons pas testé les limites de la méthode consistant à affecter des valeurs numériques arbitraires à chaque matrice. Lorsque ces valeurs deviendront trop proches les unes des autres, par exemple dans le cas où l'on étudie 30 sols différents, nous ne savons pas comment évoluent les performances du réseau.

Sol	Valeur cible	Valeur prédite moyenne	Écart-type
Kaolinite	0	0,0136	0,0111
Bourran	0,5	0,5071	0,0145
Pierroton	1	0,9971	0,0012

TABEAU 4.4 – Identification de trois sols par un réseau de neurones à trois couches calibré pour prédire une valeur numérique arbitraire.

En conclusion de cette partie consacrée à l'analyse qualitative de spectres LIBS par Analyse en Composantes Principales et par réseaux de neurones, on peut souligner que celle-ci permet :

- d'accéder à des informations physiques sur les similarités entre des échantillons, sans introduire de connaissance particulière sur ces derniers (ACP),
- d'identifier l'appartenance des échantillons à plusieurs classes, de manière supervisée (réseaux de neurones, ACP) ou non supervisée (ACP),
- de repérer les spectres aberrants susceptibles d'avoir un poids disproportionné dans la mise en place d'un modèle chimiométrique (ACP). Ceci présente notamment un grand intérêt pour une analyse quantitative ultérieure, car cela permet d'optimiser la composition du lot d'étalonnage afin qu'il soit le plus représentatif possible de l'ensemble des spectres.

4.3.3 Facteurs de mérite pour l'analyse quantitative

Dans ce paragraphe nous donnons les définitions des grandeurs que nous utilisons pour évaluer les performances des analyses quantitatives de nos échantillons de sols et pour comparer les différentes techniques entre elles. Dans la suite, nous emploierons les termes de *justesse* et de *précision* pour désigner respectivement l'écart entre la valeur mesurée et la valeur vraie, et la variance associée c'est-à-dire la répétabilité/reproductibilité de la mesure. Ces deux notions sont illustrées sur la Fig. 4.12.

1. L'*erreur relative moyenne d'étalonnage* (%) évalue la justesse de la mesure des concentrations des spectres d'étalonnage :

$$ERC(\%) = \frac{100}{N_E} \sum_{i=1}^{N_E} \left| \frac{\hat{c}_i - c_i}{c_i} \right| \quad (4.10)$$

où N_E est le nombre de spectres d'étalonnage, c_i est la concentration vraie (ppm) et \hat{c}_i est la concentration estimée par le modèle (ppm).

2. L'*erreur relative moyenne de prédiction* (%) évalue la justesse de la mesure des concentrations des spectres de validation :

$$ERP(\%) = \frac{100}{N_V} \sum_{i=1}^{N_V} \left| \frac{\hat{c}_i - c_i}{c_i} \right| \quad (4.11)$$

où N_V est le nombre de spectres de validation.

3. L'*écart-type relatif moyen (relative standard deviation)* (%) des concentrations prédites évalue la précision des mesures pour le lot de validation :

$$RSD(\%) = \frac{100}{N_{conc}} \sum_{i=1}^{N_{conc}} \frac{\sigma_{c_k}}{c_k} \quad \text{avec} \quad \sigma_{c_k}^2 = \sum_{i=1}^p \frac{(c_{k_i} - c_k)^2}{p-1} \quad (4.12)$$

où N_{conc} est le nombre de concentrations différentes dans le lot de validation, p est le nombre de spectres par concentration et σ_{c_k} est l'écart-type des mesures à la concentration c_k .

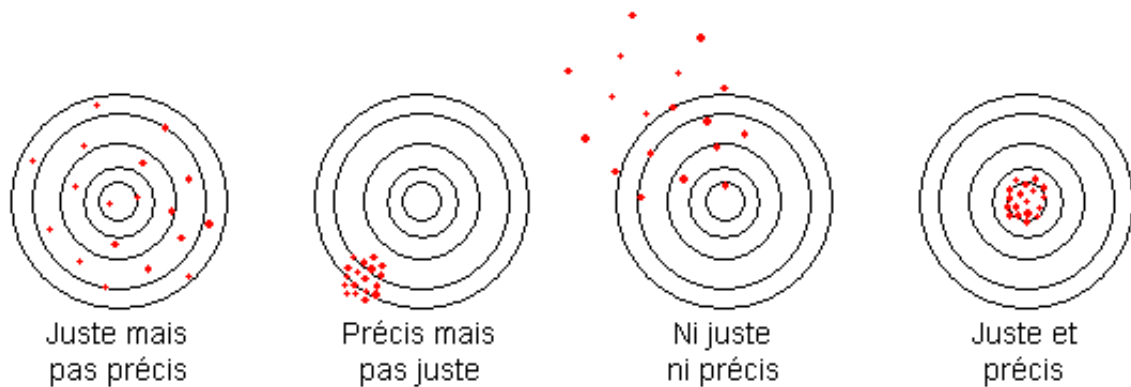


FIG. 4.12 – Justesse et précision d’une mesure.

4. Enfin, la *limite de détection* (LD) est calculée d’après la définition de l’IUPAC [64], selon laquelle la courbe du signal en fonction de la concentration est ajustée par une droite dans la zone linéaire des basses concentrations : $s = ac + b$. La limite de détection est alors donnée par :

$$LD(ppm) = \frac{3\sigma_b}{a} \quad (4.13)$$

où σ_b est l’écart-type de b donné par la régression¹³. Cette définition de la limite de détection est largement adoptée lorsque l’on travaille sur les courbes d’étalonnage. Ortiz et al. [65] ont cependant montré que l’on pouvait également l’utiliser dans le cas de traitements multivariés linéaires tels que la régression PLS, en traçant la droite des concentrations prédites *du lot de validation* en fonction des concentrations vraies. En ce qui concerne les réseaux de neurones, la détermination de la limite de détection fait l’objet de recherches sur le plan théorique. Après avoir demandé conseil à un expert¹⁴ nous avons utilisé la même expression pour estimer la limite de détection des réseaux de neurones.

4.3.4 Analyse quantitative par régression PLS

Dans le cadre de l’analyse des métaux lourds dans les sols par LIBS et chimio-métrie, nous avons effectué des mesures quantitatives de la concentration en chrome dans le sol Bourran. En effet, notre intérêt est d’étudier des sols aussi proches que possibles de la réalité tout en permettant une acquisition reproductible du signal. De ce point de vue, entre les trois types d’échantillons dont nous disposons le Bourran est le meilleur compromis — cf. § 4.3.1. La composition des lots d’étalonnage et de validation est celle du Tableau 4.3.

¹³La *limite de quantification* est définie comme la concentration au-delà de laquelle la RSD de la mesure est inférieure à une certaine valeur, par exemple 10 %. Elle est estimée à environ 3 fois la limite de détection [64].

¹⁴M. Klaas Faber (communication personnelle).

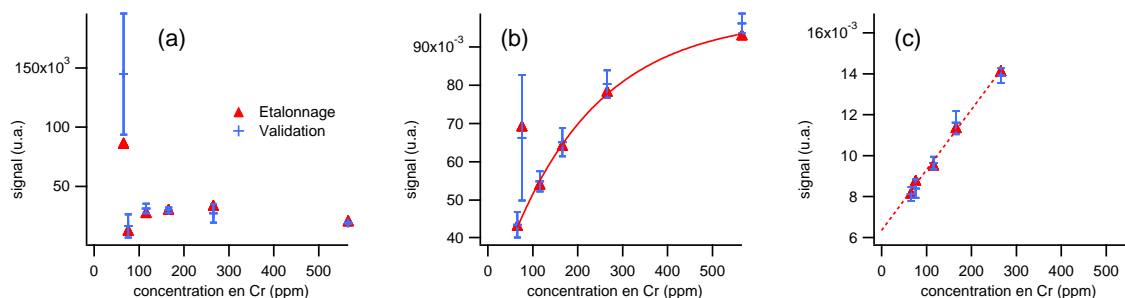


FIG. 4.13 – Courbes d'étalonnage du chrome dans le sol Bourran. Les barres d'erreur correspondent à un écart-type calculé sur les 5 spectres de validation. (a) Spectres bruts. (b) Normalisation par rapport à la raie du fer à 373.49 nm. L'ajustement exponentiel ne prend pas en compte les spectres à 76 ppm. (c) Normalisation par rapport au fer, puis par rapport à l'aire du spectre. Le coefficient de régression de la partie linéaire vaut $r^2 = 0.9946$.

Résultats préalables obtenus avec une courbe d'étalonnage

L'étude de différentes méthodes multivariées pour l'analyse quantitative n'a de sens que si l'on compare les performances de ces méthodes à la technique de référence : la courbe d'étalonnage. Comme nous l'avons vu au § 4.1.1, le seul paramètre à optimiser dans ce cas est la normalisation des spectres. Nous en avons donc testé un certain nombre. La raie d'intérêt est la raie intense du chrome à 359.35 nm, elle n'interfère avec aucune autre raie dans le spectre. Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous prenons au hasard 5 spectres par concentration (sur les 10 dont nous disposons). La ligne de base est soustraite de chaque spectre, puis la raie du chrome est ajustée par une gaussienne entre -0.2 et 0.2 nm de part et d'autre de la longueur d'onde centrale. L'aire de la raie est ensuite calculée à partir de la courbe ajustée. Le signal obtenu est moyenné sur les 5 spectres d'étalonnage et nous ajustons les points par une exponentielle qui permet de tenir compte de l'auto-absorption [66] — qui provoque l'infléchissement de la courbe d'étalonnage aux hautes concentrations. Les 5 spectres de validation sont ensuite reportés sur le graphe, et la concentration prédite est calculée à partir de l'exponentielle. La limite de détection est calculée en ajustant par une droite la courbe aux basses concentrations. En pratique, celle-ci reste linéaire jusqu'à environ 300 ppm, par conséquent il suffit d'enlever l'échantillon à 566 ppm pour le calcul de la limite de détection. La Fig. 4.13 montre la courbe d'étalonnage obtenue avec les spectres bruts, en normalisant par rapport à la raie du fer à 373.49 nm et pour la meilleure normalisation.

On constate que le signal brut de l'échantillon non dopé est beaucoup plus haut que les autres. La préparation des échantillons a donc pour conséquence de diminuer notablement le signal, pour une raison non élucidée. Cet écart est bien compensé par la normalisation, comme on le voit sur la figure. À l'opposé, le premier échantillon dopé (76 ppm de chrome) présente un signal plus faible que les autres. Ceci est dû au fait que les échantillons ont été humidifiés avant le pressage de sorte que les pastilles

Type de normalisation	ERP %	RSD %	LD (ppm)
Raie du fer	60.8 (13.3*)	59.4 (19.6*)	47
<i>Après lissage</i>	<i>18.8 (20.7*)</i>	<i>20.9 (22.7*)</i>	<i>46</i>
Bremsstrahlung	16.7	13.6	52
Aire du spectre	28.7	15.9	47
Raie du fer puis Bremsstrahlung	16.7	13.6	52
Bremsstrahlung puis raie du fer	18.2	20.6	45
Raie du fer puis aire du spectre	10.3	12.4	33
<i>Après lissage</i>	<i>15.0</i>	<i>22.7</i>	<i>33</i>
Aire du spectre puis raie du fer	18.2	20.6	45

TABLEAU 4.5 – Justesse, précision et limite de détection obtenues avec une courbe d'étalonnage, pour différentes normalisations des spectres, éventuellement suivies d'un lissage (en italique). Le Bremsstrahlung est ici le signal intégré entre 345.6 et 346.4 nm. Aux deux premières lignes, les valeurs marquées d'un astérisque sont celles obtenues sans tenir compte de l'échantillon à 76 ppm (v. texte).

soient moins friables. L'échantillon à 76 ppm a probablement une teneur en eau différente de celle des autres, ce qui implique que l'énergie du laser est consommée pour vaporiser l'eau, le plasma est donc moins chaud et le signal globalement plus faible. On observe que la normalisation par rapport au fer n'améliore en rien les choses, en revanche normaliser par rapport à l'aire du spectre *après* avoir normalisé par rapport au fer permet de réduire correctement cet effet de matrice — rappelons que la normalisation par rapport à l'aire du spectre a pour but de corriger les variations des conditions de plasma, cf. § 4.1.1.

Le Tableau 4.5 présente les résultats de l'analyse quantitative pour différentes normalisations. En l'absence de l'échantillon à 76 ppm, la normalisation par rapport à la raie du fer à 373.49 nm donne une bonne justesse, ce qui est cohérent avec le fait que la concentration en fer reste constante dans les échantillons. D'autre part, la normalisation par le signal continu du Bremsstrahlung ou par l'aire du spectre augmente la précision car elle compense les fluctuations des conditions de plasma. La limite de détection est comparable dans les trois cas. Nous avons donc testé la combinaison de la normalisation par rapport au fer à l'une des deux autres afin de gagner à la fois en justesse et en précision. On voit dans le tableau que les meilleures performances sont obtenues lorsque l'on normalise par rapport au fer puis par rapport à l'aire du spectre. La limite de détection est également améliorée, quoique la différence ne soit peut-être pas significative. Nous avons d'autre part testé l'effet d'un lissage des spectres — par moyenne glissante sur 9 points — dans deux cas de figure : cela n'améliore pas les performances, probablement car les spectres sont déjà moyennés sur 100 tirs laser et ne présentent pas de bruit important.

Prédiction de la teneur en chrome dans un sol

Nous avons effectué une régression PLS sur les mêmes spectres qu'au paragraphe précédent, en prenant 5 spectres par concentration (soit 30 spectres) pour l'étalonnage et les 5 autres pour la validation (30 spectres également) — cf. Tableau 4.3. Précisons que ce dernier lot devrait plutôt être nommé « lot de test » dans la mesure où il ne sert pas à la validation du modèle, effectuée par validation croisée à partir du lot d'étalonnage — cf. § 4.2.3. Pour chaque régression, une ACP est effectuée afin de repérer les échantillons aberrants qui sont systématiquement écartés du lot d'étalonnage (mais inclus dans le lot de test néanmoins). Pour une concentration donnée, si aucun échantillon n'est identifié comme aberrant, nous prenons les 5 premiers spectres pour l'étalonnage. Nous avons testé plusieurs paramètres afin d'optimiser la régression PLS : la normalisation des spectres, la bande spectrale, l'Orthogonal Signal Correction (v. ci-dessous), le lissage et la dérivation des spectres, et la linéarité entre les spectres et la concentration.

Normalisation Nous avons mené la même étude sur la normalisation des spectres que pour la courbe d'étalonnage. Le Tableau 4.6 compare les performances de la normalisation précédente (c'est-à-dire d'abord par la raie du fer, ensuite par l'aire du spectre) à celle qui donne les meilleures performances avec la régression PLS, en l'occurrence en normalisant par rapport au Bremsstrahlung.

Bande spectrale L'effet de la bande spectrale d'observation est présenté dans le Tableau 4.6 en caractères droits. Nous avons testé les performances de la régression sur les spectres entiers (40 nm), sur deux fenêtres de 10 et 4 nm centrées à 360 nm, et en concaténant les trois raies du chrome à 357.87, 359.35 et 360.53 nm. La régression est faite sur 3 composantes dans les 4 cas. Quand le nombre de points diminue, c'est-à-dire lorsque la bande spectrale est réduite, on observe une tendance générale à la baisse des paramètres de validation ERP et RSD. L'ERC et la limite de détection varient peu. On en déduit que la justesse et la précision de la prédiction sont améliorées lorsque la proportion de points corrélés au chrome augmente dans le spectre : c'est bien ce qui se passe lorsque l'on parcourt le tableau de haut en bas. Il semble que la régression PLS fonctionne mieux si l'on réduit la proportion de longueurs d'onde non corrélées à la concentration.

Orthogonal Signal Correction Dans ces conditions, une transformation des spectres appelé *Orthogonal Signal Correction* (OSC) pourrait améliorer les performances. L'OSC est en effet un prétraitement fonctionnant sur le même principe que la régression PLS — c'est-à-dire qu'il calcule les composantes d'un nouvel espace de représentation des spectres —, et qui agit comme un filtre permettant de supprimer des spectres toute information non corrélée (orthogonale) à la concentration [67].

Nombre de points	ERC %	ERP %	RSD %	LD (ppm)
1024 (spectres entiers)	20,2	41,6	42,4	84
<i>OSC</i>	<i>2,9</i>	<i>33,9</i>	<i>24,1</i>	<i>75</i>
248 (bande de 10 nm)	24,1	34,9	32,5	63
<i>OSC</i>	<i>3,2</i>	<i>23,1</i>	<i>15,2</i>	<i>53</i>
(*)	27,1	43,1	31,3	53
(*) <i>OSC</i>	<i>7,9</i>	<i>42,6</i>	<i>27,4</i>	<i>52</i>
100 (bande de 4 nm)	23,5	29,6	26,8	63
<i>OSC</i>	<i>2,0</i>	<i>25,3</i>	<i>26,5</i>	<i>63</i>
38 (3 raies concaténées)	22,4	29,7	24	73
<i>OSC</i>	<i>3,7</i>	<i>30,2</i>	<i>20,1</i>	<i>91</i>

TABLEAU 4.6 – Influence de la normalisation des spectres, de la bande spectrale et de l’Orthogonal Signal Correction sur les performances de la régression PLS. Les spectres sont normalisés par rapport au Bremsstrahlung sauf (*) : normalisation par rapport au fer puis par rapport à l’aire du spectre.

Ainsi, dans le cas idéal il ne restera après filtrage par OSC d’un spectre dans lequel on cherche le chrome... que les raies du chrome, ce qui facilite naturellement l’analyse quantitative. Ce prétraitement est réputé efficace lorsque le nombre de longueurs d’onde est très supérieur au nombre de spectres d’étalonnage, ce qui est bien notre cas. Son inconvénient majeur est sa tendance au surapprentissage : bien souvent les concentrations des spectres d’étalonnage sont remarquablement prédites, mais la prédiction des spectres de test donne des résultats extrêmement dispersés. Pour limiter le surapprentissage, nous avons limité à 1 le nombre de composantes de l’OSC. Dans tous les cas, la régression PLS qui s’ensuit est effectuée sur une seule composante également.

Le Tableau 4.6 montre les résultats de l’OSC avant la régression PLS (en italique). L’amélioration de la justesse de la prédiction pour les spectres d’étalonnage est évidente. D’autre part, on constate que l’OSC fournit des prédictions nettement plus justes et plus précises lorsque le nombre de points est relativement important (spectres entiers ou fenêtre de 10 nm), alors que le gain est moins significatif dans le bas du tableau. Avec une fenêtre de 10 nm, à plus forte raison lorsque l’on concatène trois raies du chrome, le filtrage réalisé par l’OSC présente moins d’intérêt puisque la plupart des longueurs d’onde sont déjà corrélées au chrome. Notons également que dans le dernier cas (38 longueurs d’onde/30 spectres d’étalonnage), nous ne sommes plus dans les conditions optimales pour appliquer l’OSC. Finalement, c’est en effectuant une OSC sur un spectre de 10 nm de large que nous obtenons les meilleurs résultats, avec pour le lot de test une justesse de 23.1 %, une précision de 15.2 % et une limite de détection de 54 ppm.

Lissage et dérivation En spectroscopie infrarouge le lissage et la dérivation des spectres sont monnaie courante car ils permettent d’augmenter le rapport signal sur bruit, de s’affranchir de la ligne de base et d’exalter l’information spectrale [42] [61] [47]. Nous avons donc testé l’effet de ces deux prétraitements. Comme précédem-

Spectres	ERC %	ERP %	RSD %	LD (ppm)
Normalisés	24,1	34,9	32,5	63
<i>OSC</i>	3,2	23,1	15,2	53
Normalisés - lissés	21,1	33,1	18,8	65
<i>OSC</i>	3,7	30,6	25	71
Normalisés - lissés - dérivés	24,2	27,8	31	66
<i>OSC</i>	4,3	30,1	18,7	68

TABLEAU 4.7 – Influence du lissage et de la dérivation des spectres (10 nm de large) sur les performances de la régression PLS. Les spectres sont normalisés par rapport au Bremsstrahlung.

ment les régressions PLS sont effectuées sur 3 composantes, l’OSC sur une seule composante et la régression PLS suivant l’OSC sur une seule composante également. Les résultats reportés dans le Tableau 4.7 montrent que sans OSC, le lissage améliore la RSD et le lissage suivi de la dérivation améliore l’ERP ; en revanche la limite de détection est inchangée. Lorsque l’on applique une OSC, le lissage et la dérivation dégradent légèrement les performances par rapport aux spectres normalisés. Le meilleur résultat du Tableau 4.7 reste celui que nous avons précédemment, c’est-à-dire sans lissage ni dérivation et avec l’OSC. Rappelons que nos spectres sont initialement peu bruités et d’autre part qu’il s’agit de raies d’émission atomiques bien définies pour lesquelles la dérivation ne met pas en évidence de l’information supplémentaire — contrairement aux spectres infrarouges dont les bandes d’émission sont beaucoup moins abruptes.

Linéarité La régression PLS est une technique linéaire par essence mais qui est capable de modéliser certaines non linéarités [41]. Nos données sont clairement non linéaires avec la concentration, du moins au-delà d’un certain seuil comme on peut le voir sur la Fig. 4.13, en raison de l’auto-absorption dans le plasma. Afin de vérifier l’influence de la linéarité entre les variables nous avons supprimé l’échantillon le plus concentré en chrome (566 ppm) des lots d’étalonnage et de test. Nous avons donc d’abord effectué la régression PLS dans les mêmes conditions qu’au paragraphe précédent, c’est-à-dire avec des spectres de 10 nm normalisés par rapport au Bremsstrahlung, et en appliquant une OSC. Nous avons ensuite refait l’étude complète et réoptimisé la régression PLS dans la zone de linéarité. Nous avons obtenu les meilleures performances en normalisant d’abord par rapport à la raie du fer à 373.49 nm puis par rapport à l’aire du spectre — comme pour la courbe d’étalonnage — et en concaténant les trois raies du chrome. L’OSC n’a pas amélioré les performances. Le Tableau 4.8 présente les résultats.

Les deux premières lignes du tableau indiquent qu’effectivement la régression PLS fonctionne mieux dans le domaine linéaire de la courbe d’étalonnage. La comparaison des deux dernières lignes montre que la régression gagne à être réoptimisée. Finalement, si nous nous intéressons à la première et à la dernière ligne du tableau, nous voyons que la justesse et la limite de détection ont été divisées par deux,

Conc. en chrome	Traitement des spectres	ERC %	ERP %	RSD %	LD (ppm)
66-566 ppm	10 nm, norm. : Bremsstrahlung, OSC ($A=1$)/PLS ($A=1$)	3,2	23,1	15,2	53
66-266 ppm	OSC ($A=1$)/PLS ($A=1$)	1,7	15,0	11,4	34
	3 raies concaténées, norm. : Fe puis aire du spectre, PLS ($A=1$)	11,9	11,0	11,0	24

TABLEAU 4.8 – Influence de la linéarité entre les spectres et la concentration sur les performances de la régression PLS. A est le nombre de composantes utilisées pour l'OSC ou pour la régression PLS.

et la précision est également significativement meilleure. Pour ce qui est de l'erreur relative d'étalonnage, elle est plus élevée dans le dernier cas car nous n'avons pas utilisé l'OSC. Somme toute, nous parvenons à des performances analytiques au moins aussi bonnes que la courbe d'étalonnage — cf. Tableau 4.5 —, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on travaille sur toute la gamme de concentrations. Pour terminer, les droites d'étalonnage obtenues en optimisant la régression PLS entre 66 et 566 ppm d'une part, entre 66 et 266 ppm d'autre part, sont représentées sur la Fig. 4.14

Limites de la régression PLS en LIBS

Nous avons montré au paragraphe précédent les limites de la régression PLS lorsque la variable de sortie (la concentration) a un comportement non linéaire par rapport aux variables d'entrée (les longueurs d'onde). En LIBS les raies intenses sont auto-absorbées dans le plasma dès lors que l'analyte est présent en concentration suffisante, et c'est ce qui explique que le signal détecté aux hautes concentrations soit inférieur au signal réellement émis à la longueur d'onde considérée. C'est notamment le cas des trois raies du chrome que nous observons, dont le niveau d'énergie inférieur est le niveau fondamental de l'atome pour toutes les trois. Or le coefficient d'absorption du plasma est proportionnel à la densité de population sur le niveau inférieur — cf. Éq. 3.17 —, et selon la statistique de Boltzmann le niveau fondamental de l'atome est toujours le plus peuplé. Pour cette même raison d'ailleurs, les

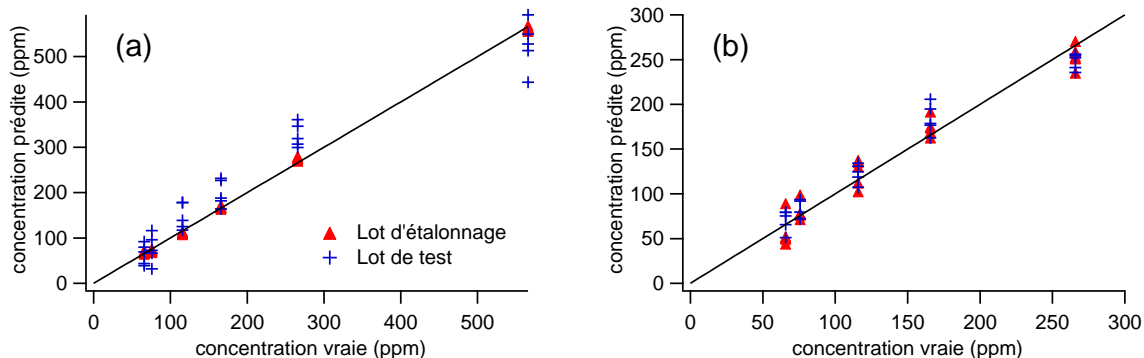


FIG. 4.14 – Prédiction de la concentration en chrome dans le sol Bourran par régression PLS (a) entre 66 et 566 ppm (b) entre 66 et 266 ppm.

raies dont le niveau inférieur est le niveau fondamental sont également les raies les plus intenses.

Notre objectif reste d'étudier les paramètres qui rendraient un système d'analyse des sols aussi simple et aussi versatile que possible. Dans cette optique, compte tenu de la large gamme de concentrations en métaux lourds que nous sommes susceptibles de rencontrer dans les sols — approximativement 0.1 à 10000 ppm —, nous sommes *a priori* obligés de travailler sur les raies intenses, les seules potentiellement mesurables aux basses concentrations. Or nous venons de voir que l'analyse quantitative par régression PLS n'était pas la meilleure solution avec ce type de raies en raison de l'auto-absorption. Nous devons donc trouver un moyen de tenir compte de la non linéarité, en utilisant soit des techniques non linéaires — avec par exemple des réseaux de neurones, ce sera l'objet du § 4.3.5 —, soit des variantes de la régression PLS. Nous allons examiner tout de suite cette proposition.

Une solution : linéarisation de la variable Y

La régression PLS calcule un modèle linéaire qui estime la relation quantitative existant entre les intensités aux différentes longueurs d'onde (variables X) et la concentration (variable Y). Si cette relation est non linéaire mais explicite, on peut utiliser une transformation mathématique afin de la linéariser. Dans notre cas, l'ajustement de la courbe d'étalonnage par une expression analytique — exponentielle ou autre — nous donne immédiatement cette fonction non linéaire. Il est alors très simple d'effectuer un changement de variable sur la concentration $Y \rightarrow Y'$ pour retrouver une relation linéaire entre X et Y' . Plus précisément, nous procédons de la façon suivante :

1. On part de la courbe d'étalonnage, qui représente un signal physique (pour nous l'aire d'une raie d'émission A) en fonction de la concentration d'échantillons connus c . On détermine théoriquement (à partir d'un modèle physique) ou phénoménologiquement (par régression, à partir de spectres de concentration connue) la relation analytique entre A et c , $A = f(c)$.
2. Comme nous l'avons remarqué au § 4.2.3, A s'exprime comme une combinaison linéaire des intensités aux différentes longueurs d'onde, analogue au résultat d'une régression PLS :

$$A = \sum_{\Delta\lambda} I(\lambda)d\lambda \quad \left(\text{en PLS : } y = \sum_i a_i x_i \right) \quad (4.14)$$

avec $d\lambda$ le pas en longueur d'onde et $\Delta\lambda$ la bande spectrale d'intégration de la raie.

3. On effectue le changement de variable $c \rightarrow f(c)$ puis l'on fait une régression PLS entre les spectres et $f(c)$.

Ajustement	Bourran		Kaolinite	
	χ^2 (*10 ⁻⁷)	ERP (%)	χ^2 (*10 ⁻³)	ERP (%)
Exponentielle	12,7	15,9	21,8	15,7
Auto-absorption ¹⁵	8,3	14,0	2,8	11,8
Parabole	5,9	13,3	74,3	24,8
Logarithme	21,3	18,5	1,2	12,0
Puissance	35,3	25,1	4,2	11,9

TABLEAU 4.9 – Ajustement de la courbe d'étalonnage du chrome pour le sol Bourran et pour la kaolinite.

4. Les concentrations prédites sont calculées à partir des scores de la régression PLS selon la relation :

$$\hat{c} = f^{-1}(\text{scores}) \quad (4.15)$$

Nous avons appliqué cette méthodologie aux spectres LIBS de sol Bourran et de kaolinite afin de mesurer leur teneur en chrome. Nous avons déterminé la fonction f en traçant la courbe d'étalonnage à l'aide de la raie du chrome à 359.35 nm, puis en ajustant cette courbe par diverses fonctions et en retenant celle qui représentait le mieux nos données expérimentales dans la gamme de concentration d'intérêt. Notons que dans le cas du sol Bourran dont la concentration naturelle en chrome est de 66 ppm, la courbe d'étalonnage a été linéairement extrapolée en $c = 0$. Les spectres de Bourran sont normalisés comme au paragraphe précédent. Une étude de la normalisation identique à celle que nous avons présentée dans le Tableau 4.5 a été menée pour les échantillons de kaolinite. Nous avons obtenu que la courbe d'étalonnage du chrome dans ce sol, représentée sur la Fig. 4.15-(a), donne les prédictions les plus précises en normalisant d'abord par rapport à l'aire du spectre, puis par rapport au Bremsstrahlung. La courbe d'étalonnage du sol Bourran est celle de la Fig. 4.13-(c). Rappelons que les lots d'étalonnage et de validation n'ont pas la même composition pour les deux sols — cf. Tableau 4.3.

Le Tableau 4.9 donne les χ^2 obtenus en ajustant les deux courbes d'étalonnage de différentes façons, ainsi que la justesse moyenne calculée sur les spectres de validation. Nous constatons que l'ajustement parabolique est le plus représentatif de notre courbe d'étalonnage pour le sol Bourran. Avec la kaolinite, nous privilégions une fonction logarithme par rapport à un ajustement « auto-absorption », qui donne des résultats similaires, en raison d'une plus grande simplicité du calcul de f^{-1} — l'ajustement logarithmique est représenté sur la Fig. 4.15-(a). Nous pouvons donc effectuer le changement de variable $c \rightarrow a_0 + a_1c + a_2c^2$ dans le premier cas, $c \rightarrow a_0 + a_1 \log\left(\frac{c-a_2}{a_3}\right)$ dans le deuxième cas, les coefficients a_i étant déterminés par l'ajustement, et calculer la régression PLS. Le Tableau 4.10 présente les résultats pour les trois bandes spectrales que nous avons étudiées (spectres entiers, 10 nm, 4 nm). L'effet de l'OSC a également été testé; en l'occurrence, deux composantes

¹⁵Cet ajustement correspond à la réf. [66] dans laquelle les auteurs proposent une loi en $a_0 + a_1x + a_2 \exp(-x/a_3)$ permettant de tenir compte de l'auto-absorption dans le plasma.

BOURRAN	A	ERP (%)	RSD (%)	LD (ppm)
Spectres Entiers	3	41,6	42,4	84
CdV Spectres Entiers	4	12,9	12,7	21
OSC (A=2)	1	11,8	12,6	21
CdV 10 nm	3	20,2	23,8	41
OSC (A=2)	1	14,5	12,4	26
CdV 4 nm	3	13,3	12,4	21
OSC (A=2)	1	12,5	11,5	22
KAOLINITE	A	ERP (%)	RSD (%)	LD (ppm)
Spectres Entiers	1	333,1	70,7	81
CdV Spectres Entiers	1	12,0	13,9	74
OSC (A=1)	1	20,1	9,7	69
CdV 10 nm	1	12,7	14,2	75
OSC (A=1)	1	19,7	10,0	70
CdV 4 nm	1	12,7	14,1	75
OSC (A=1)	1	19,9	11,3	69

TABLEAU 4.10 – Régression PLS avec changement de variable (CdV) de la concentration pour différentes bandes spectrales, avec ou sans OSC. A : nombre de composantes.

donnaient toujours les meilleurs résultats avec le sol Bourran, une seule était optimum avec la kaolinite. Cette différence est probablement due aux ratios différents pour les deux sols entre le nombre de spectres d'étalonnage et le nombre de spectres de validation.

Dans le cas du Bourran, l'effet positif du changement de variable est très clair, et l'OSC améliore légèrement les résultats. Bien que les valeurs calculées de la justesse, de la répétabilité et de la limite de détection soient inexplicablement élevées avec des spectres de 10 nm de large — mais l'OSC compense cet écart —, il semble que la réduction de la bande spectrale n'ait pas beaucoup d'effet sur les performances analytiques. Nous pouvons comparer les résultats obtenus précédemment avec le sol Bourran, après optimisation de la courbe d'étalonnage et de la régression PLS, à ceux obtenus ici. Le Tableau 4.11 montre que le changement de variable a bien permis d'étendre le domaine de linéarité des données, et ainsi d'atteindre avec une régression PLS les performances prédictives de la courbe d'étalonnage sur toute la gamme de concentration 66-566 ppm.

Technique utilisée	ERP (%)	RSD (%)	LD (ppm)
Courbe d'étalonnage 66-566 ppm	10,3	12,4	33
PLS optimisée 66-566 ppm	23,1	15,2	53
PLS optimisée 66-266 ppm	11,0	11,0	24
CdV - PLS optimisée 66-566 ppm	12,5	11,5	22

TABLEAU 4.11 – Comparaison de quatre traitements des spectres pour la mesure quantitative du chrome dans le sol Bourran.

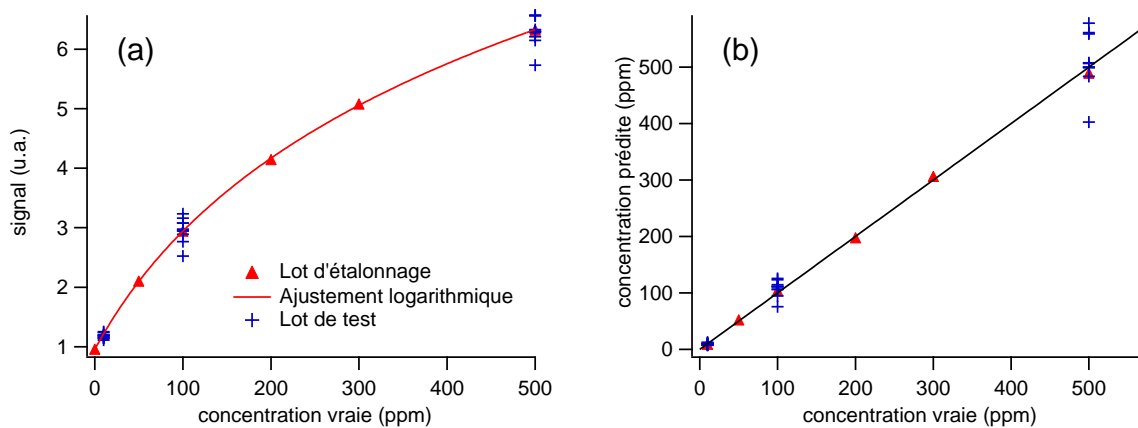


FIG. 4.15 – Courbe d'étalonnage du chrome dans la kaolinite (a) et résultat de la régression PLS avec changement de variable sur la concentration (b).

En ce qui concerne la kaolinite, la régression PLS sur les spectres entiers donne une justesse moyenne bien trop mauvaise pour que les résultats aient un quelconque sens. Le changement de variable permet de surmonter ce problème de manière spectaculaire et d'atteindre des performances comparables à celles obtenues avec le sol Bourran pour ce qui est de la justesse et de la précision. Tout comme le sol Bourran, la réduction de la bande spectrale n'a pas d'effet significatif. Quant à l'OSC, elle améliore la précision mais dégrade la justesse. Ceci est dû au fait que le lot d'étalonnage de la kaolinite est trop peu fourni (7 spectres, 1 par concentration), pour que la régression acquière une capacité de généralisation suffisante. Enfin, la limite de détection est beaucoup plus haute dans le cas de la kaolinite que dans le cas du sol Bourran car le lot de test comprend seulement 3 concentrations différentes (10 spectres par concentration). L'ajustement des concentrations prédites pour le lot de test, à partir duquel est calculée la limite de détection — cf. § 4.3.3 —, est donc entaché d'une incertitude importante.

En conclusion, nous avons démontré la validité de l'approche développée ici, basée sur un changement de variable de la concentration, pour améliorer les performances de la régression PLS. Il est important de souligner que la méthodologie que nous avons choisie ne fait pas intervenir de connaissances supplémentaires des échantillons par rapport à une simple régression PLS, puisque l'ajustement préalable de la courbe d'étalonnage est phénoménologique, c'est-à-dire issu de l'observation des données. Nous avons simplement rajouté un prétraitement aux données expérimentales.

4.3.5 Analyse quantitative par réseaux de neurones

Pour résoudre le problème de la non linéarité entre les spectres et la concentration, une autre approche consiste à employer un traitement des données à même de tenir compte de cette non linéarité. Les réseaux de neurones, de par leur capacité

Paramètre optimisé	ERP %	RSD %	LD (ppm)
Nombre de neurones cachés (4)	8.5	7.8	30
Vitesse d'apprentissage η (0.8)	6.4	6.9	19
Paramètre de mémoire μ (0.08)	6.0	6.3	13
Nombre d'itérations (50000)	5.4	5.9	12

TABLEAU 4.12 – Optimisation séquentielle de l'étalonnage du réseau de neurones, pour une fenêtre spectrale de 4 nm. Entre parenthèses sont indiquées les valeurs des paramètres retenues après optimisation.

à apprendre et à modéliser n'importe quelle relation entre les variables d'entrée et de sortie, sont une réponse possible que certains auteurs ont mise en œuvre avec succès en spectroscopie analytique quantitative [68] [69] [70] [71] [72] [73]. Dans ce paragraphe nous utilisons un réseau à trois couches tel que celui que nous avons décrit au § 4.2.3 pour mesurer la concentration en chrome dans le sol Bourran. Les spectres sont les mêmes que pour la régression PLS, de sorte qu'une comparaison directe des deux techniques soit possible. Les lots d'étalonnage et de validation sont ceux du Tableau 4.3. Aucune sélection préliminaire des spectres n'est effectuée pour optimiser le lot d'étalonnage, comme nous l'avons fait précédemment par ACP : nous prenons simplement les 5 premiers spectres par concentration sur les 10 dont nous disposons, les 5 derniers constituent les spectres de validation.

Optimisation de l'étalonnage La procédure que nous avons choisie pour calibrer notre réseau de neurones consiste à optimiser séquentiellement les différents paramètres du réseau, dans un ordre défini : d'abord le nombre de neurones dans la couche cachée, puis la vitesse d'apprentissage (paramètre η de l'Éq. 4.7, 0.15 par défaut), puis le paramètre de mémoire μ de l'Éq. 4.7 (0.075 par défaut), et enfin le nombre d'itérations (10000 par défaut). À chaque étape les paramètres déjà optimisés gardent leur valeur, les autres ayant leur valeur par défaut. Rappelons que l'optimisation de η et μ vise à ajuster la vitesse d'adaptation des poids afin de trouver le minimum de la fonction d'erreur à n dimensions — cf. § 4.2.3. Quant au nombre d'itérations, lorsqu'il est trop important on risque le surapprentissage — cf. § 4.2.3. L'ordre des optimisations choisi a été déterminé par la pratique. Nous avons en effet constaté que dans la majorité des cas, l'étalonnage du réseau de neurones convergeait correctement en suivant cette procédure. Le Tableau 4.12 en donne une illustration : on voit que la justesse, la précision, et la limite de détection décroissent continûment en suivant l'ordre que nous avons spécifié. Dans la suite tous les résultats que nous présentons sur les réseaux de neurones sont optimisés de cette façon.

Normalisation Nous avons mis en pratique cette méthode afin d'étudier d'abord l'influence de la normalisation des spectres sur les performances analytiques du réseau. Nous avons trouvé que la justesse et la précision de la prédiction des spectres de validation dépendait peu de la normalisation : l'ERP et le RSD ne varient pas de

plus de 2-3 % entre toutes les normalisations listées dans le Tableau 4.5. Cependant, comme précédemment c'est en normalisant par rapport à la raie du fer à 373.49 nm puis par rapport à l'aire du spectre que nous avons obtenu les meilleurs résultats, nous avons donc gardé cette normalisation.

Bande spectrale Comme pour la régression PLS nous avons testé l'effet de la largeur des spectres dans les quatre cas que nous avons étudiés : spectres entiers (40 nm), fenêtres de 10 et de 4 nm centrées à 360 nm, concaténation des trois raies d'émission du chrome à 357.87, 359.35 et 360.53 nm. Le Tableau 4.13 montre que l'optimum est atteint pour une fenêtre spectrale de 4 nm de large. Il est particulièrement intéressant que les performances du réseau soient meilleures dans ce cas que lorsque l'on concatène les raies du chrome : ceci signifie que le réseau a besoin d'une certaine *proportion* de longueurs d'onde non corrélées à l'analyte pour un fonctionnement optimal. À l'inverse, si cette proportion devient trop importante (cas des spectres entiers par exemple), les résultats analytiques sont également sensiblement dégradés.

Fenêtre spectrale	ERP %	RSD %	LD (ppm)
Spectres entiers - 40 nm (4)	14.1	21.0	41
10 nm (3)	6.4	6.7	15
4 nm (4)	5.4	5.9	12
3 raies concaténées (2)	5.8	8.5	35

TABLEAU 4.13 – Influence de la largeur spectrale sur les performances du réseau de neurones. Dans les trois premiers cas la fenêtre est centrée à 360 nm. Entre parenthèses : nombre de neurones cachés.

Lissage/Dérivation Enfin, nous avons également testé l'influence du lissage et de la dérivation des spectres pour une fenêtre spectrale de 4 nm de large. Le Tableau 4.14 montre que le lissage n'améliore pas les résultats, pour la même raison qu'avec la régression PLS — nos données sont peu bruitées. La dérivation entraîne une justesse et une précision légèrement meilleures, mais une limite de détection légèrement plus haute que les spectres normalisés. Cependant la différence relativement faible que nous relevons est peut-être spécifique à nos données, et ne nous permet pas de tirer de conclusion générale sur l'effet de la dérivation.

Spectres	ERP %	RSD %	LD (ppm)
Normalisés	5.4	5.9	12
Normalisés - lissés	6.5	6.8	12
Normalisés - lissés - dérivés	4.5	5.1	16

TABLEAU 4.14 – Influence du lissage et de la dérivation des spectres sur les performances du réseau de neurones, pour une fenêtre spectrale de 4 nm.

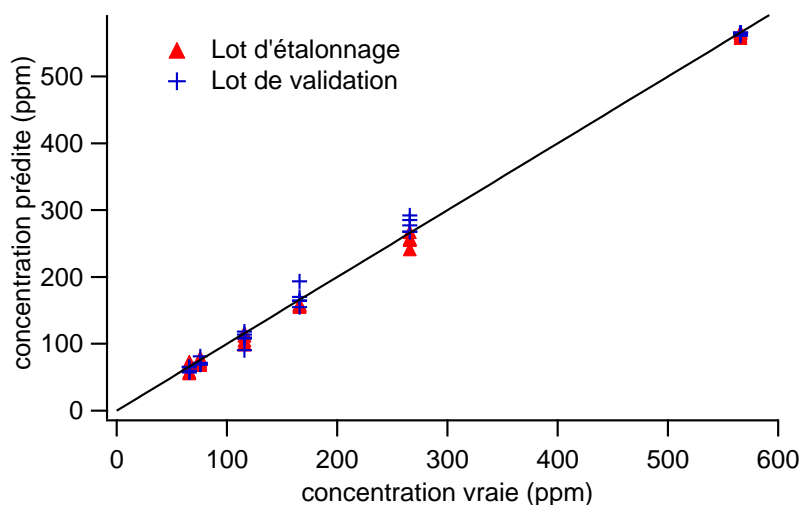


FIG. 4.16 – Prédiction de la concentration en chrome dans le sol Bourran par réseau de neurones.

Comparaison avec la régression PLS La Fig. 4.16 montre le résultat de la prédiction de la concentration en chrome dans le sol Bourran par le réseau de neurones, dans le cas d'une fenêtre de 4 nm, sans lissage ni dérivation des spectres, et le Tableau 4.15 récapitule les performances analytiques des différents traitements des spectres que nous avons explorés. Nous pouvons faire plusieurs remarques :

- Il est clair que les réseaux de neurones fournissent les meilleures prédictions de la concentration, que ce soit en termes de justesse, de précision ou de limite de détection.
- L'ERP, la RSD et la limite de détection sont environ deux fois plus basses qu'avec la courbe d'étalonnage. Ceci confirme l'intérêt d'un traitement des spectres multivarié plutôt qu'univarié.
- Par rapport à la régression PLS, le tracé des concentrations prédites en fonction des concentrations vraies est nettement plus linéaire avec le réseau de neurones — cf. Fig. 4.14 — et les prédictions sont beaucoup moins dispersées, y compris par rapport à la régression PLS linéarisée — Fig. 4.15.
- Il faut également souligner que les performances de la régression PLS dépendent beaucoup de la qualité du lot d'étalonnage et peuvent être sensiblement dégradées si un ou plusieurs spectres aberrants y sont présents ; c'est ce qui avait motivé la sélection des spectres d'étalonnage par ACP. Nous constatons que le réseau de neurones est peu sensible à ces échantillons puisque les spectres traités sont les mêmes que pour la régression PLS, mais aucune sélection n'a été effectuée pour composer le lot d'étalonnage. Nous avons vérifié *a posteriori* que le lot d'étalonnage du réseau comprenait 6 spectres (sur 30, soit 20 %) que nous avons identifiés comme aberrants. En dépit de cela les performances obtenues sont remarquablement meilleures qu'avec la régression PLS.

Technique utilisée	ERP (%)	RSD (%)	LD (ppm)
Courbe d'étalonnage	10,3	12,4	33
PLS	23,1	15,2	53
CdV - PLS	12,5	11,5	22
Réseau de neurones	5,4	5,9	12

TABLEAU 4.15 – Comparaison des performances de la courbe d'étalonnage, de la régression PLS avec et sans changement de variable (CdV) et des réseaux de neurones pour la mesure quantitative du chrome (66-266 ppm) dans le sol Bourran.

En résumé, pour mesurer la teneur en chrome dans un sol donné le réseau de neurones nous permet :

- d'améliorer nettement les performances analytiques par rapport à la méthode de référence — la courbe d'étalonnage.
- par rapport à la régression PLS, de modéliser la non linéarité entre les spectres et la concentration liée à l'auto-absorption, et ainsi de travailler avec des raies d'émission intenses sur un large domaine de concentrations.

4.3.6 Prédiction d'un même élément dans deux matrices différentes

Un des avantages des traitements multivariés des spectres est qu'ils permettent de compenser certains effets de matrice [41]. Green et al. [61], que nous avons cités au § 4.2.4, ont par exemple montré que la LIBS associée à la chimiométrie pouvait donner des résultats quantitatifs satisfaisants sur plusieurs matrices légèrement différentes. Dans notre cas, le sol Bourran et la kaolinite ont des compositions très inégales, puisque par exemple cette dernière est un alumino-silicate pratiquement pur alors que le sol Bourran ne contient que 0.27 % d'aluminium — cf. Tableau 4.1. Il est néanmoins tentant de tester la capacité des deux techniques que nous avons employées, la régression PLS et le réseau de neurones, à prédire la concentration en chrome dans les deux sols *à partir d'un unique modèle*. Nous avons donc rassemblé les lots d'étalonnage et de validation des deux sols — cf. Tableau 4.3 —, soit 37 spectres d'étalonnage (30 de Bourran, 7 de kaolinite) et 60 de validation (30 de Bourran, 30 de kaolinite), et appliqué les procédures d'optimisation de l'étalonnage que nous avons développées dans le cas d'une seule matrice. Les spectres sont normalisés par rapport au Bremsstrahlung, seule normalisation parmi celles que nous avons testées dans le Tableau 4.5 qui ne dépend pas de la matrice. En ce qui concerne la bande spectrale, nous nous sommes placés dans le cas le plus favorable que nous avons déterminé précédemment, nous avons donc travaillé sur les spectres de 10 nm de large centrés à 360 nm pour la régression PLS, et sur la fenêtre de 4 nm pour le réseau de neurones.

Régression PLS

Bien que nous ayons montré les limites de la régression PLS aux hautes concentrations, notre objectif reste d'effectuer des mesures quantitatives sur une gamme de concentrations la plus large possible. En outre, la méthode du changement de variable développée au § 4.3.4 est inapplicable ici puisqu'elle repose sur l'ajustement de la courbe d'étalonnage et que cette dernière dépend de la matrice. Nous avons donc d'abord mis en œuvre une régression PLS simple à partir du lot de spectres d'étalonnage complet. Nous avons obtenu dans ce cas des résultats inexploitablement puisque le modèle prédisait des « concentrations » négatives aux basses concentrations — kaolinite à 10 ppm de chrome — ainsi que pour le sol Bourran à 76 ppm de chrome — un échantillon qui nous avait déjà posé des problèmes au § 4.3.4. Nous avons donc supprimé cet échantillon ainsi que ceux de kaolinite à 0 et 10 ppm. De surcroît nous avons procédé à une Analyse en Composantes Principales afin d'éliminer les spectres aberrants. Nous en avons trouvé deux pour la kaolinite à 100 ppm et quatre pour le sol Bourran, deux à 66 ppm et deux à 116 ppm. Nous avons finalement effectué la régression PLS sur un lot d'étalonnage de 30 spectres, et un lot de validation de 39 spectres, pour une concentration en chrome variant de 50 à 566 ppm.

La première ligne du Tableau 4.16 présente les résultats obtenus avec une régression sur 6 composantes, sans OSC puisque cette correction n'améliorait pas les performances. L'ERP et la RSD globales y sont indiquées, et la valeur de ces deux grandeurs est donnée pour chaque matrice. L'ERP globale est donc la moyenne des ERP des deux sols, avec une pondération correspondant au nombre de spectres de l'un et de l'autre dans le lot de validation — et similairement pour la RSD. On constate que les performances sont relativement satisfaisantes, avec une justesse globale de 26.4 % et une précision globale de 18.4 %. Notons que les valeurs obtenues pour le sol Bourran seul sont relativement proches de celles que nous avons eues précédemment — cf. Tableau 4.6 —, ce qui peut s'expliquer par le fait que les spectres du sol Bourran sont largement majoritaires dans le jeu d'étalonnage, donc le modèle calculé doit être assez proche de celui que nous avons sans kaolinite. Pour la même raison, l'ERP obtenue avec la kaolinite est haute, mais la RSD garde une valeur tout à fait acceptable, proche de 10 %. Notons que dans un cas réel de mesure de la concentration en chrome d'un échantillon inconnu, cette inhomogénéité implique que ce sont les valeurs de la justesse et de la précision les plus hautes qu'il faut retenir pour caractériser les performances prédictives du modèle. Finalement, au prix d'une optimisation contraignante du lot de spectres initial, la détermination de la concentration en chrome dans deux sols différents avec une unique régression PLS conduit à des résultats plutôt semi-quantitatifs que réellement quantitatifs.

			REP %	RSD %
Régression PLS	Élimination des spectres aberrants, 50-566 ppm	TOTAL	26.4	18.4
		<i>Bourran</i>	19.5	21.8
		<i>Kaolinite</i>	34.5	9.9
Réseau de neurones	50-566 ppm	TOTAL	10.5	7.0
		<i>Bourran</i>	12.0	6.9
		<i>Kaolinite</i>	8.8	7.2
	Tous les spectres, 0-566 ppm	TOTAL	9.9	9.8
		<i>Bourran</i>	8.5	7.1
	<i>Kaolinite</i>	11.3	15.2	

TABLEAU 4.16 – Prédiction de la concentration en chrome dans deux matrices à partir d'un unique modèle chimiométrique, par régression PLS et par réseau de neurones.

Réseau de neurones

Nous avons traité les mêmes spectres par réseau de neurones, d'abord dans les mêmes conditions que pour la régression PLS — c'est-à-dire à partir du lot de spectres optimisé par ACP —, ensuite en prenant tous les spectres sans aucune sélection puis élimination des spectres aberrants. Dans le premier cas le réseau comporte 3 neurones dans la couche intermédiaire, il est calibré en 25000 itérations avec $\eta = 0.2$ et $\mu = 0.8$. Dans le deuxième cas le réseau comporte 7 neurones dans la couche intermédiaire, il est calibré en 20000 itérations avec $\eta = 0.5$ et $\mu = 0.01$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.16 et le Tableau 4.17 montre les concentrations du lot de validation prédites par le réseau de neurones lorsque tous les spectres sont pris en compte.

Dans les mêmes conditions de traitement que pour la régression PLS, le réseau de neurones fournit des résultats plus de deux fois meilleurs que la régression PLS, que ce soit en termes de justesse ou de précision. De plus, il est remarquable qu'en dépit du déséquilibre du lot de spectres d'étalonnage les performances sont beaucoup plus homogènes entre le sol Bourran et la kaolinite. Par ailleurs, quand tous les spectres sont pris en compte, la justesse et la précision globales sont semblables à celles que nous avons en sélectionnant les spectres d'étalonnage, proches de 10 %. Dans le détail, seule la RSD de la kaolinite est sensiblement altérée, tout en restant acceptable. Le réseau de neurones est donc relativement peu affecté par la présence de spectres aberrants, et il est également capable de prédire correctement les plus basses concentrations. L'examen du Tableau 4.17 le confirme puisque les échantillons à 10 ppm sont prédits avec une justesse inférieure à 10 % pour la plupart d'entre eux et une RSD également inférieure à 10 %. La RSD des échantillons à 100 ppm est élevée en raison de la présence des 2 spectres aberrants K12 et K16 que nous avons identifiés avant la régression PLS. En ce qui concerne le sol Bourran, comme on pouvait s'y attendre l'échantillon à 76 ppm a une RSD haute, mais une justesse inférieure à 10 % pour 3 spectres sur 5. En revanche la raison pour laquelle la RSD de l'échantillon à 166 ppm est si élevée reste indéterminée. Pour tous les autres échantillons, la prédiction est extrêmement satisfaisante compte tenu du fait que

Bour.	[Cr] _v	[Cr] _p	ERP %	RSD %	Kao.	[Cr] _v	[Cr] _p	ERP %	RSD %
B1	66	62.75	4.56	0.46	K1	10	10.87	8.71	9.81
B2		63.13	3.99		K2		10.14	1.39	
B3		63.32	3.69		K3		9.37	6.26	
B4		67.51	2.68		K4		10.02	0.19	
B5		66.36	0.93		K5		9.23	7.66	
B6	76	91.29	20.52	18.75	K6	100	9.58	4.17	32.77
B7		68.26	9.89		K7		7.38	26.17	
B8		74.18	2.08		K8		9.74	2.57	
B9		74.86	1.17		K9		10.01	0.13	
B10		84.21	11.17		K10		8.87	11.32	
B11	116	123.91	7.05	5.01	K11	500	86.58	13.42	3.00
B12		94.18	18.64		K12		36.95	63.05	
B13		124.17	7.27		K13		97.30	2.70	
B14		117.08	1.15		K14		130.77	30.77	
B15		123.89	7.03		K15		114.19	14.19	
B16	166	171.50	3.47	20.50	K16	500	46.73	53.27	3.00
B17		184.62	11.39		K17		93.73	6.27	
B18		180.63	8.98		K18		117.39	17.39	
B19		209.47	26.38		K19		120.88	20.88	
B20		177.95	7.36		K20		99.36	0.64	
B21	266	316.64	19.15	3.30	K21	500	484.64	3.07	3.00
B22		295.62	11.24		K22		474.63	5.07	
B23		295.06	11.03		K23		476.70	4.66	
B24		312.07	17.43		K24		490.68	1.86	
B25		327.66	23.30		K25		471.44	5.71	
B26	566	560.77	0.88	3.76	K26	500	486.26	2.75	3.00
B27		512.33	9.44		K27		439.56	12.09	
B28		552.14	2.41		K28		478.10	4.38	
B29		563.73	0.36		K29		472.90	5.42	
B30		559.27	1.15		K30		484.62	3.08	

TABLEAU 4.17 – Concentrations en chrome dans le sol Bourran et dans la kaolinite prédites par le réseau de neurones calibré simultanément sur les deux matrices. [Cr]_v : concentration vraie (ppm). [Cr]_p : concentration prédite (ppm).

nous travaillons sur deux matrices simultanément. Finalement, un unique réseau de neurones permet de déterminer la concentration en chrome dans deux sols différents avec une bonne justesse et une bonne précision, et ce sur une large gamme de concentrations.

4.3.7 Optimisation du réseau de neurones

À propos de la réduction des données

De manière générale, les techniques de chimométrie non linéaires telles que les réseaux de neurones peuvent susciter une certaine méfiance dans la mesure où le nombre de paramètres ajustables — pour nous les poids du réseau — peut être très

élevé par rapport au nombre d'échantillons. Ceci entraîne un risque de surapprentissage que nous avons évoqué au § 4.2.3, en d'autres termes le modèle défini par ces paramètres « colle » de trop près aux spectres d'étalonnage pour avoir une bonne capacité de généralisation. Les résultats que nous avons obtenus précédemment — avec des réseaux de neurones comportant un grand nombre de poids — concernaient toujours le lot *de validation*, c'est-à-dire un ensemble de spectres n'ayant pas servi à calculer le modèle. Nous pouvons donc penser que s'il y a surapprentissage, il n'a pas un effet dévastateur sur les performances du réseau, puisque dans le cas contraire les prédictions des spectres de validation seraient extrêmement dispersées. Nous avons néanmoins souhaité étudier comment évoluent les résultats lorsque l'on s'attache à réduire la dimensionalité du réseau de neurones. Pour cela la seule façon de procéder est de *réduire le nombre de variables* en entrée du réseau. Outre la limitation du surapprentissage, cette opération a d'autres effets positifs car¹⁶ :

- les variables non significatives peuvent rajouter du bruit au modèle et en dégrader la précision,
- elles peuvent également écranter les relations entre des variables ayant plus de poids dans le modèle,
- la corrélation entre les variables peut pénaliser la capacité prédictive du modèle.

Deux solutions existent pour réduire le nombre d'entrées du réseau de neurones :

- *Sélectionner* les variables les plus influentes pour la prédiction : lors de la phase d'étalonnage, étant donné un lot de spectres de concentrations connues, plusieurs approches permettent d'éliminer les variables non porteuses d'information corrélées à la concentration. Citons les algorithmes génétiques [74] [75], les variantes de la régression PLS [76], la méthode du recuit simulé (*simulated annealing*) [77], les critères basés sur l'information mutuelle [78] et d'autres approches plus spécifiques [79] [80].
- *Compresser* les données : une méthode largement utilisée pour cela consiste à effectuer une ACP préalable, à ne retenir que les premières composantes principales contenant la plupart de l'information contenue dans les spectres, et à injecter les scores obtenus dans le réseau de neurones [70] [81] [72] [82]. On peut de la sorte réduire considérablement — de plusieurs ordres de grandeur — le nombre d'entrées du réseau, tout en étant assuré qu'elles soient non corrélées puisque les scores d'une ACP sont orthogonaux. Les scores d'une régression PLS peuvent également être utilisés, ou bien d'autres techniques de réduction des données telles que l'Analyse en Composantes Indépendantes (ICA) [83] ou la Projection en Coordonnées Polaires [84].

La compression des données est plus puissante que la sélection des variables puisqu'elle permet d'éliminer l'information non significative de manière globale, en particulier le bruit. Cependant, dans le cas où une non linéarité est présente dans les données, il faut être assuré que la compression ne supprime pas l'information sur la non linéarité. D'autre part, le grand avantage de la sélection des variables préalable

¹⁶Notons que ceci est également vrai pour les modèles linéaires comme la régression PLS.

Bande spectrale	Nb. d'entrées	ERP %	RSD %	LD (ppm)
40 nm - spectres entiers (6)	1024	5,4	6,8	28
20 nm (6)	495	5,2	6,8	55
10 nm (3)	248	5,5	7,4	29
4 nm (2)	100	5,3	6,6	28
Raie du Cr à 359,35 nm (2)	25	7,9	7,7	28
3 raies du Cr concaténées (2)	38	9,7	7,7	52

TABLEAU 4.18 – Influence de la largeur de la bande spectrale sur les performances du réseau de neurones pour la détermination de la teneur en chrome dans la kaolinite. Entre parenthèses : nombre de neurones dans la couche cachée.

est que le modèle utilisé ensuite — quel qu'il soit — est plus facilement interprétable physiquement. Dans ce qui suit, nous illustrons la réduction du nombre de variables dans un cas simple ainsi que la sélection des variables pour prédire la concentration en chrome dans nos échantillons de kaolinite avec un réseau de neurones.

Réduction de la bande spectrale

Afin de réduire la dimensionalité du réseau de neurones, nous avons d'abord songé à réduire la bande spectrale. Dans le cas du sol Bourran nous avons conclu qu'une fenêtre de 4 nm était optimale. Nous avons fait une étude similaire dans le cas de la kaolinite. Les spectres sont normalisés par rapport à la raie du fer à 373.49 nm. Le Tableau 4.18 présente les résultats. On constate que lorsque l'on divise la bande spectrale d'observation par 10 (40 nm \rightarrow 4 nm), les performances analytiques du réseau ne varient pas de manière significative. Seule la limite de détection obtenue pour des spectres de 20 nm s'écarte des autres valeurs, pour une raison non identifiée. Si nous n'avons rien amélioré, nous avons cependant réduit d'un ordre de grandeur le nombre d'entrées du réseau, ce qui va dans le bon sens. En revanche, travailler avec une ou trois raies du chrome dégrade sensiblement les résultats (2 dernières lignes du tableau). Les performances obtenues sont d'ailleurs encore moins bonnes avec trois raies plutôt qu'une seule, probablement car la raie à 359.35 nm n'interfère pas avec une raie de la matrice alors que les deux raies latérales à 357.87 et 360.53 nm interfèrent avec des raies d'éléments différents : le fer à 358.12 et 360.89 nm, le manganèse à 360.85 nm. Les variations respectives des raies du chrome qui interfèrent peuvent donc être partiellement décorrélées, et le modèle prédictif est moins précis.

Ceci confirme que pour un fonctionnement optimal, le réseau de neurones a besoin d'information qui *ne soit pas* corrélée au chrome, car n'utiliser que des raies du chrome en entrée donne de moins bons résultats que lorsque l'on travaille sur des fenêtres spectrales. Ceci signifie que le réseau effectue sa propre normalisation des données à partir de régions du spectre associées à la matrice. La relation entre les intensités spectrales et la concentration en chrome est non linéaire, et le réseau

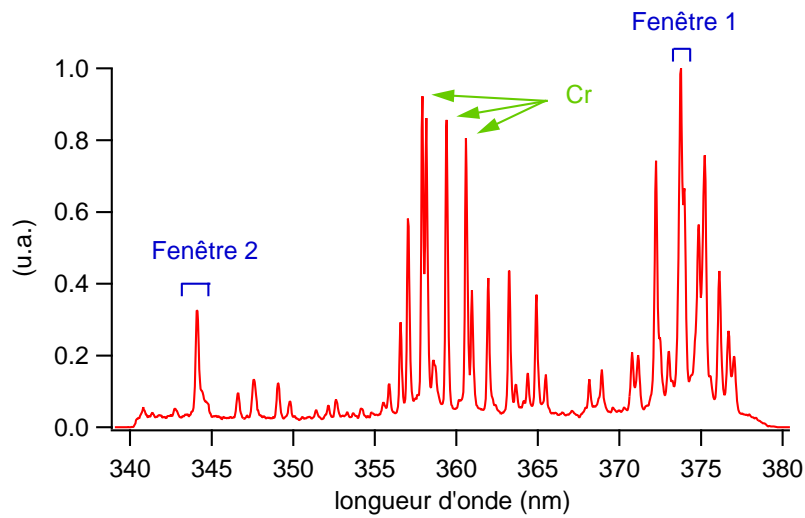


FIG. 4.17 – Spectre de kaolinite dopée à 500 ppm de chrome. Les raies du chrome sont indiquées, ainsi que la position des Fenêtres 1 et 2 utilisées dans le Tableau 4.19 (voir explications dans le texte).

de neurones requiert de l'information spécifique à la matrice pour pouvoir modéliser cette non linéarité.

Suivant cette idée, une solution simple permettant de réduire encore le nombre d'entrées du réseau tout en gardant de l'information corrélée à la matrice consiste à concaténer les trois raies du chrome et une (ou deux) fenêtre(s) spectrale(s) contenant des raies de la matrice. Nous avons choisi une fenêtre de 0.9 nm de large autour des raies du fer à 373.49 et 373.71 nm (Fenêtre 1), ces raies n'étant pas séparées par le spectromètre, et une fenêtre de 1.6 nm de large centrée à 344 nm (Fenêtre 2), incluant les raies du fer à 344.06, 344.10 et 344.39 nm — non résolues non plus par le spectromètre. Les Fenêtres 1 et 2 sont représentées sur la Fig. 4.17. Le Tableau 4.19 présente les résultats. Nous constatons l'effet bénéfique d'associer de l'information relative à la matrice à l'information corrélée au chrome. La première ligne du Tableau 4.19, à comparer avec la dernière du Tableau 4.18, montre clairement l'amélioration des performances. D'autre part, rajouter la Fenêtre 2 à la Fenêtre 1 n'induit pas de réduction des 4 paramètres. De même, lorsque l'on considère une seule raie du chrome, les résultats obtenus avec ou sans la Fenêtre 1 sont peu différents. Ceci signifie que la raie du chrome à 359.35 nm après normalisation des spectres est suffisamment reproductible, et qu'elle ne bénéficie pas d'une normalisation supplémentaire à l'intérieur du réseau de neurones.

Enfin, nous avons remplacé en entrée du réseau les intensités spectrales par les aires des raies, ou dans le cas des Fenêtres 1 et 2, par l'aire intégrée sous le spectre. En effet, c'est bien l'aire de la raie qui est la grandeur physique d'intérêt lorsque l'on trace une courbe d'étalonnage, ou bien lorsque l'on utilise un détecteur ponctuel. Il est donc intéressant d'étudier les performances du réseau de neurones dans ce cas-là. Par ailleurs, si l'on considère que l'aire d'une raie véhicule autant d'information que

Entrées du réseau	Nb. d'entrées	ERP %	RSD %	LD (ppm)
3 raies du Cr + F1 (2)	60	5,7	6,2	27
3 raies du Cr + F1 + F2 (2)	102	5,1	6,4	28
Raie du Cr à 359,35 nm + F1 (2)	48	7,4	8,0	19
Aires des 3 raies du Cr + aire de F1 (19)	4	4,2	5,1	13
Aire de la raie à 359,35 nm + aire de F1 (11)	2	5,9	7,2	19

TABLEAU 4.19 – Adjonction d'information spécifique à la matrice en entrée du réseau de neurones pour la détermination de la teneur en chrome dans la kaolinite. F1 : Fenêtre 1. F2 : Fenêtre 2. Entre parenthèses : nombre de neurones dans la couche cachée.

son spectre, alors nous allons de nouveau dans le sens d'une réduction du nombre d'entrées du réseau puisque nous passons d'un spectre d'une dizaine de points à une unique valeur. Les résultats sont présentés dans la partie inférieure du Tableau 4.19. Nous constatons que les performances analytiques sont améliorées lorsque l'on passe des spectres aux aires, en particulier lorsque l'on utilise le triplet de raies du chrome plutôt que la seule raie à 359.35 nm. La justesse moyenne obtenue pour les spectres d'étalonnage est de 4.2 % et la précision moyenne de 5.1 %, pour une limite de détection de 13 ppm.

Finalement, nous sommes passés de 1024 entrées (et 2 neurones cachés) à 4 (et 19 neurones cachés), soit un nombre de poids du réseau divisé par plus de 20 sans que les performances en soient affectées — elles ont été au contraire améliorées. Signalons enfin que le nombre d'opérations nécessaires à l'étalonnage et à la prédiction est diminué d'autant, ce qui représente un gain non négligeable en temps de calcul.

Sélection des variables

En gardant à l'esprit notre objectif de réduction de la dimensionalité du réseau de neurones, nous avons développé une approche permettant de sélectionner les longueurs d'onde les plus prédictives du spectre à partir du vecteur de coefficients d'une régression PLS préalable. La méthode est la suivante :

1. On effectue une régression PLS.
2. On extrait le vecteur de coefficients obtenu, c'est-à-dire le vecteur k qui permet de calculer la concentration c par produit scalaire avec le spectre S : $c = k \cdot S + m$ — cf. Éq. 4.4.
3. On sélectionne les n premières longueurs d'onde correspondant aux coefficients de régression les plus élevés en valeur absolue. Ces longueurs d'onde correspondent aux variables ayant le plus de poids dans la prédiction de la concentration.
4. On utilise ensuite un réseau de neurones classique pour traiter les nouveaux « spectres » de n longueurs d'onde.

Nous avons appliqué cette procédure au lot de spectres du sol Bourran que nous avons étudié aux § 4.3.4 et 4.3.5, normalisés par rapport au fer puis par rapport à l'aire du spectre. La Fig. 4.18 montre les vecteurs de coefficients obtenus lorsque l'on fait varier le nombre de composantes A de la régression PLS, sachant que la validation croisée nous donne un nombre optimal de composantes égal à 4. Nous voyons sur la Fig. 4.18 que pour un A trop faible ($A = 2$), le vecteur de coefficients ressemble étrangement aux spectres expérimentaux eux-mêmes : chaque raie d'émission y est qualitativement présente, mais pondérée différemment par rapport aux spectres. Ceci signifie que la régression PLS prend en compte les contributions de toutes les longueurs d'onde pour calculer la concentration, c'est-à-dire qu'elle a du mal à extraire l'information pertinente des spectres en affectant des poids élevés aux longueurs d'onde les plus prédictives. Ainsi, si l'on considère les 10 plus forts coefficients indiqués sur la Fig. 4.18, nous retrouvons logiquement les trois raies du chrome à 357.87, 359.35 et 360.53 nm, avec en plus la raie du fer à 358.12 nm représentée par deux variables sur 10. Cette raie est certes importante dans les spectres expérimentaux, et elle interfère largement avec la première raie du chrome, mais elle ne devrait pas avoir un tel poids dans la prédiction de la concentration. Ce phénomène est amplifié si l'on considère 20 variables au lieu de 10 : nous voyons alors que l'on sélectionne dans le vecteur de coefficients deux raies du fer supplémentaires pour prédire la concentration en chrome. Avec seulement 2 composantes, la PLS ne parvient donc pas à modéliser correctement la relation entre les spectres et la concentration.

Lorsque le nombre de composantes est égal à 3 ou 4, la prédominance de la contribution du chrome dans le vecteur de coefficients est évidente. Les trois raies correspondantes ont des coefficients plus de deux fois plus élevés que dans le cas précédent, alors que dans le reste du spectre les coefficients sont du même ordre de grandeur. D'autre part, les 10 variables les plus prédictives correspondent uniquement aux raies du chrome. Lorsque l'on en sélectionne 20, une seule d'entre elles est associée à un autre élément. Nous sommes donc dans le cas où la régression PLS détermine les régions du spectre les plus pertinentes pour prédire la concentration. Avec 5 composantes, nous observons un cas typique de surapprentissage. On remarque essentiellement une augmentation du bruit dans le vecteur de coefficients, qui illustre le fait que la régression PLS ajuste trop bien les spectres d'étalonnage, c'est-à-dire qu'elle tient compte non seulement des raies d'émission mais également du bruit des spectres d'étalonnage pour en calculer la concentration. Ceci pénalise sa capacité de prédiction puisque le bruit n'est pas significatif ni reproductible. Notons aussi la réapparition de pics liés à d'autres éléments que le chrome, avec une amplitude importante en valeur absolue. La sélection des 20 variables les plus prédictives confirme ce phénomène puisque dans les 10 variables supplémentaires, 4 correspondent à de tels pics.

Le Tableau 4.20 récapitule les performances obtenues avec le réseau de neurones après sélection de 10 longueurs d'onde. Le réseau a été optimisé ici à la fois pour obtenir les meilleures valeurs de justesse, de précision et de limite de détection, mais

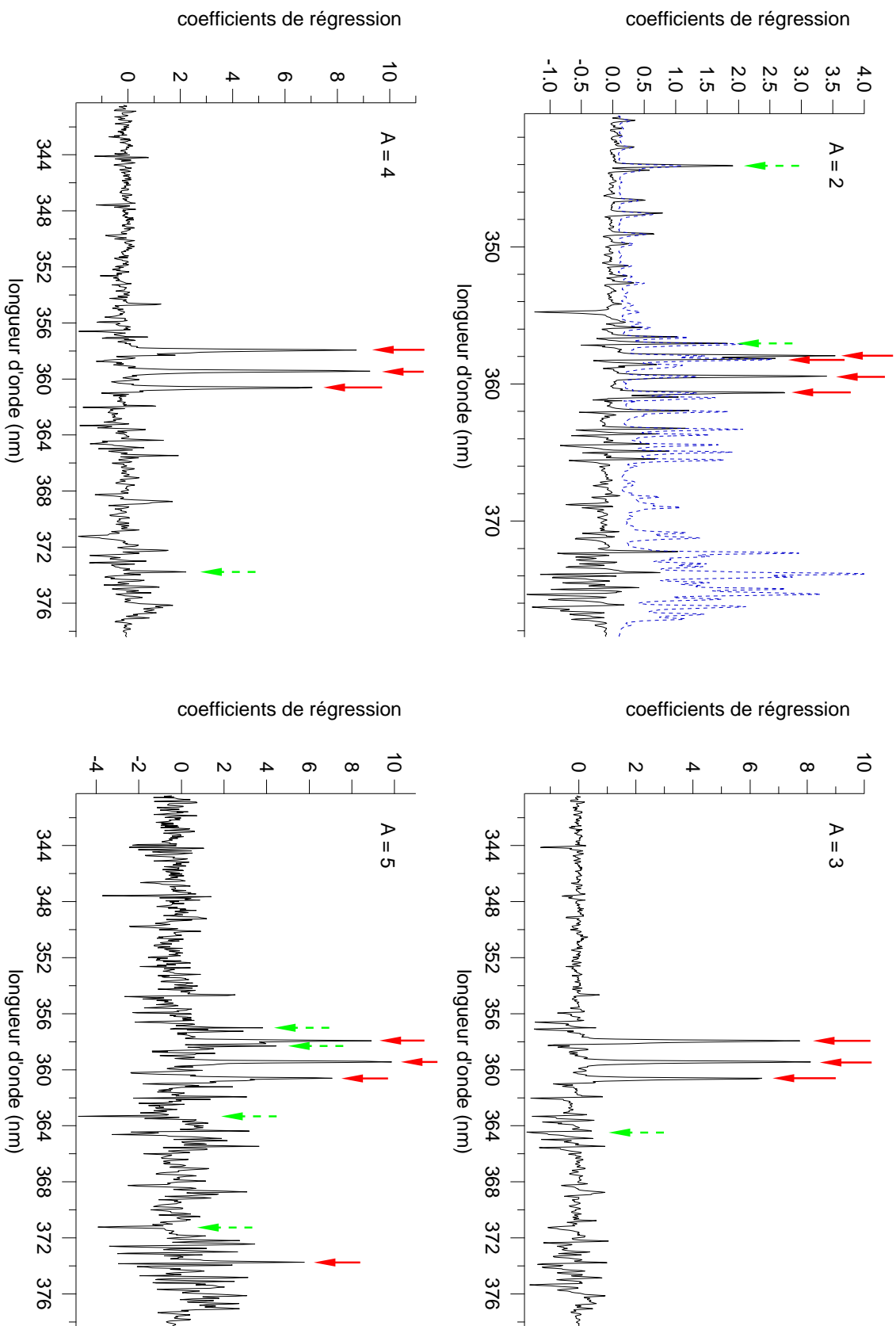


FIG. 4.18 – Vecteurs de coefficients de la régression PLS pour différents nombres de composantes A . Les flèches en traits pleins indiquent la localisation des 10 variables les plus prédictives. L'ensemble des flèches indique la localisation des 20 variables les plus prédictives. La courbe en pointillés pour $A = 2$ représente un spectre expérimental brut.

A	N_{inter}	ERC (%)	ERP (%)	RSD (%)	LD (ppm)
2	2	6,2	6,0	7,0	14
3	2	6,7	6,7	9,1	29
4	2	7,0	7,1	9,8	33
5	3	11,7	11,8	8,8	28

TABLEAU 4.20 – Sélection de 10 variables en entrée du réseau de neurones à partir du vecteur de coefficients d’une régression PLS sur A composantes. Le nombre de neurones dans la couche intermédiaire est reporté dans la deuxième colonne.

aussi de façon à minimiser l’écart entre l’ERC et l’ERP, ce qui revient à minimiser le surapprentissage. On voit dans le tableau que cet objectif a été atteint puisque dans tous les cas, les justesses moyennes obtenues dans la prédiction des spectres d’étalonnage et de validation sont quasiment égales. Par ailleurs on constate que la justesse se dégrade lorsque le nombre de composantes de la régression PLS croît, mais la précision et la limite de détection ne suivent pas la même évolution. Il est intéressant de noter que lorsque la régression PLS est optimale — pour $A = 3$ ou $A = 4$ —, les 10 premières variables correspondent logiquement aux seules raies du chrome, alors que pour $A = 2$ elles correspondent aux trois raies du chrome *et* à une raie du fer — à 358.12 nm. Or c’est pour $A = 2$ que nous obtenons les meilleures performances, c’est-à-dire lorsque l’on injecte dans le réseau de neurones de l’information corrélée à l’analyte *et* de l’information corrélée à la matrice : ce résultat est en pleine cohérence avec ce que nous avons montré au paragraphe précédent. Lorsque $A = 5$, nous sommes également dans un cas où l’on injecte dans le réseau des données du chrome et des données de la matrice — en l’occurrence la raie du fer à 373.49 nm —, cependant les performances sont moins bonnes que pour $A = 2$. La différence est peut-être due au fait que la raie du fer n’est pas la même dans les deux cas, et/ou que la proportion de longueurs d’onde du fer n’est pas la même non plus (2/10 pour $A = 2$, 1/10 pour $A = 5$). Ceci pourrait également expliquer que pour $A = 5$ l’introduction de variables moins significatives ou corrélées à d’autres variables dans le réseau de neurones oblige à rajouter un neurone dans la couche cachée pour en tenir compte dans la modélisation de la relation spectres-concentration.

Finalement, les résultats sont optimaux lorsque $A = 2$, et ils sont comparables à ceux que nous avons obtenus au § 4.3.5. Le réseau a désormais 10 variables d’entrée et 2 neurones dans la couche cachée, soit 22 poids dans le réseau pour un lot d’étalonnage de 30 spectres : nous avons donc conservé les bonnes performances prédictives du réseau, mais en diminuant encore sa taille. Ceci a pour effet de limiter le surapprentissage et donc d’améliorer sa capacité de généralisation. Qui plus est, l’étape de sélection des variables conduit à une interprétation plus simple du réseau de neurones puisque la signification physique des longueurs d’onde choisies est immédiate.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exploré les possibilités offertes par la chimiométrie pour le traitement des spectres LIBS en vue d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives d'échantillons de sols pollués. Après une revue des techniques élémentaires couramment employées en LIBS pour extraire l'information des données expérimentales, nous avons donné le principe de trois méthodes chimiométriques : l'Analyse en Composantes Principales (ACP), la régression PLS et les réseaux de neurones multicouches. Nous avons montré que ces méthodes permettaient d'identifier ou de classer efficacement des échantillons divers et, dans le cas de l'ACP, d'accéder à des informations qualitatives sur les échantillons sans introduire aucune connaissance préalable dans le modèle. Puis nous nous sommes penchés sur la détermination de la concentration en chrome dans deux sols. Nous avons mis en évidence les limites de la régression PLS lorsqu'une non linéarité existe entre les variables, liée en l'occurrence à l'auto-absorption des raies intenses dans le plasma. Nous avons apporté deux solutions à ce problème, à travers la linéarisation de la relation spectres-concentration par changement de variable, et également en mettant en œuvre un réseau de neurones capable de modéliser cette non linéarité. Les performances analytiques ont été améliorées dans les deux cas ; celles du réseau de neurones se sont révélées remarquablement bonnes y compris par rapport à celles de la courbe d'étalonnage. Par ailleurs nous avons montré que la prédiction de la concentration dans deux matrices différentes était possible à partir d'un unique modèle chimiométrique, et nous avons obtenu là encore des résultats très satisfaisants avec le réseau de neurones par rapport à la régression PLS. Enfin, nous nous sommes attachés à minimiser la taille du réseau de façon à limiter le surapprentissage et à améliorer ses capacités prédictives. Nous sommes parvenus à conserver voire améliorer les performances en réduisant la bande spectrale, en travaillant sur les aires des raies plutôt que sur les spectres, et en sélectionnant les variables à partir du vecteur de coefficients d'une régression PLS préalable.

Les réseaux de neurones paraissent être les mieux à même de répondre à notre problématique d'analyse des métaux lourds dans les sols, car ils constituent le seul traitement des spectres — parmi ceux que nous avons testés — permettant de travailler avec des raies d'émission intenses dont l'intérêt majeur est qu'elles sont utilisables sur toute la gamme de concentrations, du ppm jusqu'au pourcent, mais qui sont auto-absorbées. Au passage il est remarquable de constater que le réseau de neurones prédit mieux les concentrations que la courbe d'étalonnage dans ce cas. En présence d'auto-absorption, il est toujours possible d'ajuster la courbe d'étalonnage par une fonction non linéaire *définie par l'utilisateur* — par exemple issue d'une modélisation physique — afin de prédire les concentrations. Le réseau de neurones fait exactement la même chose mais de manière plus phénoménologique, et, étonnamment, peut-être plus physique puisque ses prédictions sont meilleures.

Dans l'hypothèse d'un système de mesure portable, pour un élément donné le fait de pouvoir travailler toujours sur les mêmes raies d'émission représente une simplification importante en termes de traitement des spectres mais aussi en termes de coût, puisque cela évite de multiplier les spectromètres afin d'avoir une bande spectrale suffisante pour pouvoir sélectionner les raies non auto-absorbées. D'autre part, les résultats que nous avons obtenus sur l'étalonnage d'un réseau de neurones unique pour deux matrices différentes sont très encourageants pour l'analyse des sols et demandent à être approfondis ; en particulier l'étude de la prédiction simultanée de la concentration dans des matrices plus nombreuses doit permettre de définir les limites des réseaux de neurones en termes d'effets de matrice.

Une question reste en suspens : celle de l'analyse multiélémentaire. Nous avons testé la capacité de la régression PLS et des réseaux de neurones à prédire à partir d'un unique modèle la concentration de deux éléments, le chrome et le plomb, dans nos échantillons. Malheureusement les sols ont été dopés à des concentrations croissantes en chrome et en plomb de sorte que les variations de l'un coïncidaient avec celles de l'autre. Autrement dit, les raies des deux éléments variaient toujours dans le même sens, donc la régression PLS ou le réseau de neurones trouvaient des corrélations entre le signal d'émission des deux éléments indistinctement et les concentrations. L'expérience demande donc à être refaite avec des échantillons dopés plus astucieusement, peut-être en utilisant un plan d'expérience. Quoi qu'il en soit, il est toujours possible de bâtir un modèle par élément, une solution dont on peut attendre qu'elle soit plus efficace qu'un modèle calibré pour plusieurs espèces simultanément, obligé de réaliser un meilleur compromis sur tous les éléments au détriment de la précision des mesures sur chacun d'entre eux.

Il faut souligner que les méthodes chimométriques que nous avons testées sont des méthodes supervisées, qui supposent donc de constituer une banque de spectres de sols pollués par différents éléments. Dans le cas de l'analyse des sols sur site à l'aide d'un système de mesure portable, on peut par exemple réaliser la mesure en deux étapes : d'abord en identifiant de manière automatique la matrice se rapprochant le plus de l'échantillon — par exemple à l'aide d'une ACP — puis en utilisant un réseau de neurones calibré pour cette matrice en laboratoire à partir de la banque de spectres. Il reste à déterminer expérimentalement le nombre d'étalonnages nécessaires afin d'atteindre une bonne précision analytique, et à évaluer cette précision, compte tenu du fait qu'il est impossible de réaliser un étalonnage pour chaque matrice que nous sommes susceptibles de rencontrer — ceci pose de nouveau la question de la capacité de généralisation du réseau de neurones et de ses limites.

Conclusion

Dans le cadre de l'action de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) sur le contrôle des sites et des sols pollués, l'objectif de ce travail de thèse était d'étudier la faisabilité d'un système de mesure sur site de la teneur en métaux lourds dans les sols, basé sur la spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). La LIBS est en effet une technique d'analyse multiélémentaire, rapide, compacte et ne nécessitant pratiquement pas de préparation de l'échantillon, caractéristiques qui en font un outil approprié pour l'analyse environnementale. Notre travail a donc consisté d'une part à définir les paramètres d'un instrument dédié à la mesure des métaux lourds dans les sols, d'autre part à étudier différentes méthodes de traitement des spectres pour l'analyse quantitative d'échantillons de sols.

Pour répondre au premier point, nous avons comparé de façon rigoureuse l'émission du plasma en régime nanoseconde et femtoseconde. Nous en avons déduit que pour une application analytique, le régime ultracourt ne présente pas d'avantages significatifs par rapport au régime nanoseconde : ce dernier produit un signal LIBS plus intense que le régime femtoseconde, mais le rapport signal sur fond est légèrement plus faible. Cependant la différence ne justifie pas l'emploi d'un laser femtoseconde, moins énergétique, plus encombrant et beaucoup moins robuste d'utilisation qu'un laser nanoseconde standard. Ceci répond à la question de la durée d'impulsion.

À propos des autres paramètres du laser, notre opinion est que l'influence de la longueur d'onde est relativement mineure *compte tenu de l'application qui nous intéresse*. Nous ne sommes pas en conditions de laboratoire pour lesquelles les plus petits effets susceptibles de perturber la mesure doivent être contrôlés. Nous sommes dans une situation dans laquelle la diversité des matrices analysées est la source dominante des variations, largement prépondérante face aux fluctuations associées au fractionnement par exemple — qui dépend de la longueur d'onde. Dans cette optique, le choix de la longueur d'onde du laser est essentiellement dicté par des considérations de coût et de robustesse du système. Avec un laser Nd :YAG par exemple, dont la longueur d'onde fondamentale vaut $1.064 \mu\text{m}$, l'adjonction d'étages convertisseurs de fréquence permettant de travailler dans le visible (532 nm) ou dans l'ultraviolet (355 nm) représente non seulement un surcoût important qui ne se justifie que si le gain sur l'expérience de LIBS est significatif, mais aussi une perte

d'énergie (environ 50 % à chaque étage) et une source de fluctuations de l'énergie par impulsion car les convertisseurs de fréquence ont un fonctionnement non linéaire. De notre point de vue, il est donc préférable d'adopter la solution la plus simple d'un point de vue technologique et la moins onéreuse. Un laser Nd :YAG à 1.064 μm conviendra donc parfaitement à notre système d'analyse.

En ce qui concerne l'énergie de l'impulsion, nous avons vu que la fluence incidente avait un effet prépondérant sur la quantité de signal. Cependant à une fluence donnée, il est toujours possible d'accumuler plusieurs tirs laser sur le détecteur et d'augmenter ainsi le rapport signal sur bruit, et/ou d'optimiser les paramètres temporels de la détection (délai et temps d'intégration). L'essentiel est de travailler à une fluence suffisante pour avoir un signal LIBS. Compte tenu des seuils d'ablation de divers matériaux (de l'ordre de 1 J/cm^2), une fluence de 20 J/cm^2 apparaît confortable. Dans le cas des sols, il est important que la mesure soit effectuée sur une zone la plus large possible afin de compenser l'hétérogénéité de l'échantillon à l'échelle du spot laser. En conséquence, on focalisera de préférence sur une grande surface — et bien sûr on fera la moyenne du signal sur plusieurs tirs. Prenons un spot de 0.5 mm de diamètre par exemple, à une fluence de 20 J/cm^2 nous obtenons une énergie par impulsion d'environ 40 mJ.

Quant à la collecte du signal, le choix de la géométrie du dispositif est également guidé par les contraintes technologiques associées à la tête de mesure de l'appareil. Dans l'absolu il faut que l'angle solide de collecte de l'émission du plasma soit le plus grand possible, mais encore une fois pour un angle donné il est toujours possible d'optimiser la quantité de signal en accumulant plusieurs tirs laser.

Outre le laser, le spectromètre constitue l'autre élément central d'un système LIBS. Le choix du spectromètre dépend très largement du traitement des spectres que l'on met en place. Ainsi lorsque l'on trace une courbe d'étalonnage pour une matrice complexe, on peut estimer à 10000 le pouvoir de résolution minimal $\lambda/\Delta\lambda$ pour s'affranchir raisonnablement des interférences spectrales. Avec un spectromètre quatre fois moins résolvant, nous avons montré que la mesure quantitative du chrome dans des échantillons de sols était possible avec une bonne précision grâce aux réseaux de neurones qui permettent, pour un élément donné, de fixer la fenêtre spectrale d'observation autour des raies les plus intenses de l'analyte. De par leur capacité à modéliser la non linéarité entre les spectres et la concentration due à l'auto-absorption, les réseaux de neurones offrent la possibilité de travailler avec les mêmes raies sur toute la gamme de concentration de l'espèce recherchée, du ppm jusqu'au pourcent. Ceci est très avantageux dans le cas des sols dont la teneur en métaux lourds peut varier de plusieurs ordres de grandeur même à petite échelle. D'autre part nous avons montré le rôle bénéfique de l'injection d'information corrélée à la matrice dans le réseau de neurones. Ainsi, à condition d'employer un traitement des spectres adapté, la mesure quantitative d'un élément donné est possible sur une fenêtre spectrale restreinte et avec un pouvoir de résolution moyen — disons 3000 minimum. Pour effectuer une analyse multiélémentaire, il suffira donc de disposer

d'une plus large bande spectrale à cette résolution-là, à l'aide soit d'un spectromètre Echelle, soit de plusieurs spectromètres Czerny-Turner en série, solution moins coûteuse et posant moins de problèmes d'étalonnage en intensité du spectromètre.

Pour répondre à notre deuxième objectif, nous avons d'abord examiné en détail la validité de l'hypothèse de l'Équilibre Thermodynamique Local, à la base de la procédure d'analyse quantitative sans étalonnage externe. Le rôle important des recombinaisons ioniques au sein du plasma, que nous avons mis en évidence expérimentalement, est un argument à l'encontre de cette hypothèse. Dans le doute nous avons préféré revenir aux méthodes d'analyse supervisées, et nous avons mis en œuvre des traitements des spectres avancés issus de la chimiométrie pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons de sols. Les réseaux de neurones fournissent sans conteste les meilleurs résultats, avec des performances analytiques meilleures que la courbe d'étalonnage en termes de justesse, de précision et de limite de détection, et offrent des possibilités supplémentaires très prometteuses pour l'analyse des sols en étant capables de prédire la concentration d'un élément dans deux matrices différentes. La régression PLS a montré ses limites lorsque les raies d'intérêt sont réabsorbées et varient non linéairement avec la concentration de l'analyte, mais a pu être mise à profit efficacement afin de sélectionner les longueurs d'onde les plus prédictives à l'entrée du réseau de neurones et d'améliorer ainsi la capacité de généralisation de ce dernier.

Nous avons donc mis en évidence l'intérêt des méthodes chimiométriques pour le traitement des spectres LIBS. Encore peu utilisées dans la communauté, nous pensons qu'elles constituent un axe de recherche stimulant qui permettra peut-être à la LIBS de gagner en maturité et en fiabilité, et de devenir une technique d'analyse élémentaire reconnue.

L'analyse quantitative a été un des principaux mots-clés de notre travail. Cependant, si les techniques de chimiométrie que nous avons employées ont montré leurs performances, une bonne connaissance de la physique du plasma reste une priorité pour améliorer notre compréhension des mécanismes de l'émission, à la base de l'analyse quantitative. La LIBS sans étalonnage externe demeure une alternative alléchante, à condition de renforcer les hypothèses de départ ou de modifier la modélisation de façon à prendre en compte le caractère transitoire, fortement hors équilibre du plasma. L'approfondissement de l'étude des recombinaisons ioniques peut permettre d'avancer dans ce domaine. Nous envisageons par exemple de réaliser une expérience de type pompe-sonde afin de suivre, par fluorescence induite par laser dans la plume, les densités de population des ions et des atomes neutres en fonction du temps, à l'échelle de la durée de vie du plasma. D'autre part, de manière générale en LIBS les résultats issus des modélisations de Boltzmann sont entachés d'une incertitude importante en raison de l'imprécision sur la détermination des paramètres spectroscopiques. Des expériences sont requises pour compléter et améliorer notre connaissance de ces paramètres.

Notons pour terminer que le travail présenté dans cette thèse a contribué à la mise en place en janvier 2006 d'un projet ANR-PRECODD (Agence Nationale de la Recherche – PROjet ECOtechnologies et Développement Durable) expertisé par l'ADEME visant à concevoir un instrument de terrain pour la mesure des métaux lourds dans les sols par LIBS. Ce projet rassemble deux laboratoires, le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) et le Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), le Bureau des Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et deux entreprises privées, les sociétés Quantel (fabricant de lasers) et Antea (spécialisée dans la dépollution, l'aménagement et la gestion de l'environnement). Grâce au concours de nos différents partenaires spécialistes des sols, il doit notamment permettre de déterminer les limites des méthodes chimométriques pour l'analyse qualitative et quantitative lorsque le nombre de matrices de sols devient élevé, et de constituer une première banque de spectres d'étalonnage. Il sera également l'occasion de réfléchir à des solutions plus complexes de traitement des spectres à partir de combinaisons des diverses techniques d'analyse que nous avons utilisées, par exemple en identifiant dans un premier temps la matrice la plus proche de celle de l'échantillon, puis en effectuant une mesure quantitative à l'aide d'un modèle adapté à cette matrice. Les tests du prototype sur site sont prévus fin 2007. En offrant une grande souplesse d'utilisation, on peut imaginer que le développement de cet instrument permette de renouveler les méthodes d'échantillonnage des sites contaminés par les métaux lourds et d'accélérer ainsi les diagnostics de pollution.

Bibliographie du Chapitre 1

- [1] Société HPC Envirotec. *Évaluation sur les cinq années à venir du marché présent et futur des prestations liées au traitement des sites et sols pollués en France métropolitaine*, 2000. Rapport HPC-F 3/2.00.3773.
- [2] Christian HOCQUARD. Les enjeux des nouveaux matériaux métalliques. *Revue Ecomine (Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie)*, Juillet-Août 2005.
- [3] Christian HOCQUARD. Le scandium, un métal high-tech du futur, économie-gîtologie. *La Tribune*, 20 Décembre 2001.
- [4] Consortium de recherche pour les métaux de haute technologie (BRGM). *Les enjeux des Éléments du Groupe du Platine dans la filière catalyse*, juin 2003.
- [5] Consortium de recherche pour les métaux de haute technologie (BRGM). *Les enjeux du rhénium dans la filière superalliages*, juin 2003.
- [6] Consortium de recherche pour les métaux de haute technologie (BRGM). *Les enjeux du germanium dans la filière NTIC*, juin 2003.
- [7] Consortium de recherche pour les métaux de haute technologie (BRGM). *Les enjeux de l'indium dans la filière NTIC*, juin 2003.
- [8] Consortium de recherche pour les métaux de haute technologie (BRGM). *Les enjeux du tantale dans la filière NTIC*, juin 2003.
- [9] BRGM, DGEMP, FEDEM, SIM. www.mineralinfo.org, 2006. Site rassemblant un certain nombre d'informations relatives à l'extraction minière en France.
- [10] Michel-Claude GIRARD, Christian WALTER, Jean-Claude RÉMY, Jacques BERTHELIN, and Jean-Louis MOREL. *Sols et environnement*. Sciences Sup. Dunod, Paris, 2005.
- [11] C. BLIEFERT and R. PERRAUD. *Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets*. De Boeck Université, Paris, Bruxelles, 1^{re} édition, 2001.
- [12] Denis BAIZE. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation*. Un point sur... INRA Éditions, Paris, 1997. Présente les résultats du programme ASPITET.
- [13] Base de données sur les sites et sols pollués (BASOL). <http://basol.environnement.gouv.fr/tableaux/home.htm>.

- [14] Denis BAIZE. *Petit lexique de pédologie*. INRA éditions, Paris, 2004.
- [15] C. NOWAK, J. R. MOSSMANN, and A. SAADA. *État des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mise en œuvre*. BRGM/RP-51960-FR, mars 2003. Étude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 2001-01POL-318.
- [16] V. LAPERCHE, M. C. DICTOR, B. CLOZEL-LELOUP, and Ph. BARANGER. *Guide méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués*. BRGM/RP-52881-FR, juin 2004. Étude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 2003-POLA06.
- [17] Marc PANSU and Jacques GAUTHEYROU. *L'analyse du sol. Minéralogique, organique et minérale*. Springer, 2003. 998 p.
- [18] J. O. NRIAGU. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338 :47–49, 1989.
- [19] Sandrine GOMBERT et al. *Pollution atmosphérique par les métaux - Biosurveillance des retombées*. EDP Sciences/ADEME Éditions, 2005. Rapport de la campagne française de mesure des métaux dans les mousses réalisée en 2000.
- [20] P. BUAT-MÉNARD. In *Global Atmospheric Chemical Change*. Elsevier Applied Science, London, 1993.
- [21] M. Z. MARTIN, N. LABBÉ, T. G. RIALS, and S. D. WULLSCHLEGER. Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :1179–1185, 2005.
- [22] D. DARMENDRAIL. *Fonds géochimique naturel – État des connaissances à l'échelle nationale*. INRA/BRGM, BRGM/RP-50158-FR, juin 2000. Étude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 99-F-269.
- [23] AFNOR. *Évaluation de la qualité des sols, Volume 1 : Méthodes d'analyse chimique*. AFNOR, 2004.
- [24] Raoul CALVET. *Le sol. Propriétés et fonctions. Tome 1 : constitution et structure, phénomènes aux interfaces*. Éditions France Agricole, Dunod, 2003. 458 p.
- [25] Raoul CALVET. *Le sol. Propriétés et fonctions. Tome 2 : phénomènes physiques et chimiques*. Éditions France Agricole, Dunod, 2003. 514 p.
- [26] INERIS. *Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 2005 (2003 pour le plomb). Disponibles sur www.ineris.fr.
- [27] Gérard MIQUEL. *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*. Sénat/Assemblée Nationale, 2001. Rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- [28] J. V. RODRICKS. Risk assessment, the environment, and public health. *Environ. Health. Perspect.*, 102 :258–264, 1994.
- [29] Jean-Louis RIVIÈRE. *Évaluation du risque écologique des sols pollués*. Lavoisier Tec & Doc, 1998. Réalisé sous la direction de l'association RE.CO.R.D. (REseau COopératif de Recherche sur les Déchets).

- [30] BRGM. *Gestion des sites (potentiellement) pollués*. BRGM Éditions, version 2 édition, mars 2000. Annexe 5C (Valeurs guides en matière de pollution des eaux et des sols) mise à jour le 9 décembre 2002.
- [31] Paul LECOMTE. *Les sites pollués. Traitement du sol et des eaux souterraines*. Tec & Doc, Londres, Paris, New-York, 2^e édition, 1998.
- [32] Denis BAIZE. Examen critique des valeurs limites « sols » de la réglementation française. In *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord., INRA Éditions, Paris, 2002.
- [33] P. GODIN. *Analyse et traitement des sols pollués*, 1984. Projet de cahier technique, Secrétariat chargé à l'environnement.
- [34] Mikael MOTELICA-HEINO. *Développement du couplage ablation laser spectrométrie de masse à source d'ionisation plasma (LA-ICP-MS) pour l'analyse élémentaire du solide. Application à la caractérisation des métaux traces dans l'environnement*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1999.
- [35] R. JEANNOT, B. LEMIERE, and S. CHIRON. *Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués*. Documents du BRGM 298. Éditions BRGM, Orléans, France, 2001.
- [36] A. BERMOND. Examen critique des protocoles d'extractions séquentielles. In *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord., INRA Éditions, Paris, 2002.
- [37] Freddy C. ADAMS. Elemental speciation : where do we come from ? where do we go ? *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :1090–1097, 2004.
- [38] AFES. *Référentiel pédologique 1995*, Denis BAIZE et Michel-Claude GIRARD coord. Techniques et pratiques. INRA éditions, Paris, 1995.
- [39] L. DENAIX, R. M. SEMLALI, and F. DOUAY. Transferts de Zn, Pb et Cd par voie soluble ou colloïdale. In *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord., INRA Éditions, Paris, 2002.
- [40] J.-P. DUBOIS, N. BENITEZ, T. LIEBIG, M. BAUDRAZ, and F. OKOPNIK. Le cadmium dans les sols du haut jura suisse. In *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord., INRA Éditions, Paris, 2002.
- [41] J. LÉVÊQUE, S. PHILIPPE, D. BAIZE, F. MONNA, and U. HAACK. Utilisation des isotopes stables pour la détermination de l'origine (géogène ou industrielle) du plomb. In *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord., INRA Éditions, Paris, 2002.
- [42] M. HARDY. Identification des minéraux porteurs d'ETM dans des sols issus de matériaux limoneux. In *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord., INRA Éditions, Paris, 2002.
- [43] Pierre DELAGE and Bernard SCHREFLER dir. *Géomécanique environnementale. Sols pollués et déchets*. Hermes Science, 2005. 260 p.

- [44] V. LAPERCHE and J. R. MOSSMANN. *Protocole d'échantillonnage des sols urbains pollués par du plomb*. BRGM/RP-52928-FR, mars 2004. Étude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 2004-POLA07.
- [45] F. VAN OORT, J.-P. GAULTIER, R. HARDY, and H. BOURENNANE. Distributions spatiales et stratégies d'échantillonnage. In *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord., INRA Éditions, Paris, 2002.
- [46] Xiandeng HOU and Bradley T. JONES. Field instrumentation in atomic spectroscopy. *Microchem. J.*, 66 :115–145, 2000.
- [47] Dan MELAMED. *Monitoring Arsenic in the Environment : A Review of Science and Technologies for Field Measurements and Sensors*. Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, avril 2004. EPA 542/R-04/002.
- [48] S. H. LIEBERMAN, P. A. BOSS, J. CORTES, and W. T. ELAM. *Site Characterization and Analysis Penetrometer System (SCAPS) Heavy Metal Sensors Demonstration/Validation. Technology Demonstration Report*. SPAWAR Systems Center San Diego, décembre 2001. 114 p.
- [49] Peter BROUWER. *Theory of XRF*. PANalytical B.V., Almelo, Pays-Bas, 2003. 74 p.

Bibliographie du Chapitre 2

- [1] L. J. RADZIEMSKI. From LASER to LIBS, the path of technology development. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 :1109–1113, 2002.
- [2] James D. WINEFORDNER, Igor B. GORNUSHKIN, Tiffany CORRELL, Emily GIBB, Benjamin W. SMITH, and Nicoló OMENETTO. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars : special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :1061–1083, 2004.
- [3] L. J. RADZIEMSKI and T. R. LOREE. Laser-induced breakdown spectroscopy : time-resolved applications. *J. Plasma Chem. Plasma Proc.*, 1 :281–293, 1981.
- [4] D. A. CREMERS and L. J. RADZIEMSKI. Detection of chlorine in air by laser-induced breakdown spectrometry. *Anal. Chem.*, 55 :1252–1256, 1983.
- [5] D. A. CREMERS, L. J. RADZIEMSKI, and T. R. LOREE. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark. *Appl. Spectrosc.*, 38 :721–729, 1984.
- [6] G. W. RIEGER, M. TASCHUK, Y. Y. TSUI, and R. FEDOSEJEVS. Comparative study of laser-induced plasma emission from microjoule picosecond and nanosecond KrF-laser pulses. *Spectrochim. Acta Part B*, 58 :497–510, 2003.
- [7] J. SNEDDON and Y.-I. LEE. Laser-induced breakdown spectrometry. *The Chemical Educator*, 3 :1–7, 1998.
- [8] S. I. GORNUSHKIN, I. B. GORNUSHKIN, J. M. ANZANO, B. W. SMITH, and J. D. WINEFORDNER. Effective normalization technique for correction of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy detection of magnesium in powdered samples. *Appl. Spectrosc.*, 56(4) :433–436, 2002.
- [9] Rivie KRASNIKER, Valery BULATOV, and Israel SCHECHTER. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :609–618, 2001.
- [10] Jens VRENEGOR, Reinhard NOLL, and Volker STURM. Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :1083–1091, 2005.
- [11] C. CHALÉARD, P. MAUCHIEN, N. ANDRE, J. UEBBING, J. L. LACOUR, and C. GEERTSEN. Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 :183–188, 1997.

- [12] C. LIU, X. L. MAO, S. S. MAO, X. ZENG, R. GREIF, and R. E. RUSSO. Nanosecond and femtosecond laser ablation of brass : Particulate and ICPMS measurements. *Anal. Chem.*, 76 :379–383, 2004.
- [13] A. SEMEROK, C. CHALÉARD, V. DETALLE, J.-L. LACOUR, P. MAUCHIEN, P. MEYNADIER, C. NOUVELLON, B. SALLÉ, P. PALIANOV, M. PERDRIX, and G. PETITE. Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses. *Appl. Surf. Sci.*, 138–139 :311–314, 1999.
- [14] B. SALLÉ, O. GOBERT, P. MEYNADIER, M. PERDRIX, G. PETITE, and A. SEMEROK. Femtosecond and picosecond laser microablation : ablation efficiency and laser microplasma expansion. *Appl. Phys. A*, 69 :S381–S383, 1999.
- [15] M. D. PERRY, B. C. STUART, P. S. BANKS, M. D. FEIT, V. YANOVSKY, and A. M. RUBENCHIK. Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials. *J. Appl. Phys.*, 85 :6803–6810, 1999.
- [16] E. G. GAMALY, A. V. RODE, B. LUTHER-DAVIES, and V. T. TIKHONCHUK. Ablation of solids by femtosecond lasers : Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. *Phys. Plasmas*, 9 :949–957, 2002.
- [17] S. LAVILLE, F. VIDAL, T. W. JOHNSTON, O. BARTHÉLEMY, M. CHAKER, B. LE DROGOF, J. MARGOT, and M. SABSABI. Fluid modeling of the laser ablation depth as a function of the pulse duration for conductors. *Phys. Rev. E*, 66 :066415–1–7, 2002.
- [18] Vanja MARGETIC, Kay NIEMAX, and Roland HERGENRÖDER. Application of femtosecond laser ablation time-of-flight mass spectrometry to in-depth multilayer analysis. *Anal. Chem.*, 75 :3435–3439, 2003.
- [19] M. HASHIDA, A. SEMEROK, O. GOBERT, G. PETITE, Y. IZAWA, and J.-F. WAGNER. Ablation threshold dependence on pulse duration for copper. *Appl. Surf. Sci.*, 197–198 :862–867, 2002.
- [20] A. SEMEROK, B. SALLÉ, J.-F. WAGNER, and G. PETITE. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser microablation : laser plasma and crater investigation. *Laser and Particle Beams*, 20 :67–72, 2000.
- [21] S. GUIZARD, A. SEMEROK, J. GAUDIN, M. HASHIDA, P. MARTIN, and F. QUÉRÉ. Femtosecond laser ablation of transparent dielectrics : measurement and modelisation of crater profiles. *Appl. Surf. Sci.*, 186 :364–368, 2002.
- [22] M. HASHIDA, M. FUJITA, M. TSUKAMOTO, A. SEMEROK, O. GOBERT, G. PETITE, Y. IZAWA, and J.-F. WAGNER. Femtosecond laser ablation of metals : precise measurement and analytical model for crater profiles. *Proceedings of SPIE*, 4830 :452–457, 2003.
- [23] A. P. JOGLEKAR, H. LIU, E. MEYHÖFER, G. MOUROU, and A. J. HUNT. Optics at critical intensity : applications to nanomorphing. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 101 :5853–5861, 2004.

- [24] B. N. CHICHKOV, C. MOMMA, S. NOLTE, F. VON ALVENSLEBEN, and A. TÜN-
NERMANN. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids.
Appl. Phys. A, 63 :109–115, 1996.
- [25] M. PERVOLARAKI, P. E. DYER, and P. MONK. Ablation studies using a
diode-pumped Nd :YVO₄ micro-laser. *Appl. Phys. A*, 79 :849–854, 2004.
- [26] J. KOCH, A. VON BOHLEN, R. HERGENRÖDER, and K. NIEMAX. Particle-
size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto-
and nanosecond laser ablation of brass. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :267–272,
2004.
- [27] Richard E. RUSSO, Xianglei MAO, Jhanis J. GONZALEZ, and Samuel S. MAO.
Femtosecond laser ablation ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 :1072–1075,
2002.
- [28] X. ZENG, X. L. MAO, R. GREIF, and R. E. RUSSO. Experimental investi-
gation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and
nanosecond laser ablation of silicon. *Appl. Phys. A*, 80 :237–241, 2005.
- [29] S. LAVILLE, F. VIDAL, T. W. JOHNSTON, M. CHAKER, B. LE DROGOFF,
O. BARTHÉLEMY, J. MARGOT, and M. SABSABI. Modeling the time evolu-
tion of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences. *Phys.*
Plasmas, 11 :2182–2190, 2004.
- [30] O. ALBERT, S. ROGER, Y. GLINEC, J. C. LOULERGUE, J. ETCHEPARE,
C. BOULMER-LEBORGNE, J. PERRIÈRE, and E. MILLON. Time-resolved spec-
troscopy measurements of a titanium plasma induced by nanosecond and fem-
tosecond lasers. *Appl. Phys. A*, 76 :319–323, 2003.
- [31] V. MARGETIC, A. PAKULEV, A. STOCKHAUS, M. BOLSHOV, K. NIEMAX,
and R. HERGENRÖDER. A comparison of nanosecond and femtosecond laser-
induced plasma spectroscopy of brass samples. *Spectrochim. Acta Part B*,
55 :1771–1785, 2000.
- [32] B. LE DROGOFF, M. CHAKER, J. MARGOT, M. SABSABI, O. BARTHÉLEMY,
T. W. JOHNSTON, S. LAVILLE, and F. VIDAL. Influence of the laser pulse
duration on spectrochemical analysis of solids by laser-induced plasma spec-
troscopy. *Appl. Spectrosc.*, 58 :122–129, 2004.
- [33] P. STAVROPOULOS, C. PALAGAS, G. N. ANGELOPOULOS, D. N. PAPAMAN-
TELLOS, and S. COURIS. Laser-induced breakdown spectroscopy calibration
measurements using nanosecond and picosecond lasers. *Spectrochim. Acta Part*
B, 59 :1885–1892, 2004.
- [34] Karen Y. YAMAMOTO, David A. CREMERS, Leeann E. FOSTER, Mathew P.
DAVIES, and Ronny D. HARRIS. Laser-induced breakdown spectroscopy ana-
lysis of solids using a long-pulse (150 ns) Q-switched Nd :YAG laser. *Appl.*
Spectrosc., 59 :1082–1097, 2005.
- [35] R. STOIAN, M. BOYLE, A. THOSS, A. ROSENFELD, G. KORN, I. V. HERTEL,
and E. E. B. CAMPBELL. Laser ablation of dielectrics with temporally shaped
femtosecond pulses. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :353–355, 2002.

- [36] A. SEMEROK and C. DUTOUQUET. Ultrashort double pulse laser ablation of metals. *Thin Solid Films*, 453–454 :501–505, 2004.
- [37] Gábor GALBÁCS, Viktória BUDAVÁRI, and Zsolt GERETOVSKY. Multi-pulse laser-induced plasma spectroscopy using a single laser source and a compact spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 :974–980, 2005.
- [38] S. AMORUSO, R. BRUZZESE, N. SPINELLI, and R. VELOTTA. Characterization of laser-ablation plasmas. *J. Phys. B*, 32 :R131–R172, 1999.
- [39] Jong H. YOO, Oleg V. BORISOV, Xianglei MAO, and Richard E. RUSSO. Existence of phase explosion during laser ablation and its effects on inductively coupled plasma-mass spectroscopy. *Anal. Chem.*, 73 :2288–2293, 2001.
- [40] R. E. RUSSO, X. L. MAO, O. V. BORISOV, and H. LIU. Influence of wavelength on fractionation in laser-induced ablation ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 :1115–1120, 2000.
- [41] O. BARTHÉLEMY, J. MARGOT, M. CHAKER, M. SABSABI, F. VIDAL, T. W. JOHNSTON, S. LAVILLE, and B. LE DROGOFF. Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :905–914, 2005.
- [42] W. F. HO, C. W. NG, and N. H. CHEUNG. Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions : Effects of laser wavelength. *Appl. Spectrosc.*, 51 :87–91, 1997.
- [43] Richard E. RUSSO, Xianglei MAO, Haichen LIU, Jhanis GONZALEZ, and Samuel S. MAO. Laser ablation in analytical chemistry – a review. *Talanta*, 57 :425–451, 2002.
- [44] T. Q. JIA, Z. Z. XU, X. X. LI, R. X. LI, B. SHUAI, and F. L. ZHAO. Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :4382–4384, 2003.
- [45] Ph. DITTRICH, R. BARTLOME, G. MONTEMEZZANI, and P. GÜNTER. Femtosecond laser ablation of DAST. *Appl. Surf. Sc.*, 220 :88–95, 2003.
- [46] B. C. CASTLE, K. TALABARDON, B. W. SMITH, and J. D. WINEFORDNER. Variables influencing the precision of LIBS measurements. *Appl. Spectrosc.*, 52 :649, 1998.
- [47] S. NOLTE, C. MOMMA, H. JACOBS, A. TÜNNERMANN, B. N. CHICHKOV, B. WELLEGEHAUSEN, and H. WELLING. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14 :2716–2722, 1997.
- [48] J. E. CARRANZA and D. W. HAHN. Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 :779–790, 2002.
- [49] K. L. ELAND, D. N. STRATIS, D. M. GOLD, S. R. GOODE, and S. M. ANGEL. Energy dependence of emission intensity and temperature in a LIBS plasma using femtosecond excitation. *Appl. Spectrosc.*, 55 :286–291, 2001.
- [50] M. LENZNER, J. KRÜGER, S. SARTANIA, Z. CHENG, Ch. SPIELMANN, G. MOUROU, W. KAUTEK, and F. KRAUSZ. Femtosecond optical breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4076–4079, 1998.

- [51] Richard WISBRUN, Israel SCHECHTER, Reinhard NIESSNER, Hartmut SCHROEDER, and Karl L. KOMPA. Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy. *Anal. Chem.*, 66 :2964–2975, 1994.
- [52] L. C. JENSEN, S. C. LANGFORD, J. T. DICKINSON, and R. S. ADDLEMAN. Mechanistic studies of laser-induced breakdown spectroscopy of model environmental samples. *Spectrochim. Acta Part B*, 50 :1501–1519, 1995.
- [53] V. MARGETIC, K. NIEMAX, and R. HERGENRÖDER. A study of non-linear calibration graphs for brass with femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :1003–1010, 2001.
- [54] G. W. RIEGER, M. TASCHUK, Y. Y. TSUI, and R. FEDOSEJEVS. Laser-induced breakdown spectroscopy for microanalysis using submillijoule UV laser pulses. *Appl. Spectrosc.*, 56 :689–698, 2002.
- [55] Christian PARIGGER, Y. TANG, D. H. PLEMMONS, and J. W. L. LEWIS. Spherical aberration effects in lens–axicon doublets : theoretical study. *Appl. Opt.*, 36 :8214–8221, 1997.
- [56] José M. VADILLO and J. Javier LASERNA. Laser-induced plasma spectrometry : truly a surface analytical tool. *Spectrochim. Acta Part B*, 59 :147–161, 2004.
- [57] Kiichiro KAGAWA, Nasrullah IDRIS, Munehide WADA, Hendrik KURNIAWAN, Kenichiro TSUYUKI, and Satoru MIURA. Carbon analysis for inspecting carbonation of concrete using a TEA CO₂ laser-induced plasma. *Appl. Spectrosc.*, 58 :887–896, 2004.
- [58] C. ARAGÓN, J. A. AGUILERA, and F. PEÑALBA. Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd :YAG laser. *Appl. Spectrosc.*, 53 :1259–1267, 1999.
- [59] M. P. MATEO, L. M. CABALÍN, J. M. BAENA, and J. J. LASERNA. Surface interaction and chemical imaging in plasma spectrometry induced with a line-focused laser beam. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 :601–608, 2002.
- [60] Kit T. RODOLFA and David A. CREMERS. Capabilities of surface composition analysis using a long laser-induced breakdown spectroscopy spark. *Appl. Spectrosc.*, 58 :367–375, 2004.
- [61] María P. MATEO, Luisa M. CABALÍN, and Javier LASERNA. Line-focused laser ablation for depth-profiling analysis of coated and layered materials. *Appl. Opt.*, 42 :6057–6062, 2003.
- [62] José M. VADILLO, Carmen C. GARCÍA, S. PALANCO, and J. Javier LASERNA. Nanometric range depth-resolved analysis of coated-steels using laser-induced breakdown spectrometry with a 308 nm collimated beam. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 :793–797, 1998.
- [63] L. M. CABALÍN and J. J. LASERNA. Atomic emission spectroscopy of laser-induced plasmas generated with an annular-shaped laser beam. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :445–450, 2004.

- [64] Madhavi MARTIN, Barbara EVANS, Hugh O'NEILL, and Jonathan WOODWARD. Laser-induced breakdown spectroscopy used to detect palladium and silver metal dispersed in bacterial cellulose membranes. *Appl. Opt.*, 42 :6174–6178, 2003.
- [65] P. A. MOSIER-BOSS, S. H. LIEBERMAN, and G. A. THERIAULT. Field demonstrations of a direct push FO-LIBS metal sensor. *Environ. Sci. Technol.*, 36 :3968–3976, 2002.
- [66] P. A. MOSIER-BOSS and S. H. LIEBERMAN. Detection of lead derived from automotive scrap residue using a direct push fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy metal sensor. *Appl. Spectrosc.*, 59 :1445–1456, 2005.
- [67] Zane A. ARP, David A. CREMERS, Roger C. WIENS, David M. WAYNE, Béatrice SALLÉ, and Sylvestre MAURICE. Analysis of water ice and water ice/soil mixtures using laser-induced breakdown spectroscopy : Application to mars polar exploration. *Appl. Spectrosc.*, 58 :897–909, 2004.
- [68] A. S. EPPLER, D. A. CREMERS, D. D. HICKMOTT, M. J. FERRIS, and A. C. KOSKELO. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 50 :1175–1181, 1996.
- [69] Jong-Il YUN, Reinhardt KLENZE, and Jae-Il KIM. Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt simulants. Part II : Analyses of molten glass samples. *Appl. Spectrosc.*, 56 :852–858, 2002.
- [70] K. AMPONSAH-MANAGER, N. OMENETTO, B. W. SMITH, I. B. GORNUSHKIN, and J. D. WINEFORDNER. Microchip laser ablation of metals : investigation of the ablation process in view of its application to laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 :544–551, 2005.
- [71] E. TOGNONI, V. PALLESCHI, M. CORSI, and G. CRISTOFORETTI. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy : a review of the experimental approaches. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 :1115–1130, 2002.
- [72] Serife YALCIN, Ying Y. TSUI, and Robert FEDOSEJEVS. Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :1295–1301, 2004.
- [73] L. RADZIEMSKI, D. A. CREMERS, K. BENELLI, C. KHOO, and R. D. HARRIS. Use of the vacuum ultraviolet spectral region for laser-induced breakdown spectroscopy-based martian geology and exploration. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :237–248, 2005.
- [74] Béatrice SALLÉ, David A. CREMERS, Sylvestre MAURICE, and Roger C. WIENS. Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications : Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :479–490, 2005.
- [75] Vincent DETALLE, Mohamad SABSABI, Louis ST-ONGE, André HAMEL, and René HÉON. Influence of Er :YAG and Nd :YAG wavelengths on laser-induced breakdown spectroscopy measurements under air or helium atmosphere. *Appl. Opt.*, 42 :5971–5977, 2003.

- [76] I. HORN and D. GÜNTHER. The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols : implications for LA-ICP-MS. *Appl. Surf. Sc.*, 207 :144–157, 2003.
- [77] Annemie BOGAERTS, Zhaoyang CHEN, and Davide BLEINER. Laser ablation of copper in different background gases : comparative study by numerical modeling and experiments. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 :384–395, 2006.
- [78] G. A. LITHGOW and S. G. BUCKLEY. Influence of particle location within plasma and focal volume on precision of single-particle laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :1060–1069, 2005.
- [79] L. ST-ONGE, E. KWONG, M. SABSABI, and E. B. VADAS. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 :1131–1140, 2002.
- [80] J. A. AGUILERA and C. ARAGÓN. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochim. Acta Part B*, 59 :1861–1876, 2004.
- [81] Valery BULATOV, Rivie KRASNIKER, and Israel SCHECHTER. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by combined multifiber spatial and temporal resolutions. *Anal. Chem.*, 70 :5302–5311, 1998.
- [82] C. A. RINALDI and J. C. FERRERO. Analysis of Ca in BaCl₂ matrix using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :1419–1429, 2001.
- [83] C. ARAGÓN, F. PEÑALBA, and J. A. AGUILERA. Spatial distributions of the number densities of neutral atoms and ions for the different elements in a laser induced plasma generated with a ni-fe-al alloy. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385 :295–302, 2006.
- [84] F. HILBK-KORTENBRUCK, R. NOLL, P. WINTJENS, H. FALK, and C. BECKER. Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :933–945, 2001.
- [85] R. SATTMANN, V. STURM, and R. NOLL. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd :YAG laser pulses. *J. Phys. D : Appl Phys.*, 28 :2181–2187, 1995.
- [86] Jer-Shing HUANG, Ching-Bin KE, and King-Chuen LIN. Matrix effect on emission/current correlated analysis in laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets. *Spectrochim. Acta Part B*, 59 :321–326, 2004.
- [87] H. E. BAUER, F. LEIS, and K. NIEMAX. Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochim. Acta Part B*, 55 :1815–1825, 1998.
- [88] C. HAISCH, U. PANNE, and R. NIESSNER. Combination of an intensified charge coupled device with an echelle spectrograph for analysis of colloidal

- material by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 53 :1657–1667, 1998.
- [89] Frank C. DE LUCIA, JR., Russell S. HARMON, Kevin L. MCNESBY, Raymond J. WINKEL, JR., and Andrzej W. MIZIOLEK. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of energetic materials. *Appl. Opt.*, 42 :6148–6152, 2003.
- [90] S. HAMILTON, R. AL-WAZZAN, A. HANVEY, A. VARAGNAT, and S. DEVLIN. Fully integrated wide wavelength range LIBS system with high UV efficiency and resolution. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :479–482, 2004.
- [91] V. DETALLE, R. HÉON, M. SABSABI, and L. ST-ONGE. An evaluation of a commercial échelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :1011–1025, 2001.
- [92] P. FICHET, D. MENUT, R. BRENNETOT, E. VORS, and A. RIVOALLAN. Analysis by laser-induced breakdown spectroscopy of complex solids, liquids, and powders with an échelle spectrometer. *Appl. Opt.*, 42 :6029–6035, 2003.
- [93] Brian T. FISHER, Howard A. JOHNSEN, Steven G. BUCKLEY, and David W. HAHN. Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals. *Appl. Spectrosc.*, 55 :1312–1319, 2001.
- [94] M. SABSABI, R. HÉON, and L. ST-ONGE. Critical evaluation of gated CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :1211–1216, 2005.
- [95] George ASIMELLIS, Aggelos GIANNOUDAKOS, and Michael KOMPITSAS. New near-infrared LIBS detection technique for sulfur. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385 :333–337, 2006.
- [96] Richard A. MYERS, Arieh M. KARGER, and David W. HAHN. Geiger photodiode array for compact, lightweight laser-induced breakdown spectroscopy instrumentation. *Appl. Opt.*, 42 :6072–6077, 2003.
- [97] C. HAISCH and H. BECKER-ROSS. An electron bombardment CCD-camera as detection system for an échelle spectrometer. *Spectrochim. Acta Part B*, 58 :1351–1357, 2003.
- [98] A. CIUCCI, M. CORSI, V. PALLESCHI, S. RASTELLI, A. SALVETTI, and E. TOGNONI. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 53 :960–964, 1999.
- [99] R. BARBINI, F. COLAO, R. FANTONI, A. PALUCCI, and F. CAPITELLI. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils. *Appl. Phys. A*, 69 [Suppl.] :S175–S178, 1999.
- [100] D. BULAJIC, M. CORSI, G. CRISTOFORETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, and E. TOGNONI. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 :339–353, 2002.

- [101] V. LAZIC, R. BARBINI, F. COLAO, R. FANTONI, and A. PALUCCI. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :807–820, 2001.
- [102] F. CAPITELLI, F. COLAO, M. R. PROVENZANO, R. FANTONI, G. BRUNETTI, and N. SENESI. Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy. *Geoderma*, 106 :45–62, 2002.
- [103] M. Z. MARTIN, S. D. WULLSCHLEGER, C. T. GARTEN, and A. V. PALUMBO. Laser-induced breakdown spectroscopy for the environmental determination of total carbon and nitrogen in soils. *Appl. Opt.*, 42 :2072–2077, 2003.
- [104] Anthony V. PALUMBO, L. Suzanne FISHER, Madhavi Z. MARTIN, Zamin K. YANG, Jana R. TARVER, Stan D. WULLSCHLEGER, and W. Lee DANIELS. Application of emerging tools and techniques for measuring carbon and microbial communities in reclaimed mine soils. *Environmental Management*, 33, Supplement 1 :S518–S527, 2004.
- [105] Ronny D. HARRIS, David A. CREMERS, Michael H. EBINGER, and Brian K. BLUHM. Determination of nitrogen in sand using laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 58 :770–775, 2004.
- [106] J. CORTES, E. R. CESPEDES, and B. H. MILES. Development of laser-induced breakdown spectroscopy for detection of metal contaminants in soils, 1996. Technical Report IRRP-96-4.
- [107] S. H. LIEBERMAN, P. A. BOSS, J. CORTES, and W. T. ELAM. *Site Characterization and Analysis Penetrometer System (SCAPS) Heavy Metal Sensors Demonstration/Validation. Technology Demonstration Report.* SPAWAR Systems Center San Diego, décembre 2001. 114 p.
- [108] Dateline Los Alamos. Portable, remote unit screens solid and liquid materials for metal contamination, septembre 1996.
- [109] K. Y. YAMAMOTO, D. A. CREMERS, M. J. FERRIS, and L. E. FOSTER. Detection of metals in the environment using a portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument. *Appl. Spectrosc.*, 50 :222–233, 1996.
- [110] B. C. CASTLE, A. K. KNIGHT, K. VISSER, B. W. SMITH, and J. D. WINEFORDNER. Battery powered laser-induced plasma spectrometer for elemental determinations. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 :589–595, 1998.
- [111] Russell. S. HARMON, Frank C. DE LUCIA, Andrzej W. MIZIOLEK, Kevin L. MCNESBY, Roy A. WALTERS, and Patrick D. FRENCH. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) – an emerging field-portable sensor technology for real-time, in-situ geochemical and environmental analysis. *Geochemistry : Exploration, Environment, Analysis*, 5 :21–28, 2005.
- [112] R. T. WAINNER, R. S. HARMON, A. W. MIZIOLEK, K. L. MCNESBY, and P. D. FRENCH. Analysis of environmental lead contamination : comparison of LIBS field and laboratory instruments. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :777–793, 2001.

- [113] U.S. Department of Energy – Office of Fossil Energy – National Energy Technology Laboratory. Carbon sequestration. Technology roadmap and program plan – 2004, avril 2004. 28 p.
- [114] U.S. Department of Energy – Office of Fossil Energy – National Energy Technology Laboratory. Applied terrestrial carbon sequestration, avril 2004. Project facts, 2 p.
- [115] S. PALANCO, A. ALISES, J. CUÑAT, J. BAENA, and J. J. LASERNA. Development of a portable laser-induced plasma spectrometer with fully-automated operation and quantitative analysis capabilities. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 :933–938, 2003.
- [116] J. CUÑAT, S. PALANCO, F. CARRASCO, M. D. SIMÓN, and J. J. LASERNA. Portable instrument and analytical method using laser-induced breakdown spectrometry for in situ characterization of speleothems in karstic caves. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 :295–300, 2005.
- [117] C. LÓPEZ-MORENO, S. PALANCO, and J. J. LASERNA. Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :1479–1484, 2004.
- [118] B. SALLÉ, J.-L. LACOUR, E. VORS, P. FICHET, S. MAURICE, D. A. CREMERS, and R. C. WIENS. Laser-induced breakdown spectroscopy for mars surface analysis : capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements. *Spectrochim. Acta Part B*, 59 :1413–1422, 2004.
- [119] F. COLAO, R. FANTONI, V. LAZIC, and A. PAOLINI. LIBS application for analyses of martian crust analogues : search for the optimal experimental parameters in air and CO₂ atmosphere. *Appl. Phys. A*, 79 :143–152, 2004.
- [120] T. M. MOSKAL and D. W. HAHN. On-line sorting of wood treated with chromated copper arsenate using laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 56 :1337–1344, 2002.
- [121] M. Z. MARTIN, N. LABBÉ, T. G. RIALS, and S. D. WULLSCHLEGER. Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :1179–1185, 2005.
- [122] Herbert FINK, Ulrich PANNE, and Reinhard NIESSNER. Process analysis of recycled thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy. *Anal. Chem.*, 74 :4334–4342, 2002.
- [123] Michael STEPPUTAT and Reinhard NOLL. On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectrometry. *Appl. Opt.*, 42 :6210–6220, 2003.
- [124] Scott R. GOODE, Stephen L. MORGAN, Richard HOSKINS, and Allison OXSHER. Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 :1133–1138, 2000.
- [125] G. ARCA, A. CIUCCI, V. PALLESCHI, S. RASTELLI, and E. TOGNONI. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique. *Appl. Spectrosc.*, 51 :1102–1105, 1997.

- [126] Christopher R. DOCKERY, Jack E. PENDER, and Scott R. GOODE. Speciation of chromium via laser-induced breakdown spectroscopy of ion exchange polymer membranes. *Appl. Spectrosc.*, 59 :252–257, 2005.
- [127] Akshaya KUMAR, Fang Y. YUEH, Tracy MILLER, and Jagdish P. SINGH. Detection of trace elements in liquids by laser-induced breakdown spectroscopy with a Meinhard nebulizer. *Appl. Opt.*, 42 :6040–6046, 2003.
- [128] K. M. LO and N. H. CHEUNG. ArF laser-induced plasma spectroscopy for part-per-billion analysis of metal ions in aqueous solutions. *Appl. Spectrosc.*, 56 :682–688, 2002.
- [129] X. Y. PU and N. H. CHEUNG. ArF laser induced plasma spectroscopy of lead ions in aqueous solutions : Plume reheating with a second Nd :YAG laser pulse. *Appl. Spectrosc.*, 57 :588–590, 2003.
- [130] R. L. VANDER WAL, T. M. TICICH, J. R. WEST, and P. A. HOUSEHOLDER. Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 53 :1226, 1999.
- [131] Leon J. RADZIEMSKI, Thomas R. LOREE, David A. CREMERS, and Nelson M. HOFFMAN. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Anal. Chem.*, 55 :1246–1252, 1983.
- [132] R. E. NEUHAUSER, U. PANNE, R. NIESSNER, and P. WILBRING. On-line monitoring of chromium aerosols in industrial exhaust streams by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364 :720–726, 1999.
- [133] Madhavi MARTIN and Meng-Dawn CHENG. Detection of chromium aerosol using time-resolved laser-induced plasma spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 54 :1279–1285, 2000.
- [134] K. LOMBAERT, S. MOREL, L. LE MOYNE, P. ADAM, J. TARDIEU DE MALEISSYE, and J. AMOUROUX. Nondestructive analysis of metallic elements in diesel soot collected on filter : Benefits of laser induced breakdown spectroscopy. *Plasma Chem. Plasma. Proc.*, 24 :41–56, 2004.
- [135] L. DUDRAGNE, Ph. ADAM, and J. AMOUROUX. Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy : Application for qualitative and quantitative detection of fluorine, chlorine, sulfur, and carbon in air. *Appl. Spectrosc.*, 52 :1321–1327, 1998.
- [136] Montserrat Hidalgo NÚÑEZ, Paolo CAVALLI, Giuseppe PETRUCCI, and Nicolás OMENETTO. Analysis of sulfuric acid aerosols by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced photofragmentation. *Appl. Spectrosc.*, 54 :1805–1816, 2000.
- [137] Brian J. MARQUARDT, Scott R. GOODE, and S. Michael ANGEL. In situ determination of lead in paint by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic probe. *Anal. Chem.*, 68 :977–981, 1996.
- [138] Helena M. SOLO-GABRIELE, Timothy G. TOWNSEND, David W. HAHN, Thomas M. MOSKAL, Naila HOSEIN, Jenna JAMBECK, and Gary JACOBI. Evaluation of XRF and LIBS technologies for on-line sorting of CCA-treated wood waste. *Waste Management*, 24 :413–424, 2004.

- [139] Daniel MICHAUD, Eric PROULX, Jean-Guy CHARTRAND, and Louis BARRETTE. Shooting slurries with laser-induced breakdown spectroscopy : sampling is the name of the game. *Appl. Opt.*, 42 :6179–6183, 2003.

Bibliographie du Chapitre 3

- [1] B. N. CHICHKOV, C. MOMMA, S. NOLTE, F. VON ALVENSLEBEN, and A. TÜNNERMANN. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl. Phys. A*, 63 :109–115, 1996.
- [2] V. MARGETIC, A. PAKULEV, A. STOCKHAUS, M. BOLSHOV, K. NIEMAX, and R. HERGENRÖDER. A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples. *Spectrochim. Acta Part B*, 55 :1771–1785, 2000.
- [3] K. L. ELAND, D. N. STRATIS, T. LAI, M. A. BERG, S. R. GOODE, and S. M. ANGEL. Some comparisons of LIBS measurements using nanosecond and picosecond laser pulses. *Appl. Spectrosc.*, 55 :279–285, 2001.
- [4] K. L. ELAND, D. N. STRATIS, D. M. GOLD, S. R. GOODE, and S. M. ANGEL. Energy dependence of emission intensity and temperature in a LIBS plasma using femtosecond excitation. *Appl. Spectrosc.*, 55 :286–291, 2001.
- [5] B. LE DROGOFF, J. MARGOT, M. CHAKER, M. SABSABI, O. BARTHÉLEMY, T. W. JOHNSTON, S. LAVILLE, F. VIDAL, and Y. VON KAENEL. Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :987–1002, 2001.
- [6] P. P. PRONKO, S. K. DUTTA, J. SQUIER, J. V. RUDD, D. DU, and G. MOUROU. Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm. *Opt. Comm.*, 114 :106–110, 1995.
- [7] D. BÄUERLE, R. DENK, J. D. PEDARNIG, K. PIGLMAYER, J. HEITZ, and G. SCHREMS. Perspectives of laser processing and chemistry. *Appl. Phys. A*, 77 :203–207, 2003.
- [8] Paul K. KENNEDY, Daniel X. HAMMER, and Benjamin A. ROCKWELL. Laser-induced breakdown in aqueous media. *Prog. Quant. Electr.*, 21 :155–248, 1997.
- [9] D. ANGLOS. Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology. *Appl. Spectrosc.*, 55 :186A–205A, 2001.
- [10] Mikael MOTELICA-HEINO. *Développement du couplage ablation laser spectrométrie de masse à source d'ionisation plasma (LA-ICP-MS) pour l'analyse élémentaire du solide. Application à la caractérisation des métaux traces dans l'environnement.* Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1999.

- [11] Béatrice SALLÉ. *Étude de l'interaction laser-matériau appliquée à l'analyse élémentaire des solides*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1999.
- [12] D. VON DER LINDE, K. SOKOLOWSKI-TINTEN, and J. BIALKOWSKI. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime. *Appl. Surf. Sci.*, 109–110 :1–10, 1997.
- [13] E. G. GAMALY, A. V. RODE, B. LUTHER-DAVIES, and V. T. TIKHONCHUK. Ablation of solids by femtosecond lasers : Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. *Phys. Plasmas*, 9 :949–957, 2002.
- [14] Chunyi LIU, Xianglei MAO, Sam S. MAO, Ralph GREIF, and Richard E. RUSSO. Particle size dependent chemistry from laser ablation of brass. *Anal. Chem.*, 77 :6687–6691, 2005.
- [15] S. AMORUSO, R. BRUZZESE, N. SPINELLI, and R. VELOTTA. Characterization of laser-ablation plasmas. *J. Phys. B*, 32 :R131–R172, 1999.
- [16] Annemie BOGAERTS, Zhaoyang CHEN, Renaat GIJBELS, and Akos VERTES. Laser ablation for analytical sampling : what can we learn from modeling? *Spectrochim. Acta Part B*, 58 :1867–1893, 2003.
- [17] Annemie BOGAERTS, Zhaoyang CHEN, and Davide BLEINER. Laser ablation of copper in different background gases : comparative study by numerical modeling and experiments. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 :384–395, 2006.
- [18] S. LAVILLE, F. VIDAL, T. W. JOHNSTON, O. BARTHÉLEMY, M. CHAKER, B. LE DROG OFF, J. MARGOT, and M. SABSABI. Fluid modeling of the laser ablation depth as a function of the pulse duration for conductors. *Phys. Rev. E*, 66 :066415–1–7, 2002.
- [19] Sushmita R. FRANKLIN and R. K. THAREJA. Dependence of ablation parameters on the temperature and phase of ablated material. *J. Appl. Phys.*, 93 :5763–5768, 2003.
- [20] José M. VADILLO and J. Javier LASERNA. Laser-induced plasma spectrometry : truly a surface analytical tool. *Spectrochim. Acta Part B*, 59 :147–161, 2004.
- [21] Igor V. CRAVETCHI, Mike TASCHUK, Georg W. RIEGER, Ying Y. TSUI, and Robert FEDOSEJEVS. Spectrochemical microanalysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy : identification of precipitates. *Appl. Opt.*, 42 :6138–6147, 2003.
- [22] L. V. ZHIGILEI. Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation. *Appl. Phys. A*, 76 :339–350, 2003.
- [23] Antonio MIOTELLO and Roger KELLY. Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences. *Appl. Phys. Lett.*, 67 :3535–3537, 1995.
- [24] Jong H. YOO, Oleg V. BORISOV, Xianglei MAO, and Richard E. RUSSO. Existence of phase explosion during laser ablation and its effects on inductively coupled plasma-mass spectroscopy. *Anal. Chem.*, 73 :2288–2293, 2001.
- [25] Patrick LORAZO, Laurent J. LEWIS, and Michel MEUNIER. Short-pulse laser ablation of solids : From phase explosion to fragmentation. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :225502–1–4, 2003.

- [26] R. L. WEBB, J. T. DICKINSON, and G. J. EXARHOS. Characterization of particulates accompanying laser ablation of NaNO_3 . *J. Appl. Spectrosc.*, 51 :707, 1997.
- [27] M. PERVOLARAKI, P. E. DYER, and P. MONK. Ablation studies using a diode-pumped Nd :YVO₄ micro-laser. *Appl. Phys. A*, 79 :849–854, 2004.
- [28] S. S. MAO, F. QUÉRÉ, S. GUIZARD, X. MAO, R. E. RUSSO, G. PETITE, and P. MARTIN. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics. *Appl. Phys. A*, 79 :1695–1709, 2004.
- [29] L. V. KELDYSH. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP*, 20 :1307–1314, 1965.
- [30] James D. WINEFORDNER, Igor B. GORNUSHKIN, Tiffany CORRELL, Emily GIBB, Benjamin W. SMITH, and Nicolás OMENETTO. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars : special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :1061–1083, 2004.
- [31] M. D. PERRY, B. C. STUART, P. S. BANKS, M. D. FEIT, V. YANOVSKY, and A. M. RUBENCHIK. Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials. *J. Appl. Phys.*, 85 :6803–6810, 1999.
- [32] A. P. JOGLEKAR, H. LIU, E. MEYHÖFER, G. MOUROU, and A. J. HUNT. Optics at critical intensity : applications to nanomorphing. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 101 :5853–5861, 2004.
- [33] M. LENZNER, J. KRÜGER, S. SARTANIA, Z. CHENG, Ch. SPIELMANN, G. MOUROU, W. KAUTEK, and F. KRAUSZ. Femtosecond optical breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4076–4079, 1998.
- [34] R. FEDOSEJEVS, R. OTTMANN, R. SIGEL, G. KÜHNLE, S. SATMARI, and F. P. SCHÄFER. Absorption of femtosecond laser pulses in high-density plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1250–1253, 1990.
- [35] J.-P. SYLVESTRE, A. V. KABASHIN, E. SACHER, and M. MEUNIER. Femtosecond laser ablation of gold in water : influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution. *Appl. Phys. A*, 80 :753–758, 2005.
- [36] T. Q. JIA, Z. Z. XU, X. X. LI, R. X. LI, B. SHUAI, and F. L. ZHAO. Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :4382–4384, 2003.
- [37] D. VON DER LINDE and K. SOKOLOWSKI-TINTEN. The physical mechanisms of short-pulse laser ablation. *Appl. Surf. Sc.*, 154–155 :1–10, 2000.
- [38] C. LIU, X. L. MAO, S. S. MAO, X. ZENG, R. GREIF, and R. E. RUSSO. Nanosecond and femtosecond laser ablation of brass : Particulate and ICPMS measurements. *Anal. Chem.*, 76 :379–383, 2004.
- [39] C. NOUVELLON, C. CHALÉARD, J. L. LACOUR, and P. MAUCHIEN. Stoichiometry study of laser produced plasma by optical emission spectroscopy. *Appl. Surf. Sc.*, 138–139 :306–310, 1999.

- [40] J. KOCH, A. VON BOHLEN, R. HERGENRÖDER, and K. NIEMAX. Particle-size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :267–272, 2004.
- [41] Yuheng CHEN, Valery BULATOV, Liviu SINGER, Josef STRICKER, and Israel SCHECHTER. Mapping and elemental fractionation of aerosols generated by laser-induced breakdown ablation. *Anal. Bioanal. Chem.*, 383 :1090–1097, 2005.
- [42] J.-L. TODOLÍ and J.-M. MERMET. Study of polymer ablation products obtained by ultraviolet laser ablation – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 53 :1645–1656, 1998.
- [43] Richard E. RUSSO, Xianglei MAO, Jhanis J. GONZALEZ, and Samuel S. MAO. Femtosecond laser ablation ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 :1072–1075, 2002.
- [44] A. SEMEROK, C. CHALÉARD, V. DETALLE, J.-L. LACOUR, P. MAUCHIEN, P. MEYNADIER, C. NOUVELLON, B. SALLÉ, P. PALIANOV, M. PERDRIX, and G. PETITE. Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses. *Appl. Surf. Sci.*, 138–139 :311–314, 1999.
- [45] J. E. CARRANZA and D. W. HAHN. Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Chem.*, 74 :5450–5454, 2002.
- [46] B. LE DROGOFF, J. MARGOT, F. VIDAL, S. LAVILLE, M. CHAKER, M. SAB-SABI, T. W. JOHNSTON, and O. BARTHELEMY. Influence of the laser pulse duration on laser-produced plasma properties. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 13 :223–230, 2004.
- [47] X. ZENG, X. L. MAO, R. GREIF, and R. E. RUSSO. Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon. *Appl. Phys. A*, 80 :237–241, 2005.
- [48] B. C. STUART, M. D. FEIT, S. HERMAN, A. M. RUBENCHIK, B. W. SHORE, and M. D. PERRY. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. B*, 53 :1749–1761, 1996.
- [49] C. LE BLANC. *Principes et réalisation d’une source laser terawatt femtoseconde basée sur le saphir dopé au titane. Caractérisation des impulsions produites et démonstration du régime d’intensité au niveau de 10^{18} W/cm²*. Thèse de doctorat, École Polytechnique, 1993.
- [50] J.-B. SIRVEN, B. BOUSQUET, L. CANIONI, and L. SARGER. Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses. *Spectrochim. Acta Part B*, 59 :1033–1039, 2004.
- [51] Valery BULATOV, Rivie KRASNIKER, and Israel SCHECHTER. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by combined multifiber spatial and temporal resolutions. *Anal. Chem.*, 70 :5302–5311, 1998.
- [52] Brian T. FISHER, Howard A. JOHNSEN, Steven G. BUCKLEY, and David W. HAHN. Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spec-

- troscopy detection and analysis of toxic metals. *Appl. Spectrosc.*, 55 :1312–1319, 2001.
- [53] M. CORSI, G. CRISTOFORETTI, M. HIDALGO, D. IRIARTE, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, and E. TOGNONI. Temporal and spatial evolution of a laser-induced plasma from a steel target. *Appl. Spectrosc.*, 57 :715–721, 2003.
- [54] M. KOMPITSAS, F. ROUBANI-KALANTZOPOULOU, I. BASSIOTIS, A. DIAMANTOPOULOU, and A. GIANNOUDAKOS. *Laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) as an efficient method for elemental analysis of environmental samples*. Dresden/FRG, juin 2000.
- [55] D. J. O. ORZI and G. M. BILMES. Identification and measurement of dirt composition of manufactured steel plates using laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 58 :1475–1480, 2004.
- [56] O. BARTHÉLEMY, J. MARGOT, M. CHAKER, M. SABSABI, F. VIDAL, T. W. JOHNSTON, S. LAVILLE, and B. LE DROGOFF. Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :905–914, 2005.
- [57] S. LAVILLE, F. VIDAL, T. W. JOHNSTON, M. CHAKER, B. LE DROGOFF, O. BARTHÉLEMY, J. MARGOT, and M. SABSABI. Modeling the time evolution of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences. *Phys. Plasmas*, 11 :2182–2190, 2004.
- [58] B. LE DROGOFF, M. CHAKER, J. MARGOT, M. SABSABI, O. BARTHÉLEMY, T. W. JOHNSTON, S. LAVILLE, and F. VIDAL. Influence of the laser pulse duration on spectrochemical analysis of solids by laser-induced plasma spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 58 :122–129, 2004.
- [59] G. W. RIEGER, M. TASCHUK, Y. Y. TSUI, and R. FEDOSEJEVS. Comparative study of laser-induced plasma emission from microjoule picosecond and nanosecond KrF-laser pulses. *Spectrochim. Acta Part B*, 58 :497–510, 2003.
- [60] A. SEMEROK and P. MAUCHIEN. Ultrashort pulse laser ablation for surface elemental analysis. *The Review of Laser Engineering*, 33 :530–536, 2005.
- [61] M. CAPITELLI, G. COLONNA, M. CATELLA, F. CAPITELLI, and A. ELETSKII. On the relaxation of electron energy distribution function in LIBS plasmas. *Chem. Phys. Lett.*, 316 :517–523, 2000.
- [62] H. R. GRIEM. *Principles of plasma spectroscopy*. Cambridge University Press, 1997.
- [63] I. B. GORNUSHKIN, A. Ya. KAZAKOV, N. OMENETTO, B. W. SMITH, and J. D. WINEFORDNER. Radiation dynamics of post-breakdown laser induced plasma. *Spectrochim. Acta Part B*, 59 :401–418, 2004.
- [64] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium/.
- [65] T. FUJIMOTO and R. W. P. MCWHIRTER. Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 42 :6588–6601, 1990.

- [66] D. BULAJIC, M. CORSI, G. CRISTOFORETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, and E. TOGNONI. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 :339–353, 2002.
- [67] V. LAZIC, R. BARBINI, F. COLAO, R. FANTONI, and A. PALUCCI. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :807–820, 2001.
- [68] A. CIUCCI, M. CORSI, V. PALLESCHI, S. RASTELLI, A. SALVETTI, and E. TOGNONI. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 53 :960–964, 1999.
- [69] O. BARTHÉLEMY, J. MARGOT, S. LAVILLE, F. VIDAL, M. CHAKER, B. LE DROGOFF, T. W. JOHNSTON, and M. SABSABI. Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma. *Appl. Spectrosc.*, 59 :529–536, 2005.
- [70] M. CAPITELLI, F. CAPITELLI, and A. ELETSKII. Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas. *Spectrochim. Acta Part B*, 55 :559–574, 2000.
- [71] J. D. HUBA. *NRL plasma formulary*. Naval Research Laboratory. The Office of Naval Research, Washington, 2002.
- [72] National Institute of Standard Technology (NIST). NIST Atomic Spectra Database, <http://www.nist.gov>.
- [73] A. DE GIACOMO. Experimental characterization of metallic titanium-laser induced plasma by time and space resolved optical emission spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 58 :71–83, 2003.
- [74] A. DE GIACOMO, M. DELL’AGLIO, A. SANTAGATA, and R. TEGHIL. Early stage emission spectroscopy study of metallic titanium plasma induced in air by femtosecond- and nanosecond-laser pulses. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :935–947, 2005.
- [75] Stéphane LAVILLE. *Modélisation des plasmas produits par laser dans le contexte de la technique d’analyse multi-élémentaire de matériaux solides*. Thèse de doctorat, INRS, Canada, 2003.
- [76] J. A. AGUILERA and C. ARAGÓN. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochim. Acta Part B*, 59 :1861–1876, 2004.
- [77] B. C. CASTLE, K. VISSER, B. W. SMITH, and J. D. WINEFORDNER. Level populations in a laser-induced plasma on a lead target. *Spectrochim. Acta Part B*, 52 :1995–2009, 1997.
- [78] M. CORSI, G. CRISTOFORETTI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, and E. TOGNONI. A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by laser induced plasma spectroscopy. *Eur. Phys. J. D*, 13 :373–377, 2001.

- [79] Michela CORSI, Gabriele CRISTOFORETTI, Montserrat HIDALGO, Stefano LEGNAIOLI, Vincenzo PALLESCHI, Azenio SALVETTI, Elisabetta TOGNONI, and Chiara VALLEBONA. Application of laser-induced breakdown spectroscopy technique to hair tissue mineral analysis. *Appl. Opt.*, 42 :6133–6137, 2003.

Bibliographie du Chapitre 4

- [1] M. BLANCO and I. VILLARROYA. NIR spectroscopy : a rapid-response analytical tool. *Trends Anal. Chem.*, 21 :240–250, 2002.
- [2] I. B. GORNUSHKIN, B. W. SMITH, H. NASAJPOUR, and J. D. WINEFORDNER. Identification of solid materials by correlation analysis using a microscopic laser-induced plasma spectrometer. *Anal. Chem.*, 71 :5157–5164, 1999.
- [3] R. SATTMANN, I. MÖNCH, H. KRAUSE, R. NOLL, S. COURIS, A. HATZIAPOSTOULOU, A. MAVROMANOLAKIS, C. FOTAKIS, E. LARRAURI, and R. MIGUEL. Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification. *Appl. Spectrosc.*, 52 :456–461, 1998.
- [4] Richard WISBRUN, Israel SCHECHTER, Reinhard NIESSNER, Hartmut SCHROEDER, and Karl L. KOMPA. Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy. *Anal. Chem.*, 66 :2964–2975, 1994.
- [5] N. H. YOUNAN and H. ZHANG. Adaptive signal enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 53 :612–617, 1999.
- [6] Ota SAMEK, Helmut H. TELLE, and David C.S. BEDDOWS. Laser-induced breakdown spectroscopy : a tool for real-time, in vitro and in vivo identification of carious teeth. *BMC Oral Health*, 1, 2001.
- [7] Herbert FINK, Ulrich PANNE, and Reinhard NIESSNER. Process analysis of recycled thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy. *Anal. Chem.*, 74 :4334–4342, 2002.
- [8] Gerald C. LALOR and Chaosheng ZHANG. Multivariate outlier detection and remediation in geochemical databases. *Sci. Total Environ.*, 281 :99–109, 2001.
- [9] National Institute of Standard Technology (NIST). NIST Atomic Spectra Database, <http://www.nist.gov>.
- [10] J. BENGOCHEA, C. ARAGÓN, and J. A. AGUILERA. Asymmetric Stark broadening of the Fe I 538.34 nm emission line in a laser induced plasma. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :897–904, 2005.
- [11] C. ARAGÓN, J. A. AGUILERA, and F. PEÑALBA. Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd :YAG laser. *Appl. Spectrosc.*, 53 :1259–1267, 1999.

- [12] D. A. CREMERS and L. J. RADZIEMSKI. Detection of chlorine in air by laser-induced breakdown spectrometry. *Anal. Chem.*, 55 :1252–1256, 1983.
- [13] Leon J. RADZIEMSKI, Thomas R. LOREE, David A. CREMERS, and Nelson M. HOFFMAN. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Anal. Chem.*, 55 :1246–1252, 1983.
- [14] Valery BULATOV, Rivie KRASNIKER, and Israel SCHECHTER. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by combined multifiber spatial and temporal resolutions. *Anal. Chem.*, 70 :5302–5311, 1998.
- [15] J. E. CARRANZA and D. W. HAHN. Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 :779–790, 2002.
- [16] L. FORNARINI, F. COLAO, R. FANTONI, V. LAZIC, and V. SPIZZICCHINO. Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy : A theoretical and experimental approach. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :1186–1201, 2005.
- [17] V. LAZIC, R. FANTONI, F. COLAO, A. SANTAGATA, A. MORONE, and V. SPIZZICCHINO. Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :429–436, 2004.
- [18] L. ST-ONGE, E. KWONG, M. SABSABI, and E. B. VADAS. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 :1131–1140, 2002.
- [19] Liang XU, Valery BULATOV, Vladimir V. GRIDIN, and Israel SCHECHTER. Absolute analysis of particulate materials by laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Chem.*, 69 :2103–2108, 1997.
- [20] J. A. BOLGER. Semi-quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of mineral drill core. *Appl. Spectrosc.*, 54 :181–189, 2000.
- [21] P. A. MOSIER-BOSS, S. H. LIEBERMAN, and G. A. THERIAULT. Field demonstrations of a direct push FO-LIBS metal sensor. *Environ. Sci. Technol.*, 36 :3968–3976, 2002.
- [22] P. A. MOSIER-BOSS and S. H. LIEBERMAN. Detection of lead derived from automotive scrap residue using a direct push fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy metal sensor. *Appl. Spectrosc.*, 59 :1445–1456, 2005.
- [23] R. BARBINI, F. COLAO, R. FANTONI, A. PALUCCI, and F. CAPITELLI. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils. *Appl. Phys. A*, 69 [Suppl.] :S175–S178, 1999.
- [24] S. CONESA, S. PALANCO, and J. J. LASERNA. Acoustic and optical emission during laser-induced plasma formation. *Spectrochim. Acta Part B*, 59 :1395–1401, 2004.
- [25] C. CHALÉARD, P. MAUCHIEN, N. ANDRE, J. UEBBING, J. L. LACOUR, and C. GEERTSEN. Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 :183–188, 1997.

- [26] S. I. GORNUSHKIN, I. B. GORNUSHKIN, J. M. ANZANO, B. W. SMITH, and J. D. WINEFORDNER. Effective normalization technique for correction of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy detection of magnesium in powdered samples. *Appl. Spectrosc.*, 56(4) :433–436, 2002.
- [27] B. C. CASTLE, A. K. KNIGHT, K. VISSER, B. W. SMITH, and J. D. WINEFORDNER. Battery powered laser-induced plasma spectrometer for elemental determinations. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 :589–595, 1998.
- [28] R. T. WAINNER, R. S. HARMON, A. W. MIZIOLEK, K. L. MCNESBY, and P. D. FRENCH. Analysis of environmental lead contamination : comparison of LIBS field and laboratory instruments. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :777–793, 2001.
- [29] T. M. MOSKAL and D. W. HAHN. On-line sorting of wood treated with chromated copper arsenate using laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 56 :1337–1344, 2002.
- [30] Helena M. SOLO-GABRIELE, Timothy G. TOWNSEND, David W. HAHN, Thomas M. MOSKAL, Naila HOSEIN, Jenna JAMBECK, and Gary JACOBI. Evaluation of XRF and LIBS technologies for on-line sorting of CCA-treated wood waste. *Waste Management*, 24 :413–424, 2004.
- [31] Christopher R. DOCKERY and Scott R. GOODE. Laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of gunshot residues on the hands of a shooter. *Appl. Opt.*, 42 :6153–6158, 2003.
- [32] Nancy J. MCMILLAN, Catherine E. MCMANUS, Russell S. HARMON, Frank C. DE LUCIA JR, and Andrzej W. MIZIOLEK. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of complex silicate minerals - beryl. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385 :263–271, 2006.
- [33] Scott R. GOODE, Stephen L. MORGAN, Richard HOSKINS, and Allison OXSHER. Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 :1133–1138, 2000.
- [34] Frank C. DE LUCIA, JR., Russell S. HARMON, Kevin L. MCNESBY, Raymond J. WINKEL, JR., and Andrzej W. MIZIOLEK. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of energetic materials. *Appl. Opt.*, 42 :6148–6152, 2003.
- [35] J. M. ANZANO, I. B. GORNUSHKIN, B. W. SMITH, and J. D. WINEFORDNER. Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification. *Polym. Eng. Sci.*, 40 :2423–2429, 2000.
- [36] Akshaya KUMAR, Fang-Yu YUEH, Jagdish P. SINGH, and Shane BURGESS. Characterization of malignant tissue cells by laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Opt.*, 43 :5399–5403, 2004.
- [37] T. KIM, Z. G. SPECHT, P. S. VARY, and C. T. LIN. Spectral fingerprints of bacterial strains by laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 108 :5477–5482, 2004.
- [38] Stéphane MOREL, Nicolas LEONE, Philippe ADAM, and Jacques AMOUROUX. Detection of bacteria by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Opt.*, 42 :6184–6191, 2003.

- [39] Cristina LÓPEZ-MORENO, Santiago PALANCO, J. Javier LASERNA, Frank DELUCIA JR, Andrzej W. MIZIOLEK, Jeremy ROSE, Roy A. WALTERS, and Andrew I. WHITEHOUSE. Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 :55–60, 2006.
- [40] Michael STEPPUTAT and Reinhard NOLL. On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectrometry. *Appl. Opt.*, 42 :6210–6220, 2003.
- [41] Harald MARTENS and Tormod NÆS. *Multivariate calibration*. John Wiley & Sons, Chichester, New-York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989. 422 p.
- [42] M. J. ADAMS. *Chemometrics in analytical spectroscopy*. RSC Analytical Spectroscopy Monographs, Cambridge, 2nd edition, 2004. 230 p.
- [43] C. A. MUNSON, F. C. DE LUCIA JR., T. PIEHLER, K. L. MCNESBY, and A. W. MIZIOLEK. Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :1217–1224, 2005.
- [44] Walter LINDBERG, Jan-Ake PERSSON, and Svante WOLD. Partial least-squares method for spectrofluorimetric analysis of mixtures of humic acid and lignin-sulfonate. *Anal. Chem.*, 55 :643–648, 1983.
- [45] Pedro Luis LÓPEZ-DE-ALBA, Katarzyna WRÓBEL-KACZMARCZYK, Kazimierz WRÓBEL, Leticia LÓPEZ-MARTINEZ, and Judith AMADOR HERNÁNDEZ. Spectrophotometric determination of Allura Red (R40) in soft drink powders using the universal calibration matrix for partial least squares multivariate method. *Anal. Chim. Acta*, 330 :19–29, 1996.
- [46] David M. HAALAND and Edward V. THOMAS. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Anal. Chem.*, 60 :1193–1202, 1988.
- [47] Yves ROGGO. *Détermination de la qualité de la betterave sucrière par spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.
- [48] Svante WOLD, Michael SJÖSTRÖM, and Lennart ERIKSSON. PLS-regression : a basic tool of chemometrics. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 58 :109–130, 2001.
- [49] R. BEALE and T. JACKSON. *Neural computing : an introduction*. Adam Hilger, Bristol, New York, Philadelphia, 1990. 242 p.
- [50] Alan C. SAMUELS, Frank C. DELUCIA JR., Kevin L. MCNESBY, and Andrzej W. MIZIOLEK. Laser-induced breakdown spectroscopy of bacterial spores, molds, pollens, and protein : initial studies of discrimination potential. *Appl. Opt.*, 42 :6205–6209, 2003.
- [51] J. D. HYBL, G. A. LITHGOW, and S. G. BUCKLEY. Laser-induced breakdown spectroscopy detection and classification of biological aerosols. *Appl. Spectrosc.*, 57 :1207–1215, 2003.

- [52] M. Z. MARTIN, N. LABBÉ, T. G. RIALS, and S. D. WULLSCHLEGER. Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 :1179–1185, 2005.
- [53] J. AMADOR-HERNÁNDEZ, J. M. FERNÁNDEZ-ROMERO, and M. D. LUQUE DE CASTRO. Three-dimensional analysis of screen-printed electrodes by laser induced breakdown spectrometry and pattern recognition. *Anal. Chim. Acta*, 435 :227–238, 2001.
- [54] J. AMADOR-HERNÁNDEZ, L. E. GARCÍA-AYUSO, J. M. FERNÁNDEZ-ROMERO, and M. D. LUQUE DE CASTRO. Partial least squares regression for problem solving in precious metal analysis by laser induced breakdown spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 6 :587–593, 2000.
- [55] J. L. LUQUE-GARCIA, R. SOTO-AYALA, and M. D. LUQUE DE CASTRO. Determination of the major elements in homogeneous and heterogeneous samples by tandem laser-induced breakdown spectroscopy-partial least square regression. *Microchem. J.*, 73 :355–362, 2002.
- [56] A. JURADO-LÓPEZ and M. D. LUQUE DE CASTRO. Chemometric approach to laser-induced breakdown analysis of gold alloys. *Appl. Spectrosc.*, 57 :349–352, 2003.
- [57] A. JURADO-LÓPEZ and M. D. LUQUE DE CASTRO. An atypical interlaboratory assay : Looking for an updated hallmark (-jewelry) method. *Anal. Bioanal. Chem.*, 372 :109–114, 2002.
- [58] L. E. GARCÍA-AYUSO, J. AMADOR-HERNÁNDEZ, J. M. FERNÁNDEZ-ROMERO, and M. D. LUQUE DE CASTRO. Characterization of jewellery products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 457 :247–256, 2002.
- [59] Jong-Il YUN, Reinhardt KLENZE, and Jae-Il KIM. Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt simulants. Part II : Analyses of molten glass samples. *Appl. Spectrosc.*, 56 :852–858, 2002.
- [60] M. KRAUSHAAR, R. NOLL, and H.-U. SCHMITZ. Slag analysis with laser-induced breakdown spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 57 :1282–1287, 2003.
- [61] R. L. GREEN, M. D. MOWERY, J. A. GOOD, J. P. HIGGINS, S. M. ARRIVO, K. MCCOULOUGH, A. MATEOS, and R. A. REED. Comparison of near-infrared and laser-induced breakdown spectroscopy for determination of magnesium stearate in pharmaceutical powders and solid dosage forms. *Appl. Spectrosc.*, 59 :340–347, 2005.
- [62] J.-B. SIRVEN, B. BOUSQUET, L. CANIONI, and L. SARGER. Laser-induced breakdown spectroscopy of composite samples : Comparison of advanced chemometrics methods. *Anal. Chem.*, 78 :1462–1469, 2006.
- [63] J.-B. SIRVEN, B. BOUSQUET, L. CANIONI, L. SARGER, S. TELLIER, M. POTIN-GAUTIER, and I. LE HECHO. Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385 :256–262, 2006.

- [64] Lloyd A. CURRIE. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Anal. Chim. Acta*, 391 :105–126, 1999.
- [65] M. C. ORTIZ, L. A. SARABIA, A. HERRERO, M. S. SÁNCHEZ, M. B. SANZ, M. E. RUEDA, D. GIMÉNEZ, and M. E. MELÉNDEZ. Capability of detection of an analytical method evaluating false positive and false negative (ISO 11843) with partial least squares. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 69 :21–33, 2003.
- [66] V. LAZIC, R. BARBINI, F. COLAO, R. FANTONI, and A. PALUCCI. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :807–820, 2001.
- [67] Svante WOLD, Henrik ANTTI, Fredrik LINDGREN, and Jerker OHMAN. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 44 :175–185, 1998.
- [68] M. BLANCO, S. MASPOCH, I. VILLARROYA, X. PERALTA, J. M. GONZÁLEZ, and J. TORRES. Determination of physical properties of bitumens by use of near-infrared spectroscopy with neural networks. Joint modelling of linear and non-linear parameters. *Analyst*, 126 :378–382, 2001.
- [69] N. DUPUY, C. RUCKEBUSH, L. DUPONCHEL, P. BEURDELEY-SAUDOU, B. AMRAM, J. P. HUVENNE, and P. LEGRAND. Quantitative determination of polymer and mineral content in paper coatings by infrared spectroscopy. Improvements by non-linear treatments. *Anal. Chim. Acta*, 335 :79–85, 1996.
- [70] Paul J. GEMPERLINE, James R. LONG, and Vasilis G. GREGORIOU. Nonlinear multivariate calibration using principal components regression and artificial neural networks. *Anal. Chem.*, 63 :2313–2323, 1991.
- [71] James R. LONG, Vasilis G. GREGORIOU, and Paul J. GEMPERLINE. Spectroscopic calibration and quantitation using artificial neural networks. *Anal. Chem.*, 62 :1791–1797, 1990.
- [72] Cyril RUCKEBUSH. *Spectroscopie infrarouge et chimiométrie pour l'instrumentation en chimie analytique des procédés. Application au suivi de l'hydrolyse d'hémoglobine bovine*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2000.
- [73] W. WU and D. L. MASSART. Artificial neural networks in classification of NIR spectral data : Selection of the input. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 35 :127–135, 1996.
- [74] H. ABDOLLAHI and L. BAGHERI. Simultaneous spectrophotometric determination of Vitamin K3 and 1,4-naphthoquinone after cloud point extraction by using genetic algorithm based wavelength selection-partial least squares regression. *Anal. Chim. Acta*, 514 :211–218, 2004.
- [75] D. JOUAN-RIMBAUD, D.-L. MASSART, R. LEARDI, and O. E. DE NOORD. Genetic algorithms as a tool for wavelength selection in multivariate calibration. *Anal. Chem.*, 67 :4295–4301, 1995.

- [76] M. L. GRIFFITHS, D. SVOZIL, P. WORSFOLD, S. DENHAM, and E. Hywel EVANS. Variable reduction algorithm for atomic emission spectra : application to multivariate calibration and quantitative analysis of industrial samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 :800–812, 2002.
- [77] O. GUALDRÓN, E. LLOBET, J. BREZMES, X. VILANOVA, and X. CORREIG. Coupling fast variable selection methods to neural network-based classifiers : Application to multisensor systems. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 114 :522–529, 2006.
- [78] N. BENOUDJIT, D. FRANÇOIS, M. MEURENS, and M. VERLEYSSEN. Spectrophotometric variable selection by mutual information. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 74 :243–251, 2004.
- [79] A. ALEXANDRIDIS, P. PATRINOS, H. SARIMVEIS, and G. TSEKOURAS. A two-stage evolutionary algorithm for variable selection in the development of RBF neural network models. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 75 :149–162, 2005.
- [80] A. ELEUTERI, R. TAGLIAFERRI, and L. MILANO. A novel information geometric approach to variable selection in MLP networks. *Neural Networks*, 18 :1309–1318, 2005.
- [81] Raphael LINKER, Itzhak SHMULEVICH, Amit KENNY, and Avi SHAVIV. Soil identification and chemometrics for direct determination of nitrate in soils using FTIR-ATR mid-infrared spectroscopy. *Chemosphere*, 61 :652–658, 2005.
- [82] Y. ZHANG, H. LI, A. HOU, and J. HAVEL. Artificial neural networks based on principal component analysis input selection for quantification in overlapped capillary electrophoresis peaks. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 82 :165–175, 2006.
- [83] Chang Kyoo YOO, Jong-Min LEE, P. A. VANROLLEGHEM, and In-Beum LEE. On-line monitoring of batch processes using multiway independent component analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 71 :151–163, 2004.
- [84] J. KIM, A. MOWAT, P. POOLE, and N. KASABOV. Linear and non-linear pattern recognition models for classification of fruit from visible-near infrared spectra. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 51 :201–216, 2000.

Index

- ablation
 - électrostatique, 112
 - femtoseconde, 110
 - nanoseconde, 107
 - profondeur d', 82
 - résolution spatiale, 77
 - seuil d', 80, 108
 - temps caractéristiques, 107
 - thermique, 109
- adsorption, 31
- AFNOR, 36
 - analyse chimique des sols, 53
 - sols et boues, 49
- alliage cuivre–zinc, 113
- analyse bivariable, 58
- Analyse en Composantes Principales, 155, 176, 182
- analyse isotopique, 59
- analyse qualitative
 - Analyse en Composantes Principales, 155, 176, 182
 - autres techniques, 158
 - classification d'échantillons, 175
 - identification de sols, 182
 - par LIBS, 151
 - par réseaux de neurones, 184
- analyse quantitative
 - CF-LIBS, 136
 - courbe d'étalonnage, 149, 188
 - de sols, 187, 197, 201
 - par chimométrie, 159
 - régression PLS, 161, 187
 - réseaux de neurones, 166, 197
 - supervisée, 159
- anomalies naturelles, 60
- argiles, 28
- ASPITET, programme, 36, 50
- auto-absorption, 87, 140
- biodisponibilité, 37
- Boltzmann
 - équation de, 136
 - statistique de, 132
- boues de station d'épuration, 49
- Bremsstrahlung, 73, 131
 - émission au cours du temps, 121
- Bremsstrahlung inverse, 108
- broyage, 53
- catégories de danger des substances, 40
- circulation automobile, 35
- classification d'échantillons, 175
- collisionnel–radiatif
 - modèle, 131
- conduction de la chaleur, 108
- contamination
 - atmosphérique, 33
 - d'origine agricole, 35
 - diffuse, 33
 - ponctuelle, 33
- courbe d'étalonnage, 149, 188
- cycle bio-géochimique, 32
- degré d'exposition, 44
- densité critique, 109, 111
- Echantillonnage des sols, 62
- effets de matrice, 95, 152
 - analyse simultanée de deux matrices, 201
- Elément
 - macro-élément, 30
 - majeur, 30
 - micro-élément, 30

- oligo-élément, 30
- trace, 30
- Equilibre coronal, 133
- Equilibre Thermodynamique Local
 - définition et critères, 134
 - validité, 142
- excitation collisionnelle, 131
- explosion de phase, 109

- facteur d'interférence atmosphérique, 33
- fluence, 81, 126
- fluorescence X, 67
- fond pédo-géochimique naturel, 57
- fractionnement, 113
- fragmentation, 109, 112
- fusion alcaline, 54

- granulométrie, 29, 61

- ionisation
 - collisionnelle, 131
 - multiphotonique, 110
 - par avalanche, 108
 - photoionisation, 108
 - temps caractéristique, 139
 - tunnel, 110

- justesse de la mesure, 186

- kaolinite, 28, 174

- LIBS
 - analyse des sols, 173
 - atouts, 74
 - CF-LIBS, 136
 - et chimométrie, 170
 - et environnement, 95
 - et fluorescence X, 102
 - historique, 72
 - instruments de terrain, 98
 - modélisation complète, 134
 - nanoseconde/femtoseconde, 106
 - paramètres expérimentaux, 76
 - principe, 72
 - sur les sols, 95
 - traitement des déchets, 100
 - traitement des spectres, 148

- limite de détection, 186
- LOEC, 44
- longueur de diffusion thermique, 107

- métaux
 - abondance naturelle, 27
 - d'usage courant, 26
 - définition, 30
 - forme dans les sols, 32
 - stratégiques, 26
 - utilisation dans l'industrie, 27
- métaux lourds
 - d'origine anthropique, 33, 57
 - d'origine naturelle, 32
 - définition, 30
 - demi-vie biologique, 40
 - persistance, 37
 - pollution par les, 36
 - toxicologie, 39
- matières organiques, 29
- mesure, 46
 - de surface, 65
 - sur site, 66
- Minamata, 39
- mise en solution, 53
 - limite de détection, 55
 - sources d'erreur, 55
- mobilité, 37
- montmorillonite, 28

- NOEC, 44
- normalisation des spectres, 149, 189

- OMS, 43
- Orthogonal Signal Correction, 190

- pénétrromètre, 67
- paramètres expérimentaux
 - collecte du signal, 88
 - détecteur, 93
 - durée d'impulsion, 77
 - fluence, 81
 - focalisation, 83
 - gaz ambiant, 86
 - granulométrie, 85
 - humidité, 85
 - longueur d'onde, 79

- pression, 86
- spectromètre, 89
- particules
 - contribuant au signal LIBS, 116
 - stœchiométrie, 113
 - taille des, 113
- plasma
 - émission résolue en temps, 118
 - épaisseur optique, 108
 - formation, voir *ablation*
 - mécanismes d'émission, 131
 - température, 134
- pollution
 - atmosphérique, 33
 - des sols, 29
- précision de la mesure, 186
- réduction des données, 204
- régime nanoseconde/femtoseconde
 - Bremsstrahlung, 121
 - comparaison directe, 127
 - effet de la fluence, 126
 - raies d'émission, 122
- régression PLS, 161
 - analyse des sols, 190, 202
 - effet de la bande spectrale, 190
 - effet de la dérivation, 191
 - effet de la linéarité, 192
 - effet du lissage, 191
 - limites, 193
 - linéarisée, 194
 - Orthogonal Signal Correction, 190
 - simulation, 165
 - surapprentissage, 162
 - VS réseaux de neurones, 200
- réseaux de neurones, 166
 - étalonnage, 198
 - analyse des sols, 197, 203
 - apprentissage, 168
 - effet de la bande spectrale, 199, 206
 - effet de la dérivation, 199
 - effet du lissage, 199
 - sélection des variables, 208
 - VS courbe d'étalonnage, 200
 - VS régression PLS, 200
- recombinaison
 - à 3 corps, 131
 - radiative, 131
- recombinaisons ioniques, 138
- relation dose-réponse, 44
- ressources naturelles, 26
- risque
 - évaluation du, 43
 - évaluation simplifiée, 45
- roche-mère, altération de, 32
- sélection des variables, 208
- Saha
 - équation de, 136
- sols
 - acidité, 38
 - analyse par LIBS, 173
 - composition, 28
 - définition, 28
 - dépollution, 47
 - différenciation, 32
 - horizon, 28
 - identification de, 182
 - réglementation, 52
- solubilité, 37
- solution du sol, 28
- spéciation, 36, 38, 53, 57
- spectromètre, 89
 - Echelle, 91
- teneur totale, 53, 57
 - dans les sols, 36, 60
 - en fonction de la profondeur, 59
- traitement des spectres
 - analyse qualitative, 151
 - chimométrie, 154, 170
 - normalisation, 149, 189
- valeurs toxicologiques de référence, 42
- variabilité, sources de, 60
- VCI, 50
- VDSS, 50