



HAL
open science

Étude des techniques de spectrométrie de plasma pour l'analyse de matériaux à spectres optiques complexes : application aux terres rares et aux matériaux plastiques

Sophie Barbier

► To cite this version:

Sophie Barbier. Étude des techniques de spectrométrie de plasma pour l'analyse de matériaux à spectres optiques complexes : application aux terres rares et aux matériaux plastiques. Chimie analytique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10279 . tel-01128216

HAL Id: tel-01128216

<https://theses.hal.science/tel-01128216>

Submitted on 9 Mar 2015

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.

THESE

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD, LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON, ED 206

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LYON 1

Spécialité : Chimie

Par

Sophie BARBIER

**ETUDE DES TECHNIQUES DE SPECTROMETRIE DE PLASMA POUR L'ANALYSE DE
MATERIAUX A SPECTRES OPTIQUES COMPLEXES: APPLICATION AUX TERRES
RARES ET AUX MATERIAUX PLASTIQUES**

Soutenue le 5 décembre 2014

Devant le jury composé de :

M. LEONARD Didier	Université Claude Bernard, Lyon 1	Président
M. GIAMARCHI Philippe	Université de Bretagne Occidentale	Rapporteur
M. FICHET Pascal	CEA Saclay	Rapporteur
M. YU Jin	Université Claude Bernard, Lyon 1	Examineur
Mme GILON Nicole	Université Claude Bernard, Lyon 1	Directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie
Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud –
Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C.
BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C.
VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en
Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme. la Professeure A-M.
SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges
TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques
et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury, à commencer par Monsieur Didier Léonard qui a accepté de présider ce jury et à Monsieur Philippe Giamarchi et Monsieur Pascal Fichet d'avoir consenti à examiner ce travail en qualité de rapporteurs.

Je remercie vivement ma directrice de thèse, Madame Nicole Gilon-Delépine pour son soutien et pour m'avoir initié aux techniques de spectrométrie de plasma. Ses conseils avisés et ses remarques pertinentes ont permis l'avancement et la réalisation de ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble de mes collègues et notamment Sébastien Perrier pour les nombreuses discussions et tous les conseils qu'il a pu me donner pour mener à bien ce travail, Flory-Anne Barreda avec qui j'ai pu travailler au début de ma thèse et qui m'a toujours soutenue ainsi que Florian Trichard qui a été un soutien de tous les jours aussi bien scientifiquement que personnellement. Je remercie également Racha et Audrey, mes deux « colocataires » de CPE, Deb's, Jeremy et Romain, les « copains de la cursive », et Clémentine pour son soutien de tous les instants dans les bons comme les mauvais moments.

Je tiens aussi à remercier l'équipe de Berthollet pour tous ces bons moments passés ensemble, ces « pauses thé » et ces discussions 100% filles. Merci à Cathy, Sylvie, Julie et Laure mais aussi à Hervé pour ses conseils avisés et Didier pour son aide au cours des TP.

Le soutien de mes amis et de mes parents m'a permis de mener à bien ces travaux, je les en remercie profondément. Merci à mes parents pour leur implication, ce doctorat aurait été impossible sans eux. Un grand merci à Charlène, Virginie et Aurélie, mes « super copines » et aussi à la Georgette Party et tous ses membres, soutien hebdomadaire qui m'a permis de décompresser tout au long de ces trois années.

Enfin, je remercie Johan qui a été présent à chaque instant et qui m'a toujours soutenue et poussée à aller toujours plus loin aussi bien professionnellement que personnellement.

Toutes ces personnes ont permis, par leur présence et leur soutien, d'aboutir à ce résultat et je réalise aujourd'hui à quel point ces trois années ont été une belle aventure et un bel apprentissage tant scientifiquement que humainement.

RESUME

La LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'exploitation du spectre d'émission optique issu de l'ablation laser d'un échantillon. Aujourd'hui, la LIBS ne s'est pas encore imposée comme une technique de choix pour la majorité des applications comme c'est le cas pour les techniques de plasma à couplage inductif. L'une des principales raisons à cela est la difficulté à fournir des mesures quantitatives justes. Il existe donc aujourd'hui une nécessité de mieux comprendre et caractériser les plasmas et les phénomènes issus de l'interaction laser-matière sur tout type de matériaux pour améliorer les performances de cette technique analytique. Cette interaction laser/matière étant, de plus, spécifique au type de matériau analysé, il est indispensable d'étudier ces effets sur une vaste gamme de matériaux. Deux types d'échantillons ont donc été utilisés pour étudier les plasmas LIBS: des matériaux contenant des terres rares et des matériaux plastiques.

Les travaux réalisés sur les terres rares ont permis de sélectionner des raies d'analyse « disponibles », c'est-à-dire sans interférences spectrales provenant des autres éléments de cette famille et suffisamment sensibles pour réaliser une analyse quantitative. Cette étude a mis en avant le fait que les effets de matrice dus à la quantité de terres rares et à la nature de l'échantillon sont importants. Ces effets de matrice sont propres à chaque élément et à chaque matrice, ils sont donc à prendre en considération pour toute analyse LIBS d'un échantillon contenant plusieurs terres rares. Si l'accumulation d'un grand nombre de terres rares a un effet significatif sur le signal d'un de ces analytes, leurs présences en nombre et quantité limitée (2 à 4) donnent un effet compensable par étalonnage interne.

Dans le cadre de l'analyse LIBS des matériaux plastiques, une étude détaillée du signal en utilisant différentes conditions de plasma a été réalisée. L'analyse quantitative s'est portée sur plusieurs éléments dont certains difficiles à exciter comme le brome et le chlore. Grâce à l'utilisation d'une atmosphère contrôlée d'hélium, la détection des halogènes employés comme retardateurs de flamme dans les plastiques, a été possible. Un important effet de matrice a été observé à 266 nm en comparaison avec les résultats obtenus à 532 nm. Cependant, ces différences marquées à 266 nm ont permis la discrimination des quatre familles de polymères étudiées. En présence d'hélium, des différences significatives ont été obtenues pour les rapports C_2/He et CN/He . En les traçant l'un en fonction de l'autre, il est ainsi possible de discriminer les différents types de plastiques étudiés.

Mots clés : *LIBS, Plasma, Analyse élémentaire, Terres rares, Plastiques, Analyse quantitative, Effets de matrice, Tri.*

ABSTRACT

The LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) technique is an elemental analysis technique based on the use of the optical emission spectrum from a sample of laser ablation. Today, LIBS has not emerged as a technique of choice for the majority of applications, as is the case for inductive coupled plasma techniques. One of the main reasons for this is the difficulty in providing accurate quantitative measurements. So there is now a need to better understand and characterize plasmas and phenomena from laser-matter interaction on all types of materials to improve the performance of this analytical technique. This laser/material interaction is specific to the type of material analyzed, so it is essential to study these effects on a wide range of materials. Two types of samples have been used to study LIBS plasmas: materials containing rare earths and plastics.

Work on rare earths were used to select the analytical lines free of spectral interference from other elements of this family and sensitive enough to carry out a quantitative analysis. This study highlighted the fact that the matrix effects due to the amount of rare earth and nature of the sample are important. These matrix effects are unique to each element and matrix, so they are to be considered in all LIBS analysis of a sample containing several rare earths. If the accumulation of a large number of rare earths (i.e 12) has a significant effect on the signal of the analytes, the effect of a limited number (i.e. 2 to 4) could be compensated by use on an internal standard.

In the context of the LIBS analysis of plastic materials, a detailed study of the signal using different plasma conditions was performed. The quantitative analysis was focused on several elements, including bromine and chlorine which are difficult to excite. Through the use of a controlled atmosphere of helium, the detection of halogens used as flame retardants in plastics was significantly improved. An important matrix effect was observed at 266 nm in comparison with the results obtained at 532 nm. However, these differences at 266 nm allowed the discrimination of four families of polymers studied. In the presence of helium, significant differences were obtained for the C2 / He and CN / He ratios. This criteria was found to be relevant for the discrimination between the different types of plastics studied.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	27
CHAPITRE 1: SPECTROMETRIE LIBS : PRINCIPES ET APPLICATION A L'ANALYSE DE TERRES RARES ET DE MATERIAUX ORGANIQUES	31
1. Généralités sur l'analyse LIBS.....	31
2. Interaction laser-matière.....	32
2.1. Initiation du plasma.....	32
2.2. Expansion et extinction du plasma.....	34
2.3. Effet d'écrantage.....	36
2.4. Effet du gaz environnant.....	36
3. Caractérisation d'un plasma LIP	38
3.1. Mesure des températures d'un plasma	39
3.1.1. Equation de Boltzmann.....	39
3.1.2. Equation de Saha-Boltzmann.....	41
3.1.3. Températures de vibration et de rotation	42
3.2. Calcul de la densité électronique par élargissement Stark	42
4. Méthodes d'analyse quantitative en LIBS.....	44
4.1. Etalonnage externe.....	44
4.1.1. Sélection des raies d'analyse	44
4.1.2. Courbes d'étalonnage	45
4.1.3. Homogénéité des échantillons	45
4.2. Etalonnage interne.....	46
4.2.1. Phénomène d'auto-absorption	46
4.2.2. Effets de matrice	46
4.2.3. Techniques de normalisation	48
4.3. CF-LIBS.....	49
4.4. Analyse multi-variée	51
4.4.1. Analyse en composantes principales (ACP).....	51

4.4.2. Analyse par régression aux moindres carrés partiels (PLS)	52
4.4.3. Réseaux de neurones artificiels (ANN)	54
5. Echantillons étudiés.....	56
5.1. Les terres rares	56
5.1.1. Enjeux.....	58
5.1.2. Techniques analytiques pour l'analyse des terres rares	60
5.1.3. Analyse de terres rares en LIBS	65
5.2. Les matériaux plastiques.....	66
5.2.1. Enjeux.....	66
5.2.2. Détection des halogènes	68
5.2.3. Tri des plastiques par la technique LIBS	70
Conclusion.....	71
CHAPITRE 2: MATERIELS ET METHODES	73
1. Montages LIBS utilisés pour les mesures	73
1.1. MobiLIBS	73
1.1.1. Laser	74
1.1.2. Système de collection	75
1.1.3. Spectromètre.....	76
1.1.4. Détection.....	78
1.1.5. Acquisition et traitements des données.....	79
1.2. Autre système LIBS	79
2. Montage ICP-OES.....	79
2.1. Principe	79
2.2. Vista-Pro	81
2.3. LA-ICP-OES	82
3. Montage ICP-MS	85
3.1. Principe	85
3.2. Nexion 300D	86
4. Traitement des données	88

4.1. Critères analytiques.....	88
4.2. Limites de détection.....	89
4.2.1. A partir de la droite d'étalonnage.....	89
4.2.2. A partir des bandes de prédiction.....	89
4.3. Linéarité.....	91
5. Echantillons.....	91
5.1. Terres rares.....	92
5.1.1. Echantillons solides pour les analyses LIBS.....	92
5.1.1.1. Préparation des échantillons sous forme de pastille.....	92
5.1.1.2. Carbonate de calcium.....	93
5.1.1.3. Kaolinite.....	94
5.1.1.4. Cellulose.....	94
5.1.1.5. Echantillons « réels ».....	95
5.1.2. Solutions pour ICP.....	95
5.2. Plastiques.....	96
Conclusion.....	97
CHAPITRE 3: IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES TERRES RARES DANS DES ECHANTILLONS SOLIDES PAR LIBS.....	99
1. Etude préliminaire en ICP-OES pour la sélection des raies d'analyse.....	99
1.1. Effets de matrice en ICP-OES.....	102
1.2. Comparaison avec les effets de matrice obtenus en ICP-MS.....	105
2. Etude des plasmas de terres rares en LIBS.....	109
2.1. Sélection des raies d'analyse.....	109
2.2. Optimisation des paramètres de travail.....	113
2.2.1. Energie du laser.....	113
2.2.2. Paramètres temporels.....	114
2.2.3. Effet du nombre d'éléments sur le fond spectral.....	116
2.2.4. Utilisation d'une atmosphère contrôlée.....	121
2.3. Effet de différentes matrices.....	123
2.3.1. Carbonate de calcium.....	124

2.3.2. Kaolinite	127
2.3.3. Cellulose	131
2.3.4. Comparaison des différentes matrices et influence sur l'analyse quantitative	135
2.3.4.1. Evaluation des effets liés aux matrices par des critères plasma	135
2.3.4.2. Température du plasma	136
2.3.4.3. Sensibilité	139
2.3.4.4. Limites de détection	140
2.4. Analyse quantitative d'échantillons « réels »	142
2.4.1. Echantillons synthétiques	142
2.4.2. Echantillons réels issus de matrices très différentes	145
2.4.2.1. Broyat de pile	145
2.4.2.2. Poussière	147
Conclusion	148
CHAPITRE 4: ETUDE DE LA LIBS POUR L'ANALYSE DES DECHETS PLASTIQUES	150
1. Stratégie de mesure	150
1.1. Optimisation des conditions de mesure à 266 nm	151
1.2. Optimisation des conditions de mesure à 532 nm	157
2. Sensibilité des éléments dans les différents plastiques	161
2.1. Résultats obtenus pour une longueur d'onde laser de 532 nm	162
2.1.1. Calcium	162
2.1.2. Phosphore	165
2.1.3. Antimoine	167
2.1.4. Brome	169
2.1.5. Chlore	171
2.2. Influence de la longueur d'onde sur l'étalonnage	173
2.2.1. Utilisation d'un laser à 266 nm	174
2.2.2. Utilisation d'un laser à 355 nm	175
3. Caractérisation des effets de matrice	177
3.1. Evaluation des effets liés aux matrices par des critères plasma	177

3.2. Température d'excitation du plasma.....	179
4. Etude de l'information apportée par les espèces carbonées	181
4.1. Optimisation de la réponse de C I, C II, CN et C ₂	181
4.2. Etude du signal C I, CN et C ₂ suivant les différentes matrices plastiques	182
4.3. Tests de discrimination des différentes matrices plastiques.....	186
Conclusion.....	190
CONCLUSION GENERALE	192
ANNEXES	194
REFERENCES.....	205

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Table des figures

Figure 1. Séquence d'évènements se produisant après la focalisation d'une impulsion laser à la surface d'un échantillon solide. La flèche représente l'impulsion laser et sa taille la durée d'impulsion [14].	33
Figure 2. Evolution temporelle d'un plasma induit par laser [21].....	35
Figure 3. Température et densité électronique obtenues pour un plasma de Cu en fonction de la pression de trois atmosphères différentes (Ar, air et He) [31].....	37
Figure 4. Tracé de Boltzmann construit avec des raies provenant de plusieurs éléments (Al, Cu et Ni) [36]	41
Figure 5. Tracés de Boltzmann obtenus avec des raies de Fe II pour trois matrices différentes (Ni, Cu et Al) [35]	47
Figure 6. Résultats du modèle PLS qui montrent la corrélation entre la concentration de Cu mesurée et prédite dans les travaux de Martin et al. [95]	53
Figure 7. Principe et architecture du réseau de neurones artificiels [98].....	54
Figure 8. Comparaison entre les concentrations obtenues grâce à l'ANN à partir de mesures LIBS et celles obtenues par XRF [98]	56
Figure 9. Potentiels de 1 ^{ère} et 2 ^{ème} ionisation des éléments des groupes II et III et des terres rares [126]	64
Figure 10. Production mondiale de plastiques de 1950 à 2012 [140].....	67
Figure 11. Spectres LIBS de l'acide 5-bromo-2-chlorobenzoïque dans l'air (a), l'argon (b), et l'hélium (c) [157].....	69
Figure 12. Système MobiLIBS commercial (IVEA) [168]	74
Figure 13. Schéma optique d'un télescope de type Cassegrain.....	76
Figure 14. Principe du spectromètre à échelle [14]	77
Figure 15. Echellogramme d'une source Deutérium-Tungstène obtenu avec le Mechelle 5000 et une caméra ICCD	77
Figure 16. Comparaison de spectres LIBS réalisés avec des temps de délai allant de 0 à 6 µs [169]..	78
Figure 17. ICP-OES Vista-Pro ayant servi aux mesures	81
Figure 18. Montage classique en LA-ICP-OES [171].....	83
Figure 19. Schéma de la cellule d'ablation associée au laser Minilite [170].....	83
Figure 20. Schéma de la cellule de nébulisation modifiée pour le mélange des aérosols [170].....	84
Figure 21. ICP-MS Nexion 300D (Perkin-Elmer).....	87
Figure 22. Information produite sur un spectre	88
Figure 23. Droite d'étalonnage du La et ses bandes de prédiction calculées par le logiciel REPLIQUE	90

Figure 24. Pastilles utilisées pour l'analyse des terres rares en LIBS	92
Figure 25. Formules des différents polymères présents dans les plastiques étudiés	96
Figure 26. Intensités normalisées (par rapport aux raies du Dy) de plusieurs éléments de la famille des lanthanides en LA-ICP-OES. Conditions : puissance 1200 W, nébulisation 0,6 L.min ⁻¹ , conditions d'ablation présentée dans le Tableau 11.....	100
Figure 27. Effet (%) en fonction de l'énergie somme (ionisation + excitation) en ICP-OES en régime robuste et non-robuste	103
Figure 28. Effet (%) observé sur les 11 éléments d'intérêt en modes standard et KED. Les solutions utilisées ont une concentration de 10 µg.L ⁻¹ . Mêmes conditions que pour le Tableau 20.....	106
Figure 29. Etalonnage de La (a) et Eu (b) entre 0 et 500 ng.L ⁻¹ (mono et multi-élémentaire). Conditions : 1250 W et débit de nébulisation 0,84 mL.min ⁻¹ , Mode Standard	107
Figure 30. Etalonnage de La (a) et Eu (b) dans quatre matrices différentes (eau, terres rares 100 ng.L ⁻¹ , terres rares 1 µg.L ⁻¹ , terres rares 10 µg.L ⁻¹). Mêmes conditions que pour la Figure 29.....	108
Figure 31. Superposition de 12 spectres LIBS. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, temps de délai 300 ns et temps d'intégration 1,5 µs.....	110
Figure 32. ACP réalisée sur les spectres entiers des éléments terres rares	112
Figure 33. ACP réalisée sur les intensités des raies des éléments terres rares. Les résultats sont observés en fonction de PC3 (8,78%) et PC4 (9,82%).....	112
Figure 34. SNR des raies de lanthane pour différentes énergies laser (6, 12, 20 et 30 mJ). Conditions : laser 532 nm, temps de délai 700 ns et temps d'intégration 2µs	114
Figure 35. Evolution du rapport signal sur bruit en fonction du temps de délai et du temps d'intégration pour La II 333,704 nm. Mêmes conditions que pour la Figure 34.	115
Figure 36. Spectre obtenu pour une pastille de CaCO ₃ contenant 12 éléments terres rares	117
Figure 37. Evolution du fond spectral en fonction du nombre d'éléments (1 élément : La ; 6 éléments : Yb, La, Nd, Pr, Ho et Tb ; 12 éléments : Yb, La, Nd, Pr, Ho, Tb, Gd, Ce, Eu, Er, Dy et Sm). Mêmes conditions que pour la Figure 34.	118
Figure 38. Evolution du fond spectral en fonction de la concentration en lanthane (2,5 %, 5 % et 30 % m/m). Mêmes conditions que pour la Figure 34.....	119
Figure 39. Comparaison des SNR obtenus sur plusieurs éléments entre les pastilles mono-élémentaires et la pastille multi-élémentaire. Mêmes conditions que pour la Figure 34.....	120
Figure 40. Comparaison des intensités nettes obtenues sur plusieurs éléments entre les pastilles mono-élémentaires et la pastille multi-élémentaire. Mêmes conditions que pour la Figure 34.....	120
Figure 41. SNR des raies de lanthane sous air, argon et hélium pour une pastille mono-élémentaire (a) et multi-élémentaire (b). Mêmes conditions que pour la Figure 34.	121
Figure 42. Intensité nette en fonction de l'énergie (énergie d'ionisation + énergie d'excitation) pour trois atmosphères différentes (air, argon, hélium) pour un échantillon contenant Gd, Ce, Eu, Er, Dy et Sm. Mêmes conditions que pour la Figure 34.	122

Figure 43. Logarithme népérien de l'intensité nette en fonction de l'énergie d'excitation dans trois atmosphères différentes (air, argon, hélium) pour un échantillon contenant Gd, Ce, Eu, Er, Dy et Sm. Mêmes conditions que pour la Figure 34.	123
Figure 44. Intensité du fond spectral en fonction de la concentration totale en terres rares présente dans les étalons multi-élémentaires.....	126
Figure 45. Droites d'étalonnage obtenues pour La II 333,643 nm et La II 412,293 nm dans des pastilles mono-élémentaires composées de kaolinite. Mêmes conditions que pour le Tableau 28.	129
Figure 46. Droites d'étalonnage obtenues pour le lanthane dans des pastilles contenant une à douze terres rares dans la cellulose pour la raie La I 521,06 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 35.	135
Figure 47. Rapports Mg II / Mg I obtenus pour la kaolinite dans des pastilles contenant aucun, un ou douze éléments terre rares. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 700 ns, 2 μ s, gain 150, 20 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon.	136
Figure 48. Tracé de Boltzmann pour l'échantillon de CaCO ₃ contenant 12 éléments terres rares. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 700 ns, 2 μ s, gain 150, 20 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon.....	138
Figure 49. Comparaison des pentes obtenues lors de l'étalonnage mono (a) et multi (b) élémentaire du lanthane dans 3 matrices différentes (CaCO ₃ , kaolinite et cellulose). Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 700 ns, 2 μ s, gain 150, 20 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon.....	140
Figure 50. Taux de récupération obtenus sur trois échantillons pour Eu II 372,409 nm, La II 412,327 nm, Sm II 360,907 nm et Yb II 328,919 nm. La normalisation est réalisée grâce à O I 844,636 nm et Ca II 315,887 nm.....	144
Figure 51. Taux de récupération obtenus par analyse semi-quantitative sur le broyat de pile pour La II 333,684 nm, La II 499,941 nm, La I 550,079 nm et La I 624,859 nm.....	146
Figure 52. Taux de récupération obtenus par analyse semi-quantitative sur le broyat de pile pour Ce II 418,606 nm et Ce II 439,085 nm.....	147
Figure 53. Intensités nettes obtenues pour les raies Sb I 252,825 nm et Sb I 259,844 nm lors de l'optimisation des paramètres de mesure à 266 nm.....	153
Figure 54. SNR calculés pour les raies Sb I 252,825 nm et Sb I 259,844 nm lors de l'optimisation des paramètres de mesure à 266 nm.....	154
Figure 55. Intensités nettes et SNR obtenus pour les expériences 2 et 12 (5,5 mJ, délai 644 ns, porte 5,77 μ s), 5 et 6 (5,5 mJ, délai 68 ns, porte 3 μ s), 4 et 9 (5,5 mJ, délai 932 ns, porte 3 μ s) et 15 et 18 (5,5 mJ, délai 356 ns, porte 224 ns) lors de l'optimisation des paramètres de mesure à 266 nm.....	155
Figure 56. Spectres obtenus pour Br I 827,244 nm dans l'air ou avec une atmosphère d'hélium (1 L.min ⁻¹). Conditions : laser 266 nm, 5,5 mJ, temps de délai 200 ns, porte de mesure 3 μ s, 200 tirs ..	156
Figure 57. Spectres obtenus pour P I 253,560 nm avec une atmosphère d'argon (0,2 L/min), d'hélium (1 L.min ⁻¹) et d'air. Mêmes conditions que pour la Tableau 60.....	157

Figure 58. Intensités nettes obtenues pour Br I 827,244 nm pour différentes énergies laser (12, 20 et 33 mJ) pour plusieurs débits d'hélium. Mêmes conditions que pour la Figure 60.....	158
Figure 59. SNR obtenus pour Br I 827,244 nm pour différentes énergies laser (12, 20 et 33 mJ) pour plusieurs débits d'hélium. Mêmes conditions que pour la Figure 60.....	158
Figure 60. Evolution de l'intensité nette, normalisée par rapport au maximum, de différentes raies de Ca, C, Mg et He et des bandes moléculaires C ₂ et CN en fonction du débit d'hélium. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, délai 300 ns, porte de mesure 10 µs, 120 tirs.....	159
Figure 61. Intensités normalisées par rapport au maximum pour Sb I 259,805 nm et Br I 827,244 nm en fonction du temps de délai (300 ns à 2000 ns) et du temps d'intégration (a : 0,5 µs, b : 1 µs, c : 1,5 µs et d : 10 µs). Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 120 tirs, He 1 L.min ⁻¹	161
Figure 62. Pentés obtenues lors de l'étalonnage sur Ca II 315,887 nm en fonction de la nature du polymère (A, H, C, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 4 et le nombre de répliques par standard est de 4.....	164
Figure 63. Pentés obtenues lors de l'étalonnage sur Ca II 854,153 nm en fonction de la nature du polymère (A, H, C, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 4 et le nombre de répliques par standard est de 4.....	164
Figure 64. Pentés obtenues lors de l'étalonnage sur P I 253,560 nm en fonction de la nature du polymère (A, H, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 5 et le nombre de répliques par standard est de 4.....	166
Figure 65. Pentés obtenues lors de l'étalonnage sur Sb I 259,805 nm en fonction de la nature du polymère (A, C, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 5 et le nombre de répliques par standard est de 4.....	169
Figure 66. Pentés obtenues lors de l'étalonnage sur Br I 827,244 nm en fonction de la nature du polymère (A1, C1, P1 pour le lot 1 et A2, C2, P2 pour le lot 2) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 3 ou 4 et le nombre de répliques par standard est de 4.....	171
Figure 67. Spectres obtenus lors de l'étalonnage du chlore dans la matrice P pour différentes concentrations (1 à 20%) sur Cl I 837,594 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.....	172
Figure 68. Intensités nettes obtenues pour Cl I 837,604 nm et He I 667,865 nm pour chaque étalon des matrices H et P	173
Figure 69. Pentés obtenues lors de l'étalonnage sur P I 253,560 nm en fonction de la nature du polymère (A, H, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 4 et le nombre de répliques par standard est de 5.....	175
Figure 70. Pentés obtenues lors de l'étalonnage sur P I 253,560 nm en fonction de la nature du polymère (A, H, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 5 et le nombre de répliques par standard est de 5.....	176

Figure 71. Rapports Mg II / Mg I obtenus pour les différents types de plastiques (A, C, H et P) contenant du calcium (20% m/m). Longueur d'onde laser : 532 nm.	177
Figure 72. Rapports Mg II / Mg I obtenus pour les différents types de plastiques (C, H et P) contenant du calcium (20% m/m). Longueur d'onde laser : 266 nm.	178
Figure 73. Rapports Mg II / Mg I obtenus pour les différents types de plastiques (A, C, H et P) contenant du calcium (20% m/m). Longueur d'onde laser : 355 nm.	178
Figure 74. Tracé de Boltzmann pour l'échantillon AAA. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 300 ns, 10 μ s, gain 150, 120 tirs, moyenne de 5 spectres.	180
Figure 75. Intensités nettes des espèces du carbone en fonction du temps de délai (300 ns à 2000 ns) et du temps d'intégration (a : 0,5 μ s, b : 1 μ s, c : 1,5 μ s, d : 10 μ s). Conditions : laser 532 nm, He 1 L.min ⁻¹	182
Figure 76. Intensités nettes (normalisées par rapport au maximum) obtenues pour les quatre types de plastiques (A, C, H, P) à 266 nm pour C I 247,86 nm, H I 656,279 nm, CN 388,34 nm, C ₂ 471,72 nm, H I 486,106 nm et He I 667,815 nm.	183
Figure 77. Intensités nettes (normalisées par rapport au maximum) obtenues pour les quatre types de plastiques (A, C, H, P) à 532 nm pour C I 247,86 nm, H I 656,279 nm, CN 388,34 nm, C ₂ 471,72 nm, H I 486,106 nm et He I 667,815 nm.	184
Figure 78. Intensités nettes obtenues pour H I 656,279 nm et He I 667,815 nm en fonction de la nature du plastique. Conditions : laser 266 nm, He 1 L.min ⁻¹ , 6 mJ, délai 200 ns, porte de mesure 3 μ s.	186
Figure 79. Rapports d'intensités, C ₂ 471,72 nm / C I 247,86 nm et H I 656,279 nm / C I 247,86 nm. Les conditions de mesure sont les mêmes que celles mentionnées dans la Figure 78.	187
Figure 80. Tracé du rapport H I 656,279 nm / C I 247,86 nm en fonction de C ₂ 471,72 nm / C I 247,86 nm pour les quatre types de plastiques (A, C, H et P). Les conditions de mesure sont les mêmes que celles mentionnées dans la Figure 78.	188
Figure 81. Rapports d'intensités, C ₂ 471,72 nm / He I 667,815 nm et CN 388,34 nm / He I 667,815 nm. Les conditions de mesure sont les mêmes que celles mentionnées dans la Figure 78.	189
Figure 82. Tracé du rapport CN 388,34 nm / He I 667,815 nm en fonction de C ₂ 471,72 nm / He I 667,815 nm pour les quatre types de plastiques (A, C, H et P). Les conditions de mesure sont les mêmes que celles mentionnées dans la Figure 78.	190

Table des tableaux

Tableau 1. Propriétés physiques des gaz les plus utilisés en LIBS	38
Tableau 2. Eléments de la famille des terres rares	57
Tableau 3. Principales applications des terres rares et croissance du marché [104]	59
Tableau 4. Comparaison des limites de détection (3σ) des éléments terres rares obtenues par différentes techniques d'analyse élémentaire [115]	61
Tableau 5. Raies d'émission des lanthanides déterminées par Abedin et al. [123].....	63
Tableau 6. Résultats obtenus par Anzano et al. [166] pour la caractérisation des plastiques en utilisant des rapports de raies et/ou de bandes moléculaires	70
Tableau 7. Caractéristiques du laser du système MobiLIBS.....	75
Tableau 8. Caractéristiques du Mechelle 5000.....	76
Tableau 9. Mécanismes présents dans le plasma d'argon en ICP-OES	80
Tableau 10. Caractéristiques de l'ICP-OES Vista Pro et conditions de mesure	82
Tableau 11. Conditions de travail du système d'ablation laser	84
Tableau 12. Caractéristiques physiques des différents oxydes de terres rares employés dans la préparation des échantillons	93
Tableau 13. Caractéristiques du carbonate de calcium	94
Tableau 14. Caractéristiques de la kaolinite.....	94
Tableau 15. Caractéristiques de la cellulose	95
Tableau 16. Gamme de concentrations des différents additifs présents dans les polymères de référence (ABS : acrylonitrile, 1,3-butadiène, styrène ; ABS-PC : ABS + polycarbonate ; PP : polypropylène ; HiPS : polystyrène)	96
Tableau 17. Interférences sur les raies de dysprosium. X : interférence de 1% ou plus. ✓ : interférence de moins de 1%. Conditions : puissance 1200 W, nébulisation 0,6 L.min. ⁻¹	101
Tableau 18. Raies d'émission disponibles pour une analyse multi-élémentaire d'un échantillon de terres rares en ICP-OES. Mêmes conditions que pour le Tableau 17.	101
Tableau 19. Rapports Mg II 280,2 nm / Mg I 285,2 nm calculés pour différents échantillons dans deux régimes de plasma. Mêmes conditions que pour Figure 27.	104
Tableau 20. Masses disponibles pour l'analyse quantitative de différents éléments de la famille des terres rares. Conditions : 1250 W et débit de nébulisation 0,84 mL.min ⁻¹ , Mode Standard pour tous les éléments sauf Gd (Mode KED, He 3 mL.min ⁻¹).....	105
Tableau 21. Raies spectrales disponibles pour l'analyse des terres rares.....	111
Tableau 22. SNR, RSD et limites de détection obtenues (% m/m) dans les conditions optimisées pour les différents éléments terres rares. Le SNR est mesuré sur des pastilles de calcite contenant une terre rare à 5%.....	116

Tableau 23. Composition élémentaire de la pastille contenant les 12 éléments terres rares étudiés. Les pastilles sont le résultat d'un mélange entre les oxydes de terres rares et du CaCO_3	117
Tableau 24. Conditions de mesure utilisées pour l'analyse quantitative.....	124
Tableau 25. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles mono et multi-élémentaires.....	125
Tableau 26. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles mono-élémentaires avec ou sans normalisation	127
Tableau 27. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles multi-élémentaires avec ou sans normalisation.....	127
Tableau 28. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles mono et multi-élémentaires de kaolinite. Conditions : laser 532 nm, 12mJ, 700 ns, 2 μs , gain 150, 20 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon.	128
Tableau 29. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles mono-élémentaires avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 28.	130
Tableau 30. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles multi-élémentaires avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 28.....	130
Tableau 31. Rapports entre les pentes des droites d'étalonnage pour les pastilles mono et multi-élémentaires avec ou sans normalisation.....	131
Tableau 32. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles mono et multi-élémentaires de cellulose. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 700 ns, 2 μs , gain 150, 20 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon	132
Tableau 33. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage dans des pastilles mono-élémentaires avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 32.....	133
Tableau 34. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage dans des pastilles mono-élémentaires avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 32.....	133
Tableau 35. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles de cellulose contenant 1, 6 et 12 éléments terres rares. Conditions : laser 532 nm, 20 mJ, 700 ns, 2 μs , gain 150, 80 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon.....	134
Tableau 36. Caractéristiques spectroscopiques des transitions choisies pour la méthode de Boltzmann multi-éléments.....	137
Tableau 37. Températures obtenues pour des pastilles multi-élémentaires contenant 2,5% de chaque terre rare mélangés avec du CaCO_3 , de la kaolinite ou de la cellulose	138
Tableau 38. Températures obtenues pour les différents étalonnages multi-élémentaires suivant la quantité de terres rares (% m/m) présentes dans l'échantillon	139
Tableau 39. Limites de détection obtenues (% m/m) pour La I 514,506 nm dans des échantillons mono-élémentaires à partir du SNR et des bandes de prédiction	141

Tableau 40. Limites de détection obtenues (% m/m) pour les éléments terres rares dans des échantillons multi-élémentaires à partir du SNR et des bandes de prédiction (5 étalons).....	141
Tableau 41. Comparaison entre les concentrations réelles et estimées (% m/m) pour 3 échantillons par analyse semi-quantitative. (a) Normalisation par O I 844,636 nm (b) Normalisation par Ca II 315,887 nm.....	143
Tableau 42. Composition élémentaire du broyat de pile déterminée en ICP-MS. Conditions : 1250 W, 0,89 L.min ⁻¹ , Mode Standard. Les valeurs entre parenthèses sont les RSD obtenus sur les concentrations.....	145
Tableau 43. Composition élémentaire de la poussière de métaux déterminée en ICP-MS. Conditions : 1250 W, 0,89 L.min ⁻¹ , Mode Standard. Les valeurs entre parenthèses sont les RSD obtenus sur les concentrations.....	148
Tableau 44. Matrice d'expériences réalisées pour l'optimisation des conditions de mesure à 266 nm dans l'air.....	152
Tableau 45. Limites de détection (% m/m) calculées en fonction de l'énergie laser et du débit d'hélium. Conditions : laser 532 nm, délai 300 ns, porte de mesure 10 µs, 120 tirs.....	160
Tableau 46. Raies de calcium utilisées pour l'analyse quantitative	162
Tableau 47. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du calcium dans les différents plastiques sur Ca II 315,887 nm. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 300 ns, 10 µs, gain 150, 120 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon	162
Tableau 48. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du calcium dans les différents plastiques avec ou sans normalisation sur Ca II 315,887 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.....	163
Tableau 49. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du calcium dans les différents plastiques sur Ca II 854,153 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.....	163
Tableau 50. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques sur P I 253,560 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.....	165
Tableau 51. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.....	166
Tableau 52. Raies d'antimoine utilisées pour l'analyse quantitative	167
Tableau 53. Résultats obtenus lors de l'étalonnage de l'antimoine dans les différents plastiques sur Sb I 259,805 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.	167
Tableau 54. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage de l'antimoine avec différentes raies pour les trois types de plastiques (A, C et P)	168
Tableau 55. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage de l'antimoine dans les différents plastiques avec ou sans normalisation sur Sb I 259,805 nm. Mêmes conditions que pour le	
Tableau 56. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du brome dans les différents plastiques (2 lots) sur Br I 827,244 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.	170

Tableau 57. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du brome dans les différents plastiques (2 lots) avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.	170
Tableau 58. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du chlore dans les différents plastiques sur Cl I 837,594 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.....	172
Tableau 59. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du chlore dans les différents plastiques avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.....	172
Tableau 60. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques sur P I 253,560 nm. Conditions : laser 266 nm, 6 mJ, 200 ns, 3 μ s, gain 200, 200 tirs, 5 répétitions par étalon	174
Tableau 61. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 60.....	174
Tableau 62. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques sur P I 253,560 nm. Longueur d'onde laser : 355 nm.....	175
Tableau 63. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 62.....	176
Tableau 64. Caractéristiques spectroscopiques des transitions de calcium choisies pour la méthode de Boltzmann	179
Tableau 65. Températures obtenues pour différents types de plastiques (A, C, H, P) contenant du calcium à 1% m/m.....	180

ABREVIATIONS

ABS	Acrylonitrile, Butadiène, Styrène
ACP	Analyse en Composantes Principales
ANN	Artificial Neural Networks
CCD	Charge-Coupled Device
CFL	Compact Fluorescent Lamp
CF-LIBS	Calibration Free-LIBS
DEEE	Déchets d'équipements électriques et électroniques
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
FAES	Flame Atomic Emission Spectrometry
FWHM	Full Width at Half Maximum
GD-OES	Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy
GD-MS	Glow Discharge-Mass Spectrometry
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorption
HDPE	High Density Polyethylene
HiPS	High Impact Polystyrène
HR-ICP-MS	High Resolution-ICP-MS
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
INAA	Instrumental Neutron Activation Analysis
IR	Infra Rouge
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KED	Kinetic Energy Discrimination
LA-ICP-OES	Laser Ablation-ICP-OES
LA-ICP-MS	Laser Ablation-ICP-MS
LDD	Limite de detection
LDPE	Low Density Polyethylene
LED	Light-Emitting Diode
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
MCP	Microchannel plate
MIP	Microwave Induced Plasma
PA	Polyamide
PC	Polycarbonate
PE	Polyéthylène
PET	Polyethylene terephthalate

PLS	Partial Least Squares
PLS-DA	PLS-Discriminant Analysis
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
POM	Polyoxyméthylène
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVC	Polyvinyl chloride
PZT	Titano-Zirconate de Plomb
REE	Rare Earth Element
RSD	Relative Standard Deviation
SBR	Signal-to-Background Ratio
SIMCA	Soft Independent Modelling of Class Analogies
SNR	Signal-to-Noise Ratio
UV	Ultra Violet
XRF	X-Ray Fluorescence

INTRODUCTION GENERALE

Les techniques ICP telles que l'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) et l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) sont très répandues dans les laboratoires et sont aujourd'hui considérées comme des techniques de références pour l'analyse élémentaire quantitative. Les niveaux de sensibilités et de répétabilités obtenus sont très bons et sont à l'origine du succès de ces techniques. Cependant, la préparation des échantillons reste un paramètre critique puisqu'elle est souvent longue et amène à des erreurs en raison des contaminations et pertes possibles. Pour résoudre ce problème, un système d'ablation laser peut être couplé à l'ICP et permettre l'analyse directe de l'échantillon. Ces techniques amènent à de bons résultats mais le système instrumental reste lourd et coûteux en gaz plasmagène, l'argon.

La LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy ou spectroscopie de plasma induit par laser en français) est une autre technique basée sur l'ablation laser où on utilise, cette fois, le spectre émis par le plasma produit par laser. L'intérêt croissant pour cette technique provient de ses nombreux avantages incluant un minimum de préparations d'échantillons, une simplicité d'utilisation, une analyse rapide et in-situ dans tout type de matériaux et un coût peu élevé en comparaison avec les techniques d'analyse élémentaire classiques comme l'ICP-OES et l'ICP-MS. Même si la sensibilité est généralement plus basse en LIBS que pour les techniques de référence ICP, sa rapidité de réponse (quelques secondes pour obtenir un spectre) et la possibilité d'analyser directement l'échantillon sans préparation, en font une technique attractive pour de nombreux domaines d'applications.

Depuis les années 1980 et l'avènement de lasers plus stables, rapides, robustes, avec une bonne qualité de faisceau mais aussi des spectromètres de large gamme spectrale et de détecteurs de plus en plus sensibles, l'application de la spectrométrie LIBS à de nombreux domaines est observée. Une application marquante est l'utilisation de cette technique dans le domaine de l'exploration spatiale avec l'analyse du sol martien via les mesures réalisées par la ChemCam [1, 2], embarquée sur le rover Curiosity actuellement sur Mars.

Cependant, malgré ces caractéristiques uniques, la LIBS ne s'est pas encore imposée comme une technique de choix pour la majorité des applications comme c'est le cas pour les techniques de plasma à couplage inductif qui sont les techniques de référence. L'une des principales raisons à cela est la difficulté à fournir des mesures quantitatives justes. En effet, le plasma étant créé directement à partir de l'échantillon, des problèmes d'homogénéité ou d'effets de matrice sont souvent rencontrés. La grande complexité associée à l'interaction laser-matière est aujourd'hui un axe de recherche très important pour de nombreux groupes afin de trouver une solution pratique pour améliorer sensiblement les performances quantitatives de l'analyse LIBS. Il existe donc aujourd'hui une

nécessité de mieux comprendre et caractériser les plasmas et les phénomènes issus de l'interaction laser-matière sur tout type de matériaux pour améliorer les performances de ces techniques analytiques. Cette interaction laser-matière étant, de plus, spécifique au type de matériau analysé il est indispensable d'étudier ces effets sur une vaste gamme de matériaux.

Dans ces travaux de thèse, deux axes ont été choisis pour étudier les plasmas LIBS suivant deux types d'échantillons différents : des matériaux contenant des éléments terres rares et des matériaux plastiques. Dans ces deux parties, la capacité de la LIBS à faire une analyse quantitative juste et répétable sera discutée et différentes techniques seront employées pour améliorer les résultats obtenus.

Dans un premier chapitre, une étude bibliographique sur l'analyse LIBS sera présentée en mettant en avant les difficultés rencontrées lors de l'analyse quantitative mais aussi les solutions qui ont été proposées par différents groupes de recherche. Les travaux existants concernant l'analyse des éléments terres rares ainsi que les matériaux plastiques seront, de plus, développés dans cette partie. Dans le deuxième chapitre, les techniques d'analyse élémentaire, l'instrumentation et le type d'échantillon utilisés seront décrits. Les chapitres 3 et 4 seront, quant à eux, consacrés aux résultats obtenus lors de ces travaux de thèse.

Dans le chapitre 3, les travaux dédiés à l'étude des plasmas LIBS formés à partir d'échantillons contenant un ou plusieurs éléments de la famille des terres rares (La, Eu, Gd, Ce, Dy, Ho, Er, Tb, Dy, Sm, Pr et Yb) seront présentés. Dans un premier temps, les raies « disponibles » pour l'analyse quantitative, c'est-à-dire libres d'interférences spectrales, ont été sélectionnées, puis les paramètres de travail tels que la fluence du laser, les paramètres temporels et l'utilisation d'une atmosphère contrôlée ont été optimisés pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit (SNR), la meilleure limite de détection (LDD) et ainsi optimiser l'excitation des espèces dans le plasma. Ces différentes étapes nous mèneront à présenter une analyse quantitative de ces éléments dans plusieurs matrices (CaCO_3 , kaolinite et cellulose). Une comparaison entre les différents résultats obtenus pour des matrices mono et multi-élémentaires sera réalisée permettant de mettre en avant les différents effets de matrice dus au liant mais aussi à la quantité de terres rares présente dans l'échantillon. Les effets de matrice dus à la présence de terres rares ont aussi été étudiés avec les méthodes d'analyse élémentaire classiques comme l'ICP-OES et l'ICP-MS. La méthode développée lors de ce travail a aussi été appliquée à l'analyse d'échantillons réels contenant des terres rares dont les résultats seront présentés.

Le chapitre 4, enfin, concerne l'analyse des matériaux plastiques. Ce sujet, lié à la problématique du tri des déchets plastiques est un thème très actuel en analyse élémentaire et en analyse en ligne [3-8]. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de thèse [9, 10] et d'articles [3, 4, 7, 11, 12]. L'objectif, ici, est de pouvoir combiner la capacité de la LIBS pour l'analyse élémentaire avec la quantification de différents éléments, dont des halogènes (Br et Cl), tout en proposant une méthode de discrimination des polymères étudiés. Nous utiliserons pour cela l'information élémentaire mais aussi l'information

moléculaire contenues dans les spectres LIBS. Ces travaux s'inscrivent dans un projet (TRIPLE) qui vise à trier et à valoriser des déchets provenant de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).

CHAPITRE 1: SPECTROMETRIE LIBS : PRINCIPES ET APPLICATION A L'ANALYSE DE TERRES RARES ET DE MATERIAUX ORGANIQUES

1. Généralités sur l'analyse LIBS

De nombreuses techniques analytiques sont basées sur l'émission d'un rayonnement électromagnétique produit après excitation des atomes, ions ou molécules présents dans un échantillon. On peut, par exemple, citer les techniques d'ICP-OES et ICP-MS où le plasma est à couplage inductif, la GD-OES (Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy) et GD-MS (Glow Discharge-Mass Spectrometry) où le plasma est une décharge luminescente mais aussi la spectrométrie d'émission basées sur une source à arc ou à étincelle. Cependant, une partie de ces techniques d'émission ne peuvent traiter directement avec les échantillons sans une lourde préparation. Bien que l'étape de mesure soit souvent rapide et sensible, la préparation des échantillons est souvent source d'erreurs en raison des contaminations et pertes possibles.

La technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est basée sur l'utilisation d'une impulsion de forte énergie générée par un faisceau laser focalisé sur l'échantillon, créant un plasma de cet échantillon. Il existe un intérêt croissant pour cette technique puisqu'elle offre de nombreux avantages incluant un minimum de préparation d'échantillons, une analyse rapide et in-situ, une simplicité d'utilisation ainsi qu'une possibilité d'application à tous types de matériaux.

L'analyse LIBS peut être décomposée de la manière suivante : une impulsion laser est focalisée sur la surface d'un échantillon, l'interaction laser-matière qui en découle est à l'origine de la formation d'un plasma. Ce plasma est transitoire, très chaud dans les premiers instants, c'est en refroidissant qu'il émet une lumière caractéristique de l'échantillon. Une analyse spectrale est donc possible afin d'identifier et de quantifier les espèces constituantes de l'échantillon (atomiques, ioniques ou moléculaires) présentes dans le plasma. Les longueurs d'onde émises sont ainsi associées à la présence des éléments dans l'échantillon et l'intensité du signal émis est proportionnelle à leur concentration.

2. Interaction laser-matière

Dans cette partie, les phénomènes responsables de la formation et de l'expansion du plasma produit par laser seront présentés. L'interaction entre le laser et la matière dépend de nombreux paramètres :

- caractéristiques du laser (longueur d'onde, énergie, forme spatiale et temporelle du faisceau)
- propriétés du matériau (absorption, conductivité thermique, températures d'évaporation et de fusion)

De plus, plusieurs phénomènes doivent être pris en considération pour comprendre et contrôler une expérience LIBS, tout d'abord l'interaction du laser directement avec l'échantillon mais aussi l'interaction du laser avec le matériau ablaté (électrons, atomes, ions, molécules...). Cela est primordial pour atteindre des conditions d'analyse reproductibles et sensibles.

2.1. Initiation du plasma

L'interaction entre un faisceau laser focalisé et la matière est un phénomène complexe qui est encore sujet à de nombreux travaux de recherche [13], principalement en raison des différences importantes produites sur le mécanisme de création et d'évolution du plasma par une variation du montage expérimental.

Lorsqu'une impulsion laser de forte puissance impacte la surface d'un matériau, l'irradiation mène à la perte de matière (phénomène d'ablation). La matière ablatée exerce une pression sur l'atmosphère environnante et conduit à la formation d'une onde de choc. Durant ce processus, différents phénomènes entrent en jeu tels qu'un échauffement rapide et local, la fusion et l'évaporation de la matière. Grâce à l'interaction laser-matière, une vapeur chaude et dense est formée au dessus de la cible. L'initiation du plasma dépend du nombre d'électrons initialement présents dans la vapeur, appelés électrons primaires. Ces électrons primaires sont créés par différents processus :

- ionisation multiphotonique : absorption simultanée de plusieurs photons par un atome neutre lui faisant atteindre son potentiel d'ionisation
- par collisions ionisantes entre les atomes de la vapeur

Au cours de l'impulsion laser, les électrons libres absorbent les photons du laser (par collisions avec les atomes neutres et les ions de la vapeur), ils gagnent ainsi en énergie cinétique. Ce phénomène est appelé *Bremsstrahlung Inverse*. Les électrons, plus énergétiques, ionisent par collision les atomes de la vapeur, engendrant la création de nouveaux électrons libres. Cette croissance est exponentielle et permet ainsi une très rapide ionisation de la vapeur par avalanche électronique (claquage ou breakdown). Le plasma ainsi formé contient des électrons, des ions et des espèces neutres mais aussi

des espèces excitées. Les collisions et réactions résultants de ce phénomène conduisent à plusieurs types d'émission lumineuse. Ces différentes étapes sont résumées sur la Figure 1.

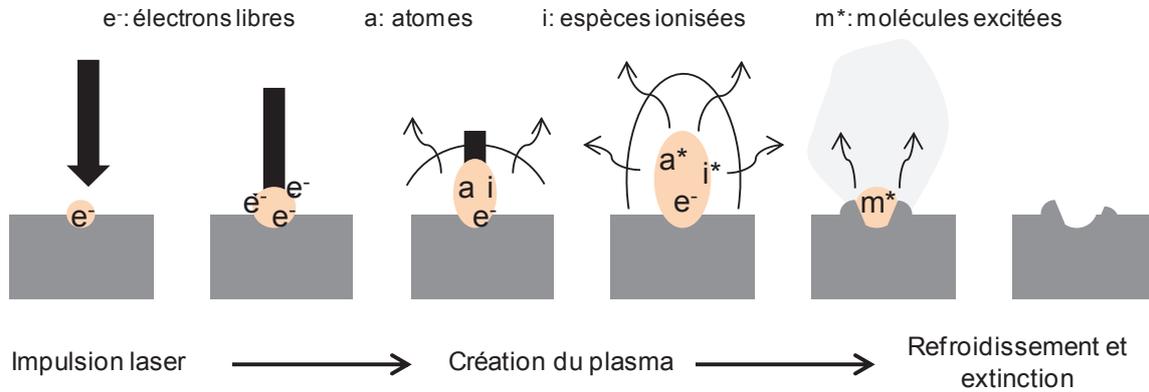


Figure 1. Séquence d'évènements se produisant après la focalisation d'une impulsion laser à la surface d'un échantillon solide. La flèche représente l'impulsion laser et sa taille la durée d'impulsion [14].

L'irradiance, ou éclairement, est un paramètre essentiel qui a un impact sur les effets provoqués par l'interaction du laser avec l'échantillon et sur l'évolution du plasma. L'irradiance moyenne d'un faisceau laser au point de focalisation est donné par :

$$I = \frac{E_L}{\tau_L \times \text{surface du spot}} \quad (\text{Equation 1})$$

Où I est l'irradiance (généralement exprimé en $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$), E_L est l'énergie de l'impulsion laser et τ_L est la durée de l'impulsion. La surface du spot est calculée en considérant celui-ci parfaitement circulaire. Le diamètre du spot dépend de la longueur d'onde laser utilisée et du système optique de focalisation.

Il est nécessaire d'avoir une irradiance suffisante pour que se produise le claquage (breakdown) et la formation du plasma [15]. De plus, selon le type d'échantillon (solide, liquide ou gaz), les interactions qui mènent à l'ignition du plasma diffèrent. Concernant les échantillons solides, leur nature conductrice ou non est un facteur pertinent pour définir le mécanisme de création du plasma produit par laser. Si l'échantillon est métallique, les électrons de la bande de conduction absorbent les photons du laser et l'énergie de ces électrons est dissipée par les collisions avec le réseau du matériau ; il s'agit d'un phénomène de conductivité thermique. Pour les semi-conducteurs et isolants, la création de paires électron-trou par absorption multi photonique et leurs recombinaisons par des interactions électron-réseau est considérée comme l'un des principaux mécanismes de dissipation d'énergie se produisant durant l'initiation du plasma dans ce type de matériau [16].

2.2. Expansion et extinction du plasma

Alors que les phénomènes initiaux liés à la création du plasma diffèrent en fonction de la nature de l'échantillon, son évolution se produit de manière similaire. La matière ablatée s'étend à des vitesses supersoniques produisant une onde de choc qui se propage de la surface de l'échantillon vers l'atmosphère environnante. La plume du plasma continue d'absorber l'énergie du laser pendant la durée de l'impulsion et les espèces présentes sont excitées. A la fin de l'impulsion laser, le plasma s'étend dans l'atmosphère. On parle de plasma transitoire dont la durée de vie dépend des conditions initiales (longueur d'onde, durée de l'impulsion laser, densité de puissance à la surface de la cible, nature de l'échantillon, etc.). Le plasma n'étant plus chauffé par le laser, il refroidit et on observe alors un rayonnement lumineux qui est la conséquence de deux phénomènes :

- l'effet *Bremsstrahlung* (ou rayonnement de freinage) qui est émis par un électron lorsqu'il est ralenti par le champ électrique d'un ion ou d'un atome voisin (ce phénomène est responsable de l'émission d'un fond continu ou continuum)
- les recombinaisons radiatives, c'est-à-dire la capture d'un électron par un ion qui se traduit par l'émission d'une raie

Les atomes et les ions présents dans le plasma, dans un état excité ou ionisé, se désexcitent par émission de photons (spontanée ou par collision avec un électron libre). On obtient ainsi un spectre de raies caractéristiques des espèces présentes dans la vapeur.

Le plasma produit par laser a une nature transitoire, on peut ainsi distinguer plusieurs étapes après sa formation, l'émission préférentielle des différentes espèces se faisant en fonction du refroidissement du plasma. De même, l'expansion de ce plasma conduit à l'émission de ces espèces à différentes localisations, on peut schématiser les émissions en suivant les étapes ci-après :

- tout d'abord les raies ioniques (II) qui émettent près de la cible, elles ont une courte durée de vie et se superposent au continuum produit aux tous premiers instants du plasma
- puis les raies atomiques (I) qui émettent plus loin de la cible, suite à l'expansion du plasma la densité électronique diminue et le plasma est moins ionisé
- et enfin les liaisons moléculaires (CO, CC, CH, CN...) issues de recombinaisons dans le plasma ou de fragmentation directe.

Les molécules diatomiques peuvent être générées par différents processus [10] : par fragmentation directe ou par des recombinaisons après atomisation complète de la matière. Ces recombinaisons peuvent se faire entre des atomes présents dans le plasma ou avec des atomes présents dans l'atmosphère ambiante.

La fragmentation de gros groupements peut mener à des fragments moléculaires diatomiques. Selon Iida et Yeung [17], près de la surface, des groupements de C_x sont dissociés et se fragmentent en plusieurs molécules C_2 . Cette hypothèse est en accord avec les travaux de St-Onge et al. [18] qui ont travaillé sur des échantillons organiques et de graphite et qui ont pu relier la présence de C_2 directement à l'échantillon. La présence de molécules diatomiques peut aussi provenir de recombinaisons après atomisation complète de la matière. Elles peuvent être « préférentielles » et les atomes liés dans la molécule de départ se relient entre eux dans le plasma [10] ou être issues de recombinaisons aléatoires entre deux espèces du plasma ou entre une espèce du plasma et une espèce provenant de l'atmosphère de travail (majoritairement avec l'oxygène ou l'azote dans le cas de l'air). Baudalet et al. [19] ont cherché à identifier les CN « natifs », issus directement de la fragmentation de l'échantillon et les espèces issues de recombinaisons avec l'air en fonction de la fluence du laser utilisé (266 nm). Il a ainsi été mis en évidence que le fait de baisser la fluence diminue l'interaction de l'air avec le plasma et diminue ainsi l'influence des éléments et molécules présents dans l'air et donc les recombinaisons. Cette même équipe a aussi étudiée l'effet de la longueur d'onde du laser sur la production moléculaire [20] et a montré que travailler en UV à faible fluence est le meilleur régime pour une production efficace de fragments moléculaires natifs tout en minimisant les recombinaisons avec l'air ambiant.

De manière plus générale, l'évolution temporelle du plasma induit par laser est illustrée schématiquement sur la Figure 2.

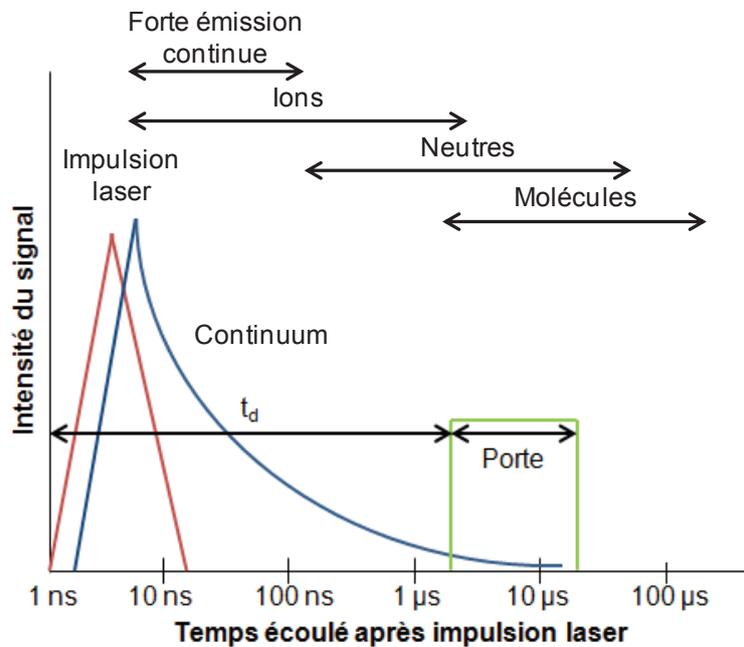


Figure 2. Evolution temporelle d'un plasma induit par laser [21]

Le temps classique entre le début du processus de formation du plasma jusqu'à son extinction est compris entre quelques dizaines de microsecondes à quelques millisecondes [14]. En spectrométrie LIBS il est donc nécessaire de fixer un temps de délai avant d'intégrer le signal pour s'affranchir du continuum dû au Bremsstrahlung et de choisir un temps d'intégration ou porte de mesure de façon judicieuse pour avoir le meilleur rapport signal sur fond possible.

2.3. Effet d'écrantage

Durant l'expansion du plasma ce dernier peut empêcher le reste de l'énergie de l'impulsion laser d'atteindre la surface de l'échantillon. Ce phénomène est appelé « écrantage du plasma » et son effet est de réduire ou d'arrêter l'ablation de l'échantillon après la création du plasma [22] en fonction de la longueur d'onde du laser, de l'irradiance et de la durée d'impulsion [13]. Si cet effet apparaît trop tôt, la masse ablatée ne sera pas suffisante pour produire un signal analytique mesurable. Cet effet a été mis en évidence lors des premiers travaux en ablation laser couplée à l'ICP-MS. L'interaction laser-matière est employée ici pour produire des particules, cependant le régime d'ablation est également essentiel afin d'augmenter la sensibilité de la technique à travers la production de particules plus fines et plus nombreuses. Ainsi, Geertsens et al. [23] ont mis en évidence l'impact de la longueur d'onde sur l'effet d'écrantage et l'ablation du matériau. L'absorption du rayonnement laser par le plasma est faible avec un laser UV, l'effet d'écran est réduit en comparaison avec un laser IR où l'écrantage de la radiation laser limite l'ablation du matériau et augmente la température du plasma, menant à une ablation sélective et donc à plus de fractionnement. Le processus principal qui mène à l'écrantage du plasma est l'absorption de l'énergie du laser par les électrons (Bremsstrahlung inverse) et l'ionisation multi photonique. Chan et al. [24] comparent l'argon et l'hélium et montrent qu'un gaz de fort potentiel d'ionisation comme l'hélium réduit l'écrantage. Cependant, cette absorption du laser mène à une température de plasma plus élevée, ce qui peut augmenter l'intensité de l'émission et dissocier toute petite particule qui a été ablatée. De même Mao et al. [25] concluent qu'en régime de faible irradiance ($< 0,3 \text{ GW.cm}^{-2}$) pour une impulsion nanoseconde et un laser UV, ce phénomène d'écrantage est plus marqué qu'en régime de forte irradiance.

2.4. Effet du gaz environnant

Après l'évaporation de la cible, le plasma, qui possède une courte existence, transitoire de nature et qui contient des particules de matière ablatée, s'étend à une vitesse supersonique jusqu'à l'atmosphère environnante au front de la cible. La composition de l'atmosphère environnante, mais aussi sa pression et sa densité sont donc à prendre en compte.

L'évolution temporelle de plasmas de Si sous différentes pressions (de 10^3 mbar à 10^{-4} mbar) a été étudiée par Cowpe et al. [26]. La température d'excitation et la densité électronique diminuent avec la pression ambiante. Un changement de comportement du plasma est observé entre des pressions

supérieures à 10 mbar et inférieures à 1 mbar. Dans les premiers instants après la formation du plasma, ceux-ci sont comparables en terme de taille et de luminosité quelle que soit la pression. En diminuant la pression on observe un confinement moindre et une plus grande accélération dans la dispersion du plasma. Le rôle de l'air dans l'évolution des plasmas d'Al a aussi été étudié [27] et une forte présence d'air dans le cœur du plasma a été détectée. D'autres études ont été réalisées sur l'aluminium [28, 29] et une diminution de l'intensité du plasma d'Al avec l'augmentation de la pression a été observée. Avec une pression basse, le plasma interagit moins fortement avec les molécules ambiantes (moins de transfert d'énergie), ce qui diminue le nombre de recombinaisons. Au contraire, lorsque le gaz ambiant empêche son expansion, les processus de recombinaison sont plus rapides puisque l'échange d'énergie entre les particules au sein du plasma devient plus efficace. La diminution de T_e et N_e est plus importante quand la pression décroît puisque l'expansion du plasma, et donc son refroidissement, deviennent plus rapides.

Il est aussi possible d'utiliser des gaz inertes tels que l'argon ou l'hélium. L'influence de ces gaz à différentes pressions sur le plasma a été évaluée par George et al. [30]. Une forte dépendance de l'intensité, de la taille et de la structure du plasma en fonction de la nature et la composition du gaz ambiant a été observée. Alors que la vitesse d'expansion de la plume est plus grande sous He, l'augmentation de l'intensité est meilleure dans une atmosphère d'Ar. Les effets de l'argon, de l'hélium et de l'air sous différentes pressions pour des plasmas de Cu [31] et de Cd [32] ont aussi été étudiées. Il existe une forte influence de la pression et de la nature du gaz ambiant en raison de leurs différences de densité, de masse, de potentiels d'ionisation et de leurs caractéristiques thermiques sur l'intensité de l'émission optique, T_e et N_e . Les résultats obtenus pour la densité électronique et la température sont présentés sur la Figure 3.

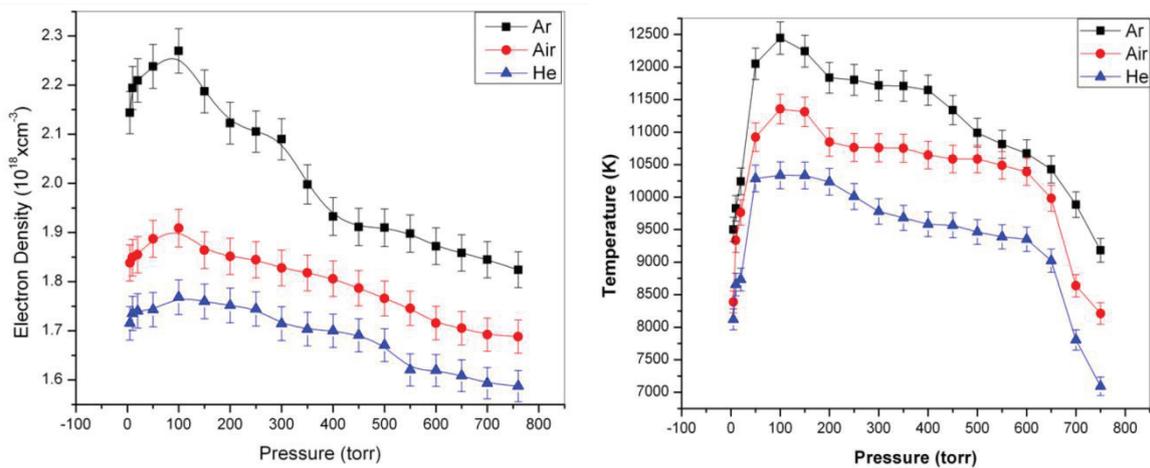


Figure 3. Température et densité électronique obtenues pour un plasma de Cu en fonction de la pression de trois atmosphères différentes (Ar, air et He) [31]

Les températures et les densités électroniques sont les plus importantes dans l'argon et les plus faibles dans l'hélium. Ce phénomène est souvent relié aux potentiels d'ionisation des différents gaz. Les valeurs de ce paramètre pour l'argon, l'air et l'hélium ainsi que leur conductivité thermique sont présentées dans le Tableau 1.

Gaz	Densité (kg.m ⁻³)	Conductivité thermique (à 20°C) (10 ⁻² W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Potentiel d'ionisation (eV)
Ar	1,78	1,78	15,76
Air		2,62	
O ₂	1,43		12,06
N ₂	1,25		15,58
He	0,18	14,22	24,59

Tableau 1. Propriétés physiques des gaz les plus utilisés en LIBS

L'argon et l'air sont facilement ionisables en comparaison avec l'hélium. La densité électronique et la température sont donc plus élevées lorsque le plasma est formé dans l'argon ou l'air. La conductivité thermique est, quant à elle, bien plus faible dans l'argon que dans l'hélium, ce qui permet d'avoir un « confinement » du plasma ce qui induit que sa durée de vie sera donc plus importante et sa température sera haute plus longtemps.

Des changements sur la morphologie du cratère en surface de l'échantillon ont aussi été observés pour différentes pressions d'Ar sur un échantillon de Cu par Farid et al. [31].

3. Caractérisation d'un plasma LIP

Le plasma induit par laser est le résultat de l'absorption par un échantillon, qui peut être solide, liquide, gazeux ou sous forme d'aérosol, d'une impulsion de forte irradiancé émise par un laser. Les caractéristiques de ce plasma dépendent des conditions expérimentales, incluant les paramètres laser, l'irradiancé, la taille du spot, l'échantillon et l'atmosphère environnante.

Pour décrire un plasma, comme il s'agit d'un ensemble contenant un grand nombre de particules neutres ou chargées, les lois de la Physique statistique sont utilisées. Plus spécifiquement les quatre lois qui correspondent aux processus physiques observés dans un plasma doivent s'appliquer :

- La **Loi de Maxwell** qui décrit la distribution des vitesses d'une espèce (à masse et charge définies) de particule.
- La **Loi de Boltzmann** qui décrit la distribution des populations parmi les états internes d'une espèce de particule.

- La **Loi de Saha** qui décrit la distribution des populations entre les différents degrés d'ionisation d'un élément.
- La **Loi de Planck** qui décrit la distribution spectrale de la radiation sous la forme du rayonnement du corps noir. Dans un plasma produit par laser, la loi de Planck ne peut être vérifiée car la durée de vie radiative des particules (\sim ns) et la durée de l'impulsion laser (\sim ns) sont beaucoup plus courtes que la durée de vie radiative du plasma. Les particules dans le plasma se ré-excitent principalement par les processus collisionnels et la réexcitation optique est négligeable (plasma optiquement mince).

De nombreux travaux sont dédiés à la caractérisation des plasmas produits par laser. Aragon et Aguilera [33] ont d'ailleurs consacré une revue sur ce sujet.

3.1. Mesure des températures d'un plasma

Plusieurs critères permettent de caractériser un plasma. Les deux principaux sont la température et la densité électronique. Un plasma est défini comme un gaz ionisé macroscopiquement neutre, il se compose de différentes particules (chargées et neutres) et toutes ces particules n'ont pas la même énergie. Il est donc nécessaire de définir plusieurs températures (cinétique, électronique, ionisation, radiation, rotation) suivant le phénomène physique considéré.

3.1.1. Equation de Boltzmann

La loi de Boltzmann décrit la distribution des populations d'une espèce atomique sur ses niveaux électroniques et définit la température d'excitation du plasma T_{exc} :

$$N_i = N_a \frac{g_i}{U_a(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{kT_{exc}}\right) \quad (\text{Equation 2})$$

Où N_i est la densité de population du niveau i de dégénérescence g_i , E_i l'énergie du niveau i , k la constante de Boltzmann, $U_a(T)$ la fonction de partition de l'atome et N_a la densité totale de cette espèce a .

La plus ancienne méthode pour déterminer la température du plasma en émission optique est la méthode dite de Boltzmann, basée sur la mesure des intensités relatives de plusieurs raies du même élément au même état d'ionisation en faisant l'hypothèse que l'équation de Boltzmann est valide pour relier les densités de population aux niveaux supérieurs des transitions [34]. Si E est l'énergie du niveau supérieur et en définissant pour chaque raie $y \equiv \varepsilon\lambda/(gA)$, où ε est l'émissivité ($\text{Wm}^{-3}\text{sr}^{-1}$) intégré sur le profil de raie, λ est la longueur d'onde de la transition, g est le poids statistique du niveau supérieur et A est la probabilité de transition, la température peut être définie par l'équation suivante :

$$\ln \frac{y_2}{y_1} = -\frac{1}{kT} (E_2 - E_1) \quad (\text{Equation 3})$$

Cette méthode est simple à mettre en œuvre et est utilisée fréquemment quand les échantillons contiennent des éléments qui ont peu de transitions dans le visible. Pour améliorer la fiabilité de la détermination de la température par l'équation de Boltzmann, il est possible de mesurer un nombre plus important de raies. L'émissivité d'une transition pour des espèces émettrices données peut être exprimée pour la densité de population comme :

$$\varepsilon_{ji}^z = \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ji} \frac{N^z}{U^z(T)} g_j e^{-\frac{E_j^z}{kT}} \quad (\text{Equation 4})$$

Où λ est la longueur d'onde de la transition et c la vitesse de la lumière dans le vide. La linéarisation de l'Equation 4 devient :

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right) = -\frac{1}{kT} E_j^z + \ln \left(\frac{hc N^z}{4\pi U^z(T)} \right) \quad (\text{Equation 5})$$

Si un graphique est construit avec la partie gauche de l'équation en ordonnée et l'énergie du niveau supérieur E_j^z en abscisse, une droite est attendue et sa pente permet d'obtenir la température. Il est possible, en supposant que toutes les espèces et éléments ont la même température, de construire ce graphique avec plusieurs éléments différents [35, 36]. Les éléments doivent cependant avoir la même stœchiométrie, si ce n'est pas le cas il faut appliquer un facteur de correction. Bauer et al. [36] ont mesuré la température sur des échantillons d'aluminium contenant du nickel et du cuivre en utilisant des raies de ces trois éléments. Le tracé de Boltzmann est représenté sur la Figure 4 et les intensités des raies de Cu et Ni ont été normalisées par les intensités des raies d'Al en tenant compte des rapports de concentration.

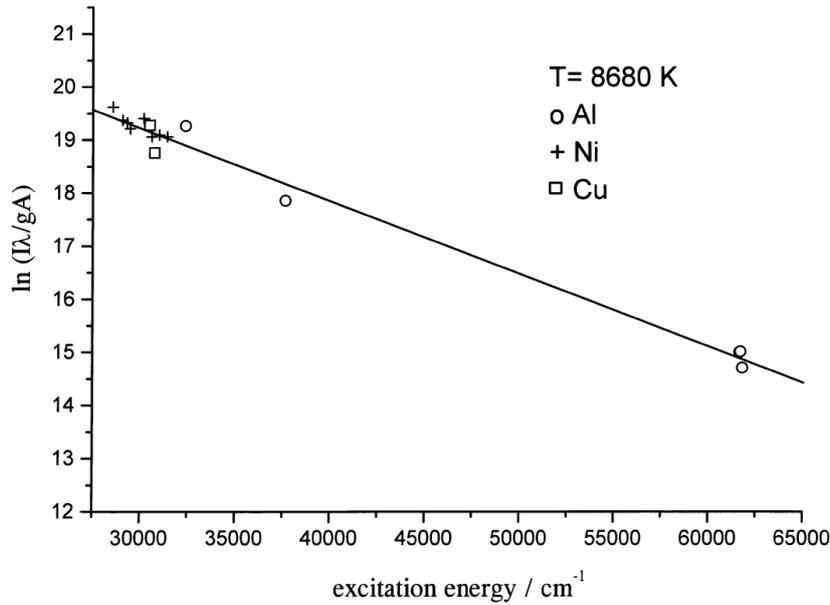


Figure 4. Tracé de Boltzmann construit avec des raies provenant de plusieurs éléments (Al, Cu et Ni) [36]

Pour le choix des raies, certaines conditions sont à prendre en compte [37]. Elles doivent avoir des niveaux d'énergie s'étendant sur une gamme assez large, être situées à des longueurs d'onde proches pour éviter les différences de sensibilité dues à la fonction de transfert du détecteur qui n'est pas la même sur toute la gamme spectrale. De plus, il faut, bien connaître les données spectroscopiques des raies choisies comme la probabilité de transition A.

3.1.2. Equation de Saha-Boltzmann

Les spectres obtenus dans les plasmas analytiques comportent souvent une combinaison de raies I et II. De façon à améliorer la fiabilité du calcul de la température, il est essentiel de disposer de raies dont l'énergie est répartie sur une gamme assez large, ce qui souvent, n'est pas réalisé avec un seul état d'ionisation de l'élément. Aussi, plusieurs auteurs [38-40] montrent qu'une estimation de la température peut être obtenue en comparant les raies des états successifs d'ionisation d'un même élément les unes avec les autres car la différence d'énergie est maintenant améliorée par l'énergie d'ionisation, qui est plus grande que l'énergie thermique [34]. L'équation de Saha-Boltzmann relie les émissivités relatives des raies à partir des états d'ionisation du même élément à la température et à la densité électronique.

$$\ln \frac{y_2}{y_1} = -\frac{1}{kT} (E_2 - E_1 + E_\infty - \Delta E_\infty) + \ln \left[2 \frac{(2\pi mk)^{3/2} T^{3/2}}{h^3 N_e} \right] \quad (\text{Equation 6})$$

Dans la méthode de Saha-Boltzmann à deux raies, la connaissance de la densité électronique est nécessaire pour déterminer la température à partir du rapport d'émissivité des raies provenant des états

d'ionisation successifs. Pour employer cette méthode on suppose l'existence d'un Equilibre Thermodynamique Local (ETL) car dans ce cas, les températures des différentes espèces présentes dans le plasma sont égales. En particulier, la température d'ionisation doit être égale à la température électronique qui apparaît aussi dans l'équation de Boltzmann.

3.1.3. Températures de vibration et de rotation

De nombreuses procédures existent pour la détermination de la température du plasma à partir des émissions moléculaires. Le tracé de Boltzmann à partir des intensités des bandes de vibration et de rotation permet d'obtenir les températures de vibration et de rotation [41]. Pour calculer la température de rotation, une bonne résolution du spectromètre est nécessaire pour observer les bandes de rotation. L'intensité de chaque composante de rotation doit ainsi être déterminée et un nombre quantique de rotation J peut lui être assignée. Le tracé de $\ln(I/2J+1)$ en fonction de $J(J+1)$ permet d'obtenir une droite de pente égale à (Bhc/kT) où B est la constante moléculaire de rotation. La température peut ainsi être déterminée. Une comparaison entre le spectre expérimental des émissions moléculaires et le spectre simulé peut aussi être utilisé pour déterminer les températures de vibration et de rotation qui sont introduites pour créer le spectre simulé [42, 43]. La détermination de la température rotationnelle a été appliquée à différents types de plasma dont les plasmas de type ICP, MIP (Microwave Induced Plasma) ou LIBS. Le spectre d'émission de OH a été utilisé par plusieurs auteurs [44, 45] pour déterminer la température en ICP en traçant $\log(I/gA\lambda)$ en fonction de E (énergie du niveau excité), relation valable pour la molécule OH. L'émission de CO a été utilisée par Rivière et al. [46] pour calculer la température de rotation d'un plasma MIP. En spectrométrie LIBS, les bandes CN ont été utilisées pour déterminer cette température dans des échantillons organiques [42, 47].

3.2. Calcul de la densité électronique par élargissement Stark

L'effet Stark dans les plasmas est dû aux collisions des atomes avec les électrons et les ions, résultant en un élargissement de la raie et un déplacement de la longueur d'onde de la raie. Pour la détermination de la densité électronique, l'élargissement des raies dû à l'effet Stark est le plus utilisé. Cette méthode est basée sur l'hypothèse que l'effet Stark est le mécanisme d'élargissement dominant en comparaison avec les autres mécanismes d'élargissement dus aux collisions des émetteurs avec les atomes neutres (résonance et Van der Waals).

La détermination de la densité électronique par l'effet Stark et la mesure de la température par les équations de Boltzmann et Saha-Boltzmann nécessitent l'utilisation de raies spectrales optiquement fines. Si cette condition n'est pas satisfaite, c'est-à-dire, si les raies utilisées souffrent d'auto-absorption, leurs profils sont saturés, la largeur et l'aire des raies sont distordues et cela mène à de fausses valeurs de température et de densité électronique. Plusieurs méthodes existent pour déterminer

que les raies spectrales sont émises dans des conditions optiquement fines. Il est possible de mesurer les intensités relatives des raies appartenant au multiplet N I, et de le comparer au ratio prédit par les poids statistiques des niveaux supérieurs [48]. Cette vérification peut aussi être faite avec les raies d'émission atomique de l'oxygène [49]. Les conditions optiquement fines peuvent aussi être vérifiées en s'assurant que les raies non résonantes choisies ont la même largeur pour différentes positions axiales et densités de puissance [50]. En effet, s'il y a auto absorption, cela devrait être visible pour de plus hautes densités de puissance et la largeur des raies changerait pour les différentes positions axiales, puisque les densités électroniques sont différentes.

Les calculs théoriques de l'élargissement Stark pour les raies atomiques et ioniques de l'hydrogène sont décrits en détail dans les livres de Griem [34, 51]. Les profils de Stark calculés, ainsi que les expressions reliant la largeur Stark à la densité électronique, y sont présents. Pour l'effet Stark linéaire (hydrogène) l'équation suivante est donnée :

$$N_e = C(N_e, T)\Delta\lambda_S^{3/2} \quad (\text{Equation 7})$$

Où $\Delta\lambda_S$ est la pleine largeur à mi-hauteur et $C(N_e, T)$ est un coefficient qui est seulement une fonction de la densité électronique et de la température. Pour l'effet Stark quadratique (pour les atomes avec deux (ou plus) électrons), la demi-largeur à mi-hauteur, due aux collisions avec les électrons et les ions, est approximativement donnée par :

$$w_{\text{total}} \approx [1 + 1,75A(1 - 0,75R)]w \frac{N_e}{N_e^{\text{ref}}} \quad (\text{Equation 8})$$

Dans cette équation, w est la largeur d'impact électronique, A est le paramètre d'élargissement de l'ion qui est la mesure de l'importance relative des collisions avec les ions dans l'élargissement, N_e est la densité électronique et N_e^{ref} est la densité électronique de référence (de l'ordre de 10^{16} ou 10^{17} cm^{-3}) à laquelle sont mesurés ou calculés les paramètres w et A qui sont fonction de la température. R est le ratio de la distance moyenne entre les ions et le rayon de Debye. Cette équation est valide seulement dans la gamme $A \leq 0,5$ et $R \leq 0,8$ et pour les espèces atomiques. Pour les espèces ionisées une fois, le terme $0,75R$ doit être remplacé par $1,2R$.

Ces deux équations sont utilisées pour déterminer la densité électronique à partir des largeurs de raies expérimentales. Les coefficients d'élargissement et les autres paramètres sont des valeurs calculées pour une température de plasma donnée et se trouvent dans la littérature. Pour des mesures justes de la densité électronique, des raies isolées et émises dans des conditions optiquement fines doivent être sélectionnées. L'erreur sur la densité électronique calculée comprend l'erreur de la mesure de l'élargissement Stark et l'erreur sur les coefficients ou paramètres Stark de référence. Dans le cas de l'utilisation des paramètres de référence calculés, les calculs théoriques étant plus fiables pour les raies

atomiques et ioniques de l'hydrogène, il est préférable de les utiliser. L'élargissement Stark a été utilisé en spectrométrie LIBS pour mesurer la densité électronique en utilisant la raie H α [52, 53] mais aussi avec des raies d'autres éléments comme, par exemple, F I, Ar I, N I, N II et Cl I dans des aérosols [48] ou Pb II et Ca II dans du plomb [54].

4. Méthodes d'analyse quantitative en LIBS

L'intensité I d'une raie correspondant à la transition entre les niveaux i et j peut être écrite suivant l'expression :

$$I = \Phi \left(\frac{hc g_j A N}{4\pi \lambda Z} \right) \exp \left(-\frac{E_j}{kT} \right) \quad (\text{Equation 9})$$

Où g est le poids statistique ($2J+1$), k la constante de Boltzmann, T la température de la source de radiation, E_j l'énergie du niveau excité, Z la fonction de partition qui est la somme de tous les termes $g \cdot \exp(-E_m/kT)$ (équation de Boltzmann), N la population totale des atomes (ou des ions) et Φ est un coefficient pour tenir compte de l'émission isotropique dans un angle solide de 4π sr. N est proportionnel à la concentration des espèces dans la source et pour une raie donnée de l'analyte, les valeurs de g_j , A , λ et E_j sont constantes. Donc I est proportionnel à la concentration, ce qui rend l'analyse quantitative possible [55]. Cette expression s'applique à tous les types de plasma, tels que les plasmas ICP ou LIBS.

Pour toutes les méthodes d'analyse quantitative les deux hypothèses suivantes sont supposées vraies :

- L'ablation laser est supposée stœchiométrique, c'est-à-dire que la composition du plasma est représentative de la composition de l'échantillon
- Le plasma est optiquement mince, c'est-à-dire qu'une radiation émise par un émetteur est directement détectée et non réabsorbée au passage par une particule de la même espèce.

4.1. Etalonnage externe

4.1.1. Sélection des raies d'analyse

Les raies d'émissions utilisées en vue d'une quantification doivent être isolées et donc ne posséder aucune interférence avec les autres raies. De plus, elles ne doivent pas être auto-absorbées et leur signal doit être bien différencié du fond spectral.

4.1.2. Courbes d'étalonnage

Comme l'intensité d'émission d'une raie évolue linéairement en fonction de la concentration de l'élément, des mesures quantitatives sont donc possibles en étalonnant préalablement la mesure à partir d'échantillons étalons de composition parfaitement connue. Un étalonnage classique sera réalisé en préparant des étalons de concentration connue puis en analysant les échantillons grâce à l'étalonnage réalisé. La justesse et la répétabilité de la mesure et de la méthode sont les critères analytiques clés de cette mesure.

La justesse peut être affectée par les effets liés à l'ablation : vaporisation sélective, composition du plasma non stœchiométrique. La justesse peut également être affectée par l'excitation et l'émission des espèces dans le plasma ou encore par l'écart de réponse entre l'étalonnage et l'échantillon à analyser (températures, densité électronique, variation de la source laser, etc.). Ces paramètres sont différents entre deux plasmas produits sur deux échantillons différents à deux instants différents. La répétabilité est, quant à elle, affectée par les fluctuations de la mesure de l'intensité de la raie, liées à des variations d'énergie et de mode spatial du laser ou à l'inhomogénéité de l'échantillon, en surface et en profondeur par exemple. De plus, les bruits inhérents au comptage de photons sont également à prendre en compte lorsque le nombre d'évènements est faible. Pour corriger ces fluctuations, il est possible de moyennner ou d'accumuler les acquisitions, d'une part pour augmenter le nombre de photons détectés et donc limiter ce type de bruit, mais également de façon à moyennner les mesures sur une surface ou une profondeur d'échantillon plus représentative de celui-ci.

4.1.3. Homogénéité des échantillons

Un des avantages de la LIBS est la possibilité d'analyser les échantillons avec peu ou pas de préparation. Cependant, ce manque de préparation empêche également d'homogénéiser ce même échantillon. On retrouve deux types d'inhomogénéité pour les solides, en volume ou en surface. La LIBS est une méthode de détection où la surface examinée par l'impulsion laser est petite (diamètre entre 0,003 [56] et 1 mm), mettant en jeu une faible masse de matériau. Pour les roches, par exemple, il peut exister des irrégularités dans la distribution des éléments qui sont de l'ordre de grandeur de la surface échantillonnée à chaque tir. Si on s'intéresse à la composition locale d'une inclusion, c'est un outil de choix. Au contraire, si on souhaite obtenir une concentration massique de l'ensemble de l'échantillon, ces différences peuvent être moyennnées en analysant plusieurs zones de l'échantillon et en moyennnant les résultats. De plus, certains échantillons comme les alliages métalliques ou les roches ont une composition au niveau de la surface différente de celle qui existe dans le volume. En fonction des paramètres du laser et des propriétés physiques de l'échantillon, chaque tir laser produit un échantillonnage en profondeur allant de quelques microns à 10-20 μm [21]. Pour obtenir une analyse

plus représentative de l'échantillon, il est possible de répéter l'analyse au même endroit pour ablater les couches supérieures et révéler la composition élémentaire présente dans le volume [57, 58].

4.2. Etalonnage interne

4.2.1. Phénomène d'auto-absorption

Détecter et quantifier des effets non linéaires est un problème important dans les techniques de spectroscopie [59], comme la LIBS, puisque la composition chimique des matériaux analysés est évaluée par la mesure de l'intensité des raies d'émission. En effet, le plasma créé par ablation laser n'est pas toujours optiquement fin pour toutes les raies. Toute source d'émission atomique est susceptible de produire des effets d'auto-absorption. Cependant, la configuration particulière du plasma produit par laser favorise ce phénomène. En effet, il possède un cœur plus chaud et dense où les atomes sont majoritairement dans un état excité alors qu'en périphérie ils sont préférentiellement dans une configuration correspondant à leur état fondamental. Un photon émis par un atome du centre peut être réabsorbé par un atome voisin de même nature. Le résultat sur le spectre est l'auto-absorption et une non linéarité lors de l'étalonnage. Ce phénomène se produit généralement pour les transitions les plus probables des éléments présents, comme les raies de résonance. Toutefois, pour des concentrations très élevées, des raies moins sensibles peuvent être concernées par l'auto-absorption. Négliger cet effet d'auto-absorption peut être critique, en particulier pour l'analyse quantitative. Dans ce cas les raies auto-absorbées ont des intensités plus faibles, simulant ainsi une concentration inférieure à la concentration réelle de l'élément dans l'échantillon. De même, en analyse directe du solide il n'est pas toujours possible de vérifier ce phénomène en raison de l'impossibilité de préparer artificiellement des échantillons de concentration variable.

4.2.2. Effets de matrice

Les effets de matrice regroupent l'ensemble des effets liés à l'ablation et à l'excitation des éléments qui conduisent à obtenir une réponse différente d'un échantillon à l'autre. En LIBS, le plasma étant constitué de la matière à analyser, il est classique d'obtenir des températures, densités d'électrons, d'atomes et d'ions ou encore des recombinaisons moléculaires très différentes d'un matériau à l'autre. L'initiation, ainsi que l'expansion du plasma observées sont également variables. Ce sont également des phénomènes courants en spectroscopie atomique. Une telle différence de réponse peut être attribuée aux différences dans l'interaction laser-échantillon, ainsi Aguilera et al. [35] ont calculé la température obtenue pour trois matrices différentes (Cu, Ni et Al) et la justesse de leur mesure est assez importante pour conclure que, pour la fenêtre temporelle considérée (délai de 3 μ s et porte de 1 μ s), la température du plasma est plus importante pour la matrice Cu et similaires pour Ni et Al. Le même phénomène avait été observé par Quentmeier et al. [60] en spectrométrie de fluorescence

assistée par laser, puisque la température était plus grande pour le cuivre en comparaison avec le fer et l'aluminium. Les droites de Boltzmann obtenues par Aguilera et al. [35] sont présentées sur la Figure 5.

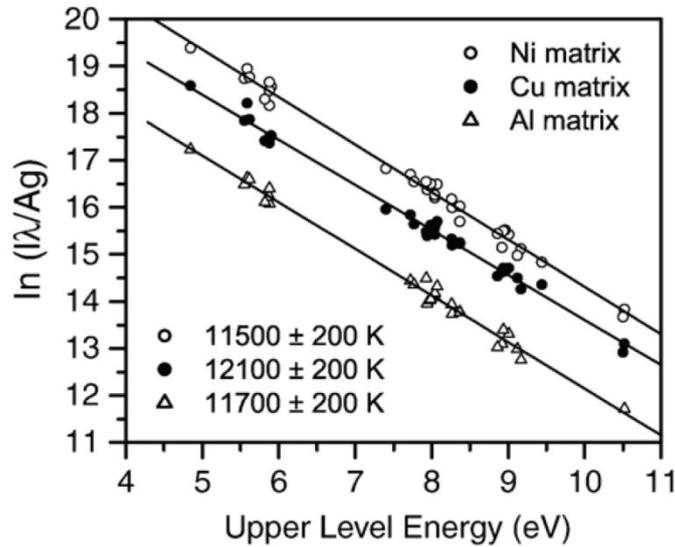


Figure 5. Tracés de Boltzmann obtenus avec des raies de Fe II pour trois matrices différentes (Ni, Cu et Al) [35]

Comme pour d'autres méthodes, la réponse analytique peut être influencée par des causes physiques, chimiques, spectrales et instrumentales. Une relation simple entre l'intensité d'une raie spectrale et le nombre d'atomes existe si les conditions d'excitations sont constantes. Le problème est que la nature de l'échantillon a une forte influence sur les conditions d'excitations, menant à ce qui est généralement appelé « effet de matrice ». Les effets de matrices peuvent être divisés en deux catégories : ceux associés à l'entrée de la matière dans le plasma (physiques) et ceux qui ont lieu dans le plasma (chimiques) [61].

Les effets de matrice « physiques » dépendent des propriétés physiques de l'échantillon comme les chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes de vaporisation, les conductivités thermiques, l'absorption du matériau ainsi que sa porosité dans le cas d'un échantillon non massif (poudre, roche, etc.). S'il existe des différences entre ces propriétés, il peut y avoir un changement dans la quantité de matière ablatée qui est souvent corrigé en calculant le rapport entre le signal de l'élément sur celui d'un élément de référence présent dans la matrice en concentration fixe ou connue. Dans ce cas, il est admis que les masses relatives ablatées de l'élément et de celui de référence restent constantes alors que la masse totale ablatée de matière peut changer.

Les effets de matrice « chimiques » se produisent quand la présence d'un élément affecte l'émission d'un autre. Cela peut rendre difficile l'analyse quantitative. Ces effets peuvent être compensés si la

concentration et l'effet du ou des éléments interférents sont connus. Les changements de concentration de ces éléments d'un échantillon à un autre peuvent rendre la procédure de correction difficile.

Les différentes stratégies pour réduire les effets de matrice sont donc réparties en trois groupes : utiliser des étalons de matrice correspondante, réaliser un étalonnage interne ou corriger l'effet en mesurant directement l'effet ou une propriété de la matrice et en établissant une fonction de correction.

4.2.3. Techniques de normalisation

Les effets de matrice peuvent être reliés à l'entrée de la matière dans le plasma et à la fluctuation des paramètres du plasma. Par conséquent, les trois plus importants paramètres pour normaliser l'intensité d'une transition spectrale donnée sont la masse ablatée, la température du plasma et la densité électronique [62]. Ainsi, l'approche la plus courante est de supposer qu'un autre élément de l'échantillon va subir rigoureusement les mêmes fluctuations, mêmes ablations (pas de vaporisation sélective entre l'élément à doser et l'étalon interne), mêmes phénomènes d'atomisation et d'excitation et enfin mêmes types d'émission. Le rapport de l'intensité d'une raie de l'analyte sur une raie d'un élément présent dans l'échantillon est réalisé depuis de nombreuses années. Barnett et al. [63] ont identifié des critères de choix pour l'élément et les raies qui permettront de calculer ce rapport en spectroscopie d'émission, qui peuvent être appliqués à la LIBS. L'analyte et l'étalon interne doivent avoir des énergies d'ionisation comparables, des masses atomiques similaires et des taux de volatilisation comparables. Les raies spectrales choisies pour le rapport doivent avoir les mêmes énergies d'excitation, ne pas présenter d'auto-absorption et avoir des intensités similaires.

D'autres types de normalisation sont possibles, on peut citer l'utilisation des signaux acoustiques résultants du processus d'ablation [64, 65], la température [35, 66-68], la densité électronique [67, 68], le fond continu [68-71] et l'émission totale du plasma [72]. Il est possible d'utiliser le signal acoustique puisqu'il existe une corrélation entre la masse ablatée et l'émission optique de certaines raies et l'onde acoustique émise par le plasma [65]. La température, la densité électronique, le fond continu et l'émission totale sont liés aux caractéristiques du plasma d'un matériau donné. Il existe une corrélation entre le fond continu et le volume d'échantillon ablaté [68]. Les fluctuations de la température du plasma influent directement sur l'intensité des raies, de même une variation de la densité électronique change le taux d'espèces neutres et ionisées d'un élément donné [67]. Ces deux paramètres sont donc reliés à l'interaction laser-matière, différente suivant le matériau analysé.

Ces critères sont ici employés individuellement pour normaliser le signal et atteindre de meilleures justesses. Cependant, une approche combinée de plusieurs paramètres du plasma est une autre possibilité. La CF-LIBS, méthode décrite dans le paragraphe suivant, permet l'analyse d'un échantillon sans utiliser d'étalons, contrairement aux méthodes de normalisation présentées ci-dessus.

4.3. CF-LIBS

L'étalonnage est un enjeu majeur pour l'analyse quantitative en LIBS. Pour contrer ce problème, une approche plus complète et liée à la nature même du plasma formé a été proposée : la CF-LIBS (Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [73]. Dans cette approche, la matrice est prise en compte puisqu'elle est analysée avec l'analyte. Cette méthode peut, dans le cas idéal, fournir une solution pour l'analyse d'un échantillon non homogène ou avec une matrice inconnue.

Pour que cette méthode fonctionne, il est nécessaire cette fois de valider trois hypothèses [74]:

- l'ablation laser est supposée stœchiométrique
- le plasma doit être optiquement mince
- le plasma est en équilibre thermodynamique local (ETL), cet équilibre existe si les espèces (électrons, atomes, ions, molécules) possèdent la même température, car l'originalité de la méthode repose sur cette température unique.

Pour que le plasma soit à l'ETL, les collisions avec les électrons doivent dominer sur les processus radiatifs, cette condition requiert une densité électronique suffisamment grande. Le critère proposé par McWhirter [75] est basé sur l'existence d'une densité électronique critique pour laquelle le taux de collisions est au moins dix fois supérieur aux taux de radiations. Pour une différence d'énergie entre les niveaux de transition, ce critère pour l'ETL est :

$$N_e \geq 1,6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (\text{Equation 10})$$

Les valeurs de densité électronique critique sont typiquement de l'ordre de $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Il est possible de vérifier l'existence de l'ETL avec la mesure expérimentale de la température du plasma. En effet, le plasma est à l'ETL si les températures d'excitation et d'ionisation, calculées avec les équations de Boltzmann et de Saha-Boltzmann respectivement, sont égales. De plus, si le tracé de Boltzmann est linéaire, ce qui montre l'accord entre la distribution de Boltzmann et les intensités des raies mesurées expérimentalement, le plasma est à l'ETL.

Russo et al. [76] montrent qu'une ablation stœchiométrique dépend du régime d'ablation employé et notamment que des irradiances supérieures à 10^9 W/cm^2 donnent une ablation stœchiométrique pour des impulsions laser nanosecondes ou plus courtes.

La méthode CF-LIBS repose sur la détermination de température et de densité électronique à travers la sélection adéquate d'information spectrale dans le spectre de l'échantillon. La température est déterminée par la méthode de Boltzmann.

$$I_{ij} = FC^S A_{ij} \frac{g_i \exp(-\frac{E_i}{kT})}{U^S(T)} \quad (\text{Equation 11})$$

Où I_{ij} est l'intensité mesurée de la raie, C^S est la concentration des espèces émettrices, $U^S(T)$ est la fonction de partition des espèces émettrices et F est l'efficacité optique du système de collection. Si on introduit y , x , m et q^S comme :

$$y = \ln\left(\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}}\right) \quad (\text{Equation 12})$$

$$x = E_i \quad (\text{Equation 13})$$

$$m = -\frac{1}{kT} \quad (\text{Equation 14})$$

$$q^S = \ln\left(\frac{C^S F}{U^S(T)}\right) \quad (\text{Equation 15})$$

L'équation de Boltzmann peut s'écrire de la manière suivante :

$$y = mx + q^S \quad (\text{Equation 16})$$

Où m est associé à la température du plasma et q^S à la concentration des espèces émettrices S . Une raie d'émission produit un point sur le tracé de Boltzmann et toutes les espèces émettrices peuvent être représentées sur un diagramme. Si la condition de l'ETL est remplie et que les raies sont soigneusement choisies pour éviter les phénomènes d'auto-absorption, les droites obtenues pour chaque élément seront parallèles et une seule température pourra être déduite de la même pente m . Pour cela il faut que les données spectrales contiennent au moins deux raies d'émission de la même espèce pour déterminer la température électronique et au moins une raie dont les paramètres spectroscopiques soient connus pour calculer la densité électronique. L'intersection de q^S avec l'axe des ordonnées pour chaque droite est proportionnelle au logarithme népérien de sa concentration. Une fois la température électronique calculée, la concentration des espèces de l'élément correspondant, qui est la somme des concentrations des atomes neutres et ionisés une fois, peut être déterminée. La somme des concentrations de tous les éléments doit être égale à 1.

La CF-LIBS a pour l'instant principalement été appliquée sur des matériaux solides [77-80] et donne des résultats prometteurs en terme de justesse de mesure. Cependant, tous les émetteurs doivent ici être identifiés sur le spectre et le calcul repose également sur leur vaporisation non sélective, ce qui nécessite une maîtrise parfaite des conditions de plasma.

4.4. Analyse multi-variée

Si l'utilisation du spectre de l'échantillon uniquement peut sembler hasardeuse, l'information riche en raies produites par le plasma peut également être employée entre les étalons et l'échantillon. L'analyse uni-variée entre une variable d'entrée unique x (intensité d'une raie d'émission) et une variable de sortie unique y (concentration) donne la méthode d'analyse la plus simple et la plus couramment utilisée. Lorsque plusieurs variables d'entrées sont observées, on parle d'analyse multi-variée et on ne travaille plus avec un vecteur x de dimension $(N,1)$ mais avec une matrice X de dimension (N,k) où N est le nombre de mesures et k est le nombre de variables d'entrées prises en compte pour l'analyse. Les méthodes principales d'analyse multi-variées se séparent en trois groupes :

- les techniques exploratoires comme l'analyse en composantes principales (ACP)
- les méthodes de classification supervisées (SIMCA, PLS-DA...)
- les méthodes de régression ou d'analyse quantitative comme la régression des moindres carrés partiels (PLS) ou les réseaux de neurones artificiels (ANN)

Ces techniques d'analyse multi-variées sont de plus en plus utilisées en spectrométrie LIBS, dans ce mémoire, seules les techniques les plus classiques seront détaillées (ACP, PLS et ANN).

4.4.1. Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales est une méthode de classification qui consiste à transformer les p variables quantitatives initiales toutes plus ou moins corrélées entre elles, en p nouvelles variables quantitatives non corrélées appelées composantes principales, puis éventuellement à ne conserver qu'un nombre $m \leq p$ de ces composantes. A partir de la matrice X des données de départ, on construit la matrice M de corrélation :

$$M = 1/n(X'X) \quad \text{(Equation 17)}$$

Où X' est la matrice transposée de X et n le nombre d'individus. Les p variables initiales peuvent être préalablement transformées en variables centrées ou en variables centrées réduites. La matrice M de corrélation est alors diagonalisée pour fournir une matrice diagonale D des valeurs propres et une matrice P des vecteurs propres avec :

$$D = P^{-1}MP \quad \text{(Equation 18)}$$

Les vecteurs colonnes de la matrice P représentent les combinaisons linéaires des variables de départ conduisant aux nouveaux axes factoriels, les composantes principales. Les valeurs propres représentent les variances des individus sur les composantes principales correspondantes. Le rapport

de chaque valeur propre à la somme de toutes les valeurs propres donne la part de l'information initiale visible sur chaque axe. On peut alors faire une « projection » d'un espace à p dimensions initiales à un espace plus réduit à m dimensions en connaissant le pourcentage d'information conservé [81].

Cette technique exploratoire permet de constater si les échantillons forment des groupes distincts ou si un échantillon est anormalement éloigné des autres et peut donc être considéré comme aberrant [82]. Elle a pour but de réduire le nombre de variables en perdant le moins d'information possible, c'est-à-dire en gardant le maximum de la variabilité totale. Pratiquement, cela revient à projeter les données des variables pour les individus sur un espace de dimension inférieure en maximisant la variabilité totale des nouvelles variables [83].

L'ACP a été utilisé sur des spectres LIBS dans de nombreuses applications. On peut par exemple citer les travaux de Bousquet et al. [84] sur des échantillons complexes de sols pollués. Ces échantillons ont pu, grâce à l'ACP, être séparés en deux classes de sols suivant leur composition en calcium ou en aluminium et silicate (alumino-silicates). Cette méthode a aussi été utilisé pour discriminer des spores bactériennes des moisissures, des pollens et des protéines par LIBS [85, 86]. Plusieurs groupes ont ainsi été distingués, un pour les pollens et les ovalbumines, le deuxième pour les moisissures et le troisième pour les bactéries. Cette technique a aussi permis de discriminer des sols suivant leur site géologique dans les travaux de Jantzi et al. [87].

4.4.2. Analyse par régression aux moindres carrés partiels (PLS)

Les problèmes les plus fréquents pour prédire une propriété Y à partir d'un ensemble de variables X_j sont le manque de sélectivité lorsqu'aucune des variables X_j n'est suffisante à elle seule pour expliquer Y et les colinéarités lorsqu'il existe une redondance d'information entre certaines des variables X_j [81]. Pour réduire la masse des données sans perdre trop d'information il est nécessaire de compresser les données. L'idée est de postuler que l'information contenue dans un grand nombre de variables expérimentales contrôlées peut être concentrée dans quelques combinaisons de variables que l'on définit comme « variables latentes ». Ce sont ces « variables latentes » qui seront utilisées comme facteurs (régresseurs) dans l'équation de régression. L'ensemble des points expérimentaux n (individus), définis par les k variables réelles x_i , sont décrits par la matrice X :

$$X = (x_1, x_2, \dots, x_k)$$

Un spectre d'émission optique contient, pour la majorité des éléments, un grand nombre de raies spécifiques à un seul élément. De même, des informations comme le fond ou l'intensité de raies de la matrice peuvent être employées comme variables (X) et reliées à la concentration (Y). La prise en

compte de certains effets dits de matrice par ces techniques PLS améliore souvent la qualité de la régression.

Ainsi, la PLS a été utilisée en LIBS dans de nombreux domaines comme les alliages métalliques [88], la bijouterie [89-92] ou les échantillons géologiques [86, 93, 94]. Amador-Hernandez et al. [88] ont proposé une application d'analyse quantitative de l'or et de l'argent dans des échantillons de bijouterie par une méthode de LIBS-PLS. L'influence de certaines caractéristiques spectrales comme les interférences spectrales, le fond continu, les effets d'élargissement de raies et l'auto absorption ont été testées pour établir les capacités de la PLS pour améliorer les résultats analytiques. Garcia-Ayuso et al. [89] ont aussi travaillé sur des bijoux et ont utilisé la PLS pour l'étalonnage. Les résultats confirment la bonne capacité de prédiction des modèles PLS pour l'analyse de l'or et l'argent dans la bijouterie. Luque-Garcia et al. [93] ont appliqué la PLS pour l'analyse d'échantillons solides homogènes et hétérogènes. Les résultats obtenus en LIBS-PLS ont été comparés statistiquement avec ceux obtenus par GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption) et FAES (Flame Atomic Emission Spectroscopy) et un bon accord entre les résultats a été trouvé. Martin et al. [95] ont utilisé les techniques d'analyses multivariées (ACP et PLS) pour identifier les composés de conservation et prédire le contenu élémentaire dans du bois traité. Les résultats montrent que le cuivre et le zinc sont des éléments importants dans la construction du modèle. De fortes corrélations ont été obtenues entre les concentrations mesurées et prédites par le modèle pour Cu, As, Zn et Cr. La Figure 6 représente les résultats du modèle PLS construit grâce aux données LIBS et la corrélation entre les concentrations vraie et prédite pour le cuivre.

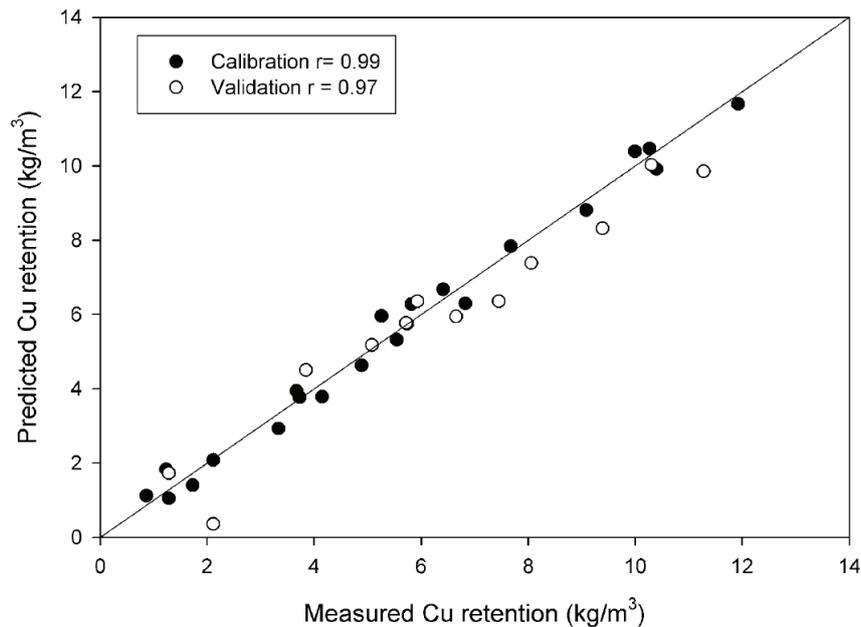


Figure 6. Résultats du modèle PLS qui montrent la corrélation entre la concentration de Cu mesurée et prédite dans les travaux de Martin et al. [95]

Il est aussi à noter que la PLS a été utilisée dans le cadre de l'analyse de données LIBS dans le domaine de l'exploration spatiale avec l'analyse du sol lunaire [96] mais aussi sur le sol martien via les mesures réalisées par le rover Curiosity [1, 2]. Dans le cadre du traitement des données de la ChemCam [2], des comparaisons uni-variées et multi-variées ont été réalisées avec une bibliothèque de spectres LIBS contenant 69 standards de roches et la PLS permet d'obtenir les abondances élémentaires et de classer les échantillons.

4.4.3. Réseaux de neurones artificiels (ANN)

L'utilisation des réseaux de neurones artificiels ou ANN pour « artificial neural networks » est une méthode d'intelligence artificielle pour résoudre des problèmes complexes. Les applications les plus courantes sont la reconnaissance de formes et plus généralement l'analyse de données pour trier, prendre une décision ou contrôler un procédé [82]. Comme pour le cerveau biologique il existe une phase d'apprentissage où une série d'exemples est proposée au réseau de neurone pour lui apprendre à fournir des réponses. L'ANN fera alors intervenir des paramètres tels que la vitesse d'apprentissage et la mémoire. Une fois l'apprentissage effectué, il sera capable de résoudre de nouveaux problèmes.

Comme illustré sur la Figure 7, un neurone artificiel identifie la somme pondérée des entrées x_i , la compare à un seuil donné b (ou biais) puis transforme la valeur résultante en une réponse n en utilisant une fonction de transfert non linéaire. Les neurones sont organisés en couches pour former un réseau. Le réseau le plus utilisé pour les applications LIBS [82, 94, 97-99] est un réseau à trois couches appelé « perceptron ».

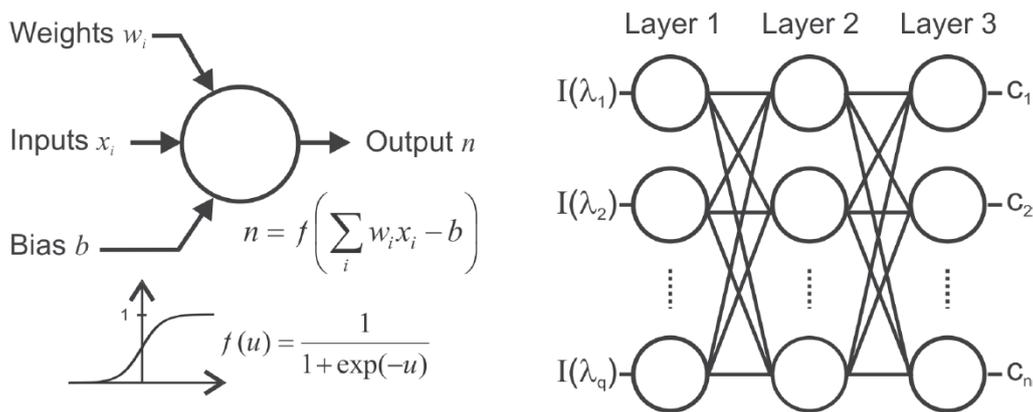


Figure 7. Principe et architecture du réseau de neurones artificiels [98]

Chaque neurone de la première couche (input) possède une seule entrée correspondant à l'intensité mesurée pour une longueur d'onde. Les sorties de la dernière couche (output) constituent les résultats ANN. Chaque neurone dans cette couche de sortie est associée à un élément chimique qui contribue au spectre dans le cas d'une analyse multi-élémentaire [98]. Le nombre de neurones dans la seconde

couche (aussi appelé « couche cachée ») est un paramètre libre. Pour produire des résultats justes, l'algorithme doit être formé avec un ensemble de spectres de référence représentatif de la cible à analyser. Les résultats de la phase d'apprentissage dans la recherche du meilleur jeu de poids et de biais réduisent les erreurs de sortie du réseau. Ceci est fait grâce à un algorithme de rétro propagation, qui après un certain nombre d'itérations, permet de trouver le meilleur ajustement de l'ensemble des couples d'entrée-sortie. Pour réduire le nombre d'itérations, les intensités des raies correspondant aux éléments d'intérêt peuvent être sélectionnées. Ces raies doivent être sensibles, ne pas avoir d'interférences spectrales et ne pas subir d'auto-absorption. Une fois que la phase d'apprentissage est terminée, un spectre de l'échantillon inconnu (intensités des longueurs d'onde sélectionnées) peut être présenté au réseau qui identifie alors la composition élémentaire correspondante.

Comme pour la PLS, cette méthode d'analyse est adaptée aux techniques spectrales fournissant un grand nombre de descripteurs pour une information souhaitée (nature d'un matériau et/ou concentration d'un élément). Ainsi, Sirven et al. [99] ont utilisé l'ANN pour la quantification du chrome dans les sols et ont obtenu de bons résultats en terme de justesse de prédiction puisque l'écart entre les valeurs prédites et réelles sont de 4-5 %. Ces auteurs ont aussi comparé plusieurs méthodes d'étalonnage, à savoir l'étalonnage classique (droite d'étalonnage), la PLS et l'ANN. L'ANN donne les meilleurs résultats puisque l'écart à la valeur vraie est de 9,9 % avec un RSD (Relative Standard Deviation) de 9,8 % et pour la PLS l'écart est de 26,4 % et le RSD de 18,4 %. Motto-Ros et al. [98] ont utilisé cette technique pour réaliser une analyse quantitative multi-élémentaire dans des roches et des sols et les valeurs prédites par l'ANN sont en bon accord avec les valeurs mesurées en XRF (X-Ray Fluorescence) comme le montre la Figure 8.

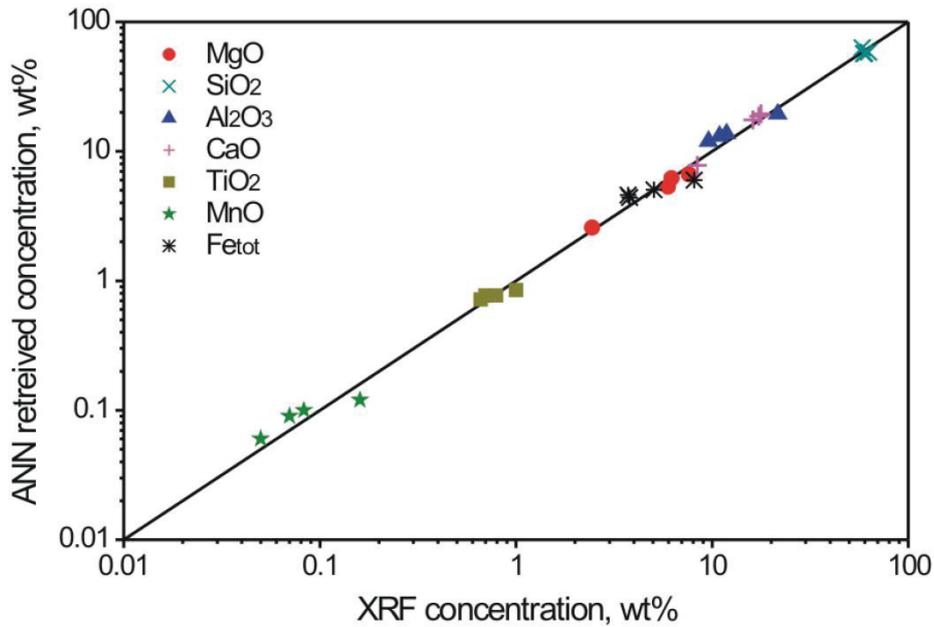


Figure 8. Comparaison entre les concentrations obtenues grâce à l'ANN à partir de mesures LIBS et celles obtenues par XRF [98]

L'analyse par ANN est donc un outil prometteur puisqu'il permet l'automatisation et sa rapidité (< ms) permettrait l'analyse LIBS en temps réel sur des échantillons complexes comme les sols et les échantillons géologiques en général. Cependant, le choix des données d'entrées de l'ANN est un paramètre délicat puisqu'un petit nombre de données doit être injecté parmi toutes celles qui constituent le spectre LIBS. En effet, il existe des effets dus à la sélection des raies spectrales et il a été montré qu'une compression des données par PLS pouvait améliorer la prédiction de l'ANN [82].

5. Echantillons étudiés

Pendant ces travaux, deux types de matériaux ont été investigués avec des objectifs différents. Les paragraphes ci-après décrivent les particularités des éléments et matériaux employés dans notre travail.

5.1. Les terres rares

Sous l'appellation « terres rares », on retrouve le groupe des lanthanides auquel on peut ajouter l'yttrium qui est un métal de transition et le scandium. Ces éléments forment une famille de dix-sept éléments aux propriétés chimiques très proches. On distingue les terres cériques (La, Ce, Pr et Nd) des terres yttriques (Sm au Lu, plus Y) [100]. Ces éléments sont présentés dans le Tableau 2.

Symbole	Dénomination	Numéro atomique	Masse atomique
Sc	Scandium	21	44,96
Y	Yttrium	39	88,91
La	Lanthane	57	138,91
Ce	Cérium	58	140,12
Pr	Praséodyme	59	140,91
Nd	Néodyme	60	144,24
Pm (1)	Prométhium	61	145
Sm	Samarium	62	150,35
Eu	Europium	63	151,96
Gd	Gadolinium	64	157,25
Tb	Terbium	65	158,92
Dy	Dysprosium	66	162,50
Ho	Holmium	67	164,93
Er	Erbium	68	167,26
Tm	Thulium	69	168,93
Yb	Ytterbium	70	173,04
Lu	Lutétium	71	174,97

(1) N'existe pas à l'état naturel

Tableau 2. Eléments de la famille des terres rares

La configuration électronique des terres rares est caractérisée par la présence de sous-couches $5d^1$ et $4f$ insaturées et d'une couche saturée $6s^2$. Celle-ci s'écrit, à partir du xénon, $Xe 6s^2 5d^1 4f^{0\text{à}14}$ et à partir du lanthane jusqu'au lutétium, les éléments suivants proviennent du remplissage de la sous-couche $4f$ par quatorze électrons successifs. L'existence de cette sous-couche $4f$ non saturée permet aux lanthanides des propriétés magnétiques et optiques remarquables qui sont à l'origine de nombreuses applications, en particulier en électronique. Les structures électroniques de l'yttrium ($Kr 4d^1 5s^2$) et du scandium ($Ar 3d^1 4s^2$) ainsi que leurs rayons ioniques, leur confèrent des propriétés chimiques voisines de celles des lanthanides [101]. On inclut donc ces deux éléments dans la famille des terres rares.

Pour les applications liées aux propriétés physiques de ces éléments, la pureté doit être très élevée dans la mesure où elles font appel à la spécificité de l'élément mis en jeu, au travers du nombre de ses électrons $4f$ en particulier. Les sous-couches saturées $5p$ et $5s$ font écran vis-à-vis de la sous-couche $4f$, ce qui explique la quasi-insensibilité des niveaux électroniques $4f$ aux effets du champ cristallin [102]. Ce phénomène se traduit par des transitions électroniques entre niveaux discrets et, de ce fait, par des absorptions ou émissions de lumière fortement monochromatiques [103]. Cette caractéristique en fait

des éléments de choix dans toutes les applications liés à l'optique ou l'électronique comme le domaine des luminophores par exemple.

5.1.1. Enjeux

A l'état naturel, on retrouve les terres rares dans deux types de minéraux essentiellement : la bastnasite (Ce, La, Y) CO_3F et la monazite (La, Ce, Nd, Pr) PO_4 . Il existe d'autres sources de terres rares exploitables comme l'apatite (phosphate de calcium), l'eudialyte, les phosphorites, les argiles à terres rares, etc.

Les terres rares sont utilisées dans de nombreux domaines. On peut citer les aimants permanents présents dans les moteurs électriques, en effet un grand nombre d'entre eux utilise des aimants néodyme-fer-bore. Une autre application importante concerne les luminophores qui sont définis comme des composés chimiques qui, sous l'action d'un bombardement d'électrons, vont émettre de la lumière (luminescence). Les applications industrielles sont nombreuses : LED, tubes TV, ampoules CFL et tubes fluorescent, lasers, fibres optiques.

En terme de marché, 50% de la demande en luminophore est absorbée par les lampes basses consommation CFL et LED [104]. Les terres rares sont utilisées dans d'autres domaines tels que les batteries, les catalyseurs ou dans l'industrie du verre. Les principales applications sont présentées dans le Tableau 3 ainsi que la croissance du marché prévu entre 2010 et 2015.

Utilisations	Marchés porteurs	Terres rares utilisées	Croissance 2010-2015
Aimants permanents	Eoliennes, véhicules électriques/hybrides, disques durs (ordinateurs), appareils nomades (MP3-smartphone), appareil photo numérique	Nd : 69,4% Pr : 23,4% Sm, Tb, Dy	16%
Batteries	Véhicules hybrides, alliage stockage d'hydrogène	La : 50% Ce : 33% Nd : 10% Pr : 3,3%	18%
Luminophores	Ecran LCD, LED, éclairage fluorescent, imagerie médicale, lasers, fibres optiques	Eu : 4,9% Y : 69,2% Tb : 4,6% La : 8,5% Ce : 11% Pr, Gd, Dy	30%
Cracking pétrole	Production de pétrole, schiste bitumeux	La : 90% Ce : 10% Pr, Nd	6%
Catalyseurs (automobile)	Réduction des NOx et SOx	Ce : 90% La : 5% Nd : 3%	8%
Agents de polissage	Polissage mécano-chimique TV – Moniteurs, miroirs, substrats de silicium	Ce	15%
Céramiques	Condensateurs céramiques PZT, dépôt couches minces turbines	Ce : 12% La : 17% Nd : 12% Y : 53%	3%
Industrie du verre	Ce : réduit la transmission des UV La : augmente l'indice de réfraction (caméras)	La : 24% Ce : 66% Pr, Nd, Y	4%
Fibres optiques et laser	Amplificateur de signal - YAG	Er, Y, Tb, Eu	30%

Source : IMCOA, US Geological Survey, CIBC World Market Inc.

Tableau 3. Principales applications des terres rares et croissance du marché [104]

De part la variété des applications mais aussi de la croissance d'utilisation de ces éléments, les terres rares sont aujourd'hui considérées comme « stratégiques ». La Chine est le principal pays exportateur (97 % des besoins mondiaux) et en 2011, le gouvernement chinois a réduit les exportations de terres rares de 35%. En 2010, la production était de 120 000 tonnes et elle sera de 100 000 tonnes en 2015. De plus, si on considère que la demande croît de 15% par an, le déficit sera de 80 000 tonnes [104]. La situation, préoccupante, accélère d'un côté la recherche de nouveaux gisements à travers le monde mais aussi le recyclage de ces matériaux. La politique de recyclage des terres rares est très active en Europe, on peut citer l'exemple de Solvay qui a créé une filière de recyclage de ces éléments issues de lampes basses consommation, affichant ainsi un taux de récupération de 90 % de terres rares.

5.1.2. Techniques analytiques pour l'analyse des terres rares

Les applications industrielles des éléments terres rares sont donc nombreuses et connaissent une croissance importante. L'analyse de ces éléments est donc un véritable enjeu aujourd'hui pour, à la fois contrôler la fabrication et la production des ces différents matériaux, mais aussi pour valider les processus de recyclage de ces éléments. De nombreux travaux ont ainsi été menés dans cette optique avec différentes techniques analytiques. On peut citer, par exemple, l'analyse par activation neutronique [105], la spectrofluorimétrie induite par laser [106], la spectrométrie de fluorescence X [107] et la chromatographie en phase liquide à haute performance [108, 109]. Les éléments de la famille des terres rares ont des spectres optiques très complexes. De nombreux travaux [110-119] concernant l'analyse qualitative et quantitative de ces éléments, souvent dans des matrices géologiques, ont été réalisés en analyse élémentaire à l'aide de techniques classiques comme l'ICP-OES et l'ICP-MS.

Une revue concernant l'analyse des éléments terres rares dans des matériaux géologiques et industriels a été réalisée par Balaram [115] et les limites de détection obtenues par différentes techniques d'analyse élémentaire y ont été résumées. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 4.

Elément	XRF ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	ICP-OES ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)	INAA ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	ICP-MS (ng.mL^{-1})	LA-ICP-MS ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	HR-ICP-MS (pg.mL^{-1})
La	1,17	0,044	0,83	0,010	0,11	0,0014
Ce	1,10	0,145	2,50	0,015	0,13	0,002
Pr	1,03	0,065	-	0,010	0,13	0,001
Nd	0,87	0,058	7,7	0,050	0,12	0,0058
Sm	0,77	0,031	0,17	0,036	0,11	0,005
Eu	0,73	0,005	0,08	0,017	0,14	0,003
Gd	0,67	0,035	6,5	0,012	0,12	0,005
Tb	0,67	-	0,15	0,009	0,17	0,0008
Dy	0,63	0,011	-	0,024	0,14	0,002
Ho	0,60	0,010	2,83	0,010	0,16	0,0005
Er	0,57	0,019	-	0,028	0,14	0,002
Tm	0,57	-	0,57	0,009	0,17	0,0008
Yb	0,57	0,004	0,23	0,025	0,18	0,002
Lu	0,50	0,004	0,17	0,008	0,16	0,0009

Tableau 4. Comparaison des limites de détection (3σ) des éléments terres rares obtenues par différentes techniques d'analyse élémentaire [115]

L'analyse des terres rares est donc possible par de nombreuses techniques élémentaires avec des limites de détection très bonne pour les techniques ICP qui permettent ainsi de quantifier des traces de ces éléments. Les limites de détection, suivant les éléments vont de 4 à $145 \mu\text{g.L}^{-1}$ en ICP-OES, de $0,008$ à $0,036 \mu\text{g.L}^{-1}$ en ICP-MS après mise en solution du solide et en analyse directe du solide elles vont de 500 à $1170 \mu\text{g.kg}^{-1}$ en XRF et de 80 à $2830 \mu\text{g.kg}^{-1}$ en INAA.

Les terres rares ont des spectres optiques très complexes, en effet de nombreuses raies sont émises et l'analyse de plusieurs éléments dans le même échantillon peut s'avérer difficile. Plusieurs auteurs ont donc travaillé sur la sélection des raies en vue d'une analyse qualitative ou quantitative.

En ce qui concerne les travaux menés en ICP-OES on peut citer par exemple les travaux de Walsh et al. [110] qui proposent une analyse qualitative simultanée des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb et Lu) dans des roches après l'établissement d'une méthode avec choix des raies spectrales. Les raies utilisées ont été sélectionnées en prenant en compte la sensibilité analytique et l'abondance géologique de chaque élément ainsi que les interférences spectrales et la complexité du spectre.

De nombreux travaux ont aussi été réalisés en ICP-MS, plusieurs auteurs [112, 114] ont démontré la faisabilité d'une analyse dans la même expérience de tous les éléments terres rares puisqu'il existe au

moins un isotope libre d'interférence pour chaque terre rare. Les terres rares sont souvent des éléments de choix pour observer l'influence des paramètres instrumentaux en ICP-MS puisqu'ils forment facilement des oxydes et des ions chargés deux fois [120, 121].

En spectrométrie LIBS, les travaux d'Abedin et al. [122, 123] ont permis de définir des raies non interférées pour les éléments de la famille des terres rares (Ce, La, Nd, Pr, Yb, Gd, Dy, Er, Sm et Eu) en vue de réaliser une analyse qualitative d'un échantillon de monazite par LIBS. La longueur d'onde du laser est de 532 nm et le spectromètre est un Czerny-Turner possédant une résolution de 0,03 nm. Les différentes raies sélectionnées par ces auteurs sont résumées dans le Tableau 5. De nombreux éléments sont présents dans la monazite, dont le fer et le titane qui possèdent, eux aussi, des spectres d'émission riches en raies. Pour la sélection des raies, les auteurs ont donc dû en tenir compte et les raies proposées ne sont donc pas interférées par ces éléments.

Elément	Longueur d'onde (nm)	Interférences possibles	Nombre de raies identifiées
Ce	305,728(III), 308,377(II), 349,757(III), 350,459(III), 362,349(II), 389,806(II), 392,311(II), 394,404(II), 405,492(II), 412,355(II), 514,757(II), 744,444(I), 794,842(III)	aucune	13
La	375,909(II), 379,131(II), 379,492(II), 394,868(II), 403,148(II), 408,670(II), 415,979(I), 423,876(II), 426,983(II), 492,170(II)	Ti (I) 375,930 nm, Fe (I) 379,5nm, Ti (I) 492,177 nm	7
Nd	348,494(I), 352,765(II), 390,570(II), 391,360(II), 407,762(II), 495,477(I), 510,772(II), 527,334(II), 629,755(I)	Ce(II) 348,505	8
Pr	346,556(II), 428,270(II), 430,545(II), 440,841(II), 445,454(II), 615,984(III), 670,661(III), 734,224(III), 734,975(III), 786,653(III), 788,738(III)	Fe (I) 428,24 nm, Ti (I) 430,592 nm, Sm (II) 445,463 nm	8
Y	228,432(III), 291,900(I), 332,799(II), 378,852(II), 390,070(III), 395,034(II), 410,251(I), 412,844(I), 430,212(I), 485,984(I), 705,347(I), 749,377(I)	aucune	12
Yb	232,031(II), 266,680(III), 279,566(III), 280,284(III), 285,239(II), 398,800(I)	aucune	6
Gd	229,242(III), 308,99(II), 345,028(II), 346,864(II), 364,136(II), 364,622(II), 422,665(I), 432,535(II), 440,658(II), 509,883(II)	Fe (I) 229,252 nm	9
Dy	288,428(II), 317,803(II), 347,387(II), 349,87(II), 352,392(II), 353,168(II), 353,509(II), 353,621(II), 358,508(II), 421,516(I), 432,535(II), 634,331(I)	aucune	12
Er	226,889(III), 235,885(II), 323,198(II), 341,778(II), 414,292(II), 415,110(I), 512,745(II), 649,205(I), 732,973(II), 735,525(I), 793,656(I)	Y (I) 414,285 nm, Fe (I) 793,713 nm	9
Sm	327,281(II), 415,211(II), 445,454(II), 484,408(II)	Pr (II) 445,468 nm	3
Eu	321,059(I), 352,098(II), 389,984(I), 443,546(I)	Ca (I) 443,569 nm	3

Tableau 5. Raies d'émission des lanthanides déterminées par Abedin et al. [123]

Plusieurs raies libres d'interférences ont donc été identifiées pour tous les éléments étudiés et ce travail rend possible l'analyse simultanée des éléments terres rares en LIBS.

Les éléments de la famille des terres rares ont des structures électroniques et des propriétés chimiques proches, on peut donc s'attendre à ce que leur réponse soit la même lorsqu'un changement dans les

conditions d'excitation du plasma a lieu. Ces éléments ont d'ailleurs été utilisés comme éléments test pour observer les effets de matrice dus à la présence d' HCl ou HNO₃ [124, 125]. Pour une forte concentration d'HCl, toutes les terres rares donnent une réponse comparable puisque l'effet de matrice est, dans ce cas, dû à un effet physique dans le système de transport de l'aérosol mais pour une forte concentration en HNO₃, la réponse obtenue est différente pour chaque terre rare. Ici, l'effet de l'acide nitrique n'est pas directement corrélé avec les caractéristiques thermiques (chaleur d'évaporation, chaleur de fusion, points de fusion et d'ébullition) et spectroscopiques (potentiels d'ionisation et d'excitation) des raies étudiées et ne sont pas attribuables aux effets de transport. Dans leur second article, Brenner et al. [125] attribuent ces effets dépressifs de l'acide nitrique à une diminution du transfert d'énergie du plasma à l'analyte. Après réalisation d'une analyse à composante principale (ACP) trois groupes de terres rares sont obtenus (La, Ce, Gd, Lu / Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er / Sm, Eu, Tm, Yb). Il existe entre ces trois groupes de légers changements dans leur énergie d'ionisation et leur force de liaison oxyde et ces changements sont suffisants pour différencier leur comportement avec un changement dans la concentration en HNO₃.

Chan et al. [126] ont aussi étudiés les effets de matrice mais cette fois-ci dû aux terres rares. En effet, ces éléments possèdent un faible potentiel de seconde ionisation comme le calcium, le baryum et le strontium et lorsqu'ils ont présents un effet de matrice est observé. Les différents potentiels d'ionisation sont résumés sur la Figure 9.

Element	1st IP/eV [22]	2nd IP/eV [22]
<i>Elements with strong matrix effects</i>		
Group II		
Mg	7.646	15.04
Ca	6.113	11.87
Sr	5.695	11.03
Ba	5.212	10.00
Rare earth metals		
Ce	5.539	10.85
Sm	5.644	11.07
Er	6.108	11.93
Group III (Transition metals)		
Sc	6.562	12.80
Y	6.217	12.24
La	5.577	11.06

Figure 9. Potentiels de 1^{ère} et 2^{ème} ionisation des éléments des groupes II et III et des terres rares [126]

Les effets de matrice ont été étudiés en suivant les conditions d'excitation du plasma en utilisant les rapports Mg II 280,270 nm / Mg I 285,213 nm et Zn II 206,2 nm / Zn I 213,857 nm. Un effet dépressif est observé sur ces rapports et ils ne sont pas corrélés avec le 1^{er} potentiel d'ionisation des éléments. Seuls les éléments de la matrice avec de faibles potentiels de seconde ionisation montrent des effets de

matrice sévères. Le mécanisme semble impliquer des interactions entre les ions doublement chargés formés dans le plasma à partir de la matrice et les espèces de l'argon dans le plasma. De telles réactions mèneraient à une perturbation dans l'argon et/ou de l'équilibre entre analytes, et permettraient une redistribution entre les différents niveaux d'énergie de l'argon et/ou des analytes.

La combinaison de l'ablation laser avec l'ICP-MS est un puissant outil pour l'analyse directe de solides [118] pour des applications géologiques et environnementales [117, 127-131]. Les terres rares et les concentrations d'autres éléments sont souvent employées pour caractériser et comprendre l'origine géologique et les processus qui se sont déroulés dans la lithosphère pendant la formation de la croûte terrestre. Tanaka et al. [130] ont étudié l'influence de la matrice sur l'analyse de terres rares dans le carbonate par LA-ICP-MS en utilisant des standards de carbonates de calcium et des verres NIST. Le laser employé est un laser Nd :YAG à 213 nm. L'ablation laser sur un solide conduit à des particules qui sont envoyées vers un plasma ICP par un flux de gaz. Les auteurs ont ici travaillé avec une atmosphère d'hélium et d'argon. Sous He, des différences de moins de 10% ont été observées (sauf pour La) entre le carbonate et le verre alors que sous Ar ces différences vont de 25 à 40%. De ces travaux, il a donc été conclu qu'en travaillant sous une atmosphère d'hélium, la LA-ICP-MS permet l'analyse quantitative des terres rares dans des échantillons de CaCO_3 en utilisant des verres NIST (SiO_2), les effets de matrice étant ainsi réduits.

5.1.3. Analyse de terres rares en LIBS

Peu de travaux sur l'analyse des terres rares ont été réalisés en spectrométrie LIBS en comparaison avec les techniques d'analyse élémentaire classique comme l'ICP-AES ou l'ICP-MS. Les spectres des terres rares sont, en effet, très complexes et l'émission de raies est très importante. Une résolution suffisante est donc nécessaire pour pouvoir analyser simultanément différents éléments de la famille des lanthanides à travers des raies non interférées. Les premiers travaux concernant l'analyse de terres rares par spectrométrie de plasma induit par laser remontent à 1973. En effet, Ishizuka et al. [132] ont travaillé sur l'émission des raies de terres rares dans différents matériaux. L'intensité des raies des lanthanides est plus importante dans le chlorure de sodium en comparaison avec le sulfate de sodium. De plus, cette intensité est deux fois moins importante dans les oxydes réfractaires tels que l'oxyde d'aluminium ou les oxydes de terres rares que dans NaCl. Y, Eu et Yb ont été détectés à des concentrations proches du $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dans le NaCl.

Certains auteurs ont travaillé sur l'analyse quantitative des éléments terres rares comme Alamelu et al. [133], qui ont réalisé l'analyse simultanée de Sm, Eu et Gd dans des solutions aqueuses en utilisant du papier filtre comme substrat. La raie C I 193,029 nm a été choisie pour normaliser le signal et ainsi améliorer la linéarité. Les limites de détection obtenues sont de $1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour Sm, $1,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour Eu et $2,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour Gd. Dwivedi et al. [134] ont aussi réalisé une analyse qualitative de plusieurs

lanthanides (Nd, Eu, Er, Ho) dans des verres dopés avec ces éléments. Les auteurs ont ainsi montré la capacité de la LIBS à pouvoir identifier simultanément des éléments légers (B, O, F) et des éléments lourds (Fe, Ba, Ca, Nd, Eu, Er et Ho).

L'analyse des terres rares est souvent utile dans le domaine du nucléaire et plus précisément les verres radioactifs. La LIBS a, par exemple, été utilisée pour l'analyse quantitative de l'uranium et de l'euporium dans ce type d'échantillons [135] en utilisant un laser émettant à 355 nm et 532 nm. La limite de détection obtenue pour Eu est de $4,2 \mu\text{g.g}^{-1}$. Une comparaison des performances de la technique LIBS sur de l'analyse à distance d'échantillons contenant du Ce a été faite par Gong et al. [136]. Les limites de détection ont été calculées dans deux cas : la présence ou l'absence d'une fenêtre de protection devant les échantillons radioactifs. Les LDD obtenues sont de 0,046 % m/m en absence de fenêtre et de 0,061 % m/m dans l'autre cas.

Cette technique a aussi permis de quantifier La et Nd dans des échantillons de phosphore avec un laser émettant à 355 nm [137]. La raie O I 747,64 nm a été utilisée pour normaliser le signal de La I 564,825 nm et Nd I 485,331 nm et ainsi améliorer la linéarité.

La LIBS est également employée en raison de sa capacité à produire une analyse donnant une bonne résolution spatiale (quelques μm). Ainsi, plusieurs auteurs [138, 139] ont utilisé cette technique pour faire la cartographie d'échantillons contenant des terres rares : des verres issus de l'industrie nucléaire [138] en vue d'étudier la localisation de Mo, Ca, Sr et des terres rares localisés dans des cristallites présents dans l'échantillon et de la bastnaésite qui est un minerai riche en lanthanides [139] avec un système combinant la LA-ICP-MS et la LIBS pour faire de la cartographie 2D et 3D.

5.2. Les matériaux plastiques

Dans le travail présenté, deux types de matériaux ont été étudiés sans lien entre eux, les plastiques et les raisons qui ont conduit à leur étude sont ici présentés.

5.2.1. Enjeux

Les plastiques sont largement utilisés dans le monde et font partie intégrante de notre vie. Une croissance considérable a été observée dans leur utilisation dans presque tous les aspects de la vie moderne, menant à une augmentation de la production mondiale de plastique de 1,7 millions de tonnes en 1950 à approximativement 280 millions de tonnes aujourd'hui [140]. Cette évolution est représentée sur la Figure 10 pour la production européenne et mondiale. Les plastiques sont utilisés dans de nombreux domaines, le conditionnement représente 39 % de la demande totale, suivi par le domaine de la construction (20,5%), de l'automobile (8,3%) et des équipements électriques et électroniques (5,4%) [140]. Les plastiques utilisés sont très variés, suivant l'application, et leur

utilisation en très forte croissance mène à une quantité importante de déchets. Les trois principales méthodes utilisées pour réduire ce volume de déchets sont la mise en décharge, la reconversion énergétique et le recyclage. Comme la reconversion énergétique est principalement réalisée par incinération, causant l'émission de gaz et de particules dangereuses pour l'homme et l'environnement, le recyclage est devenu la meilleure alternative pour réduire les déchets plastiques.

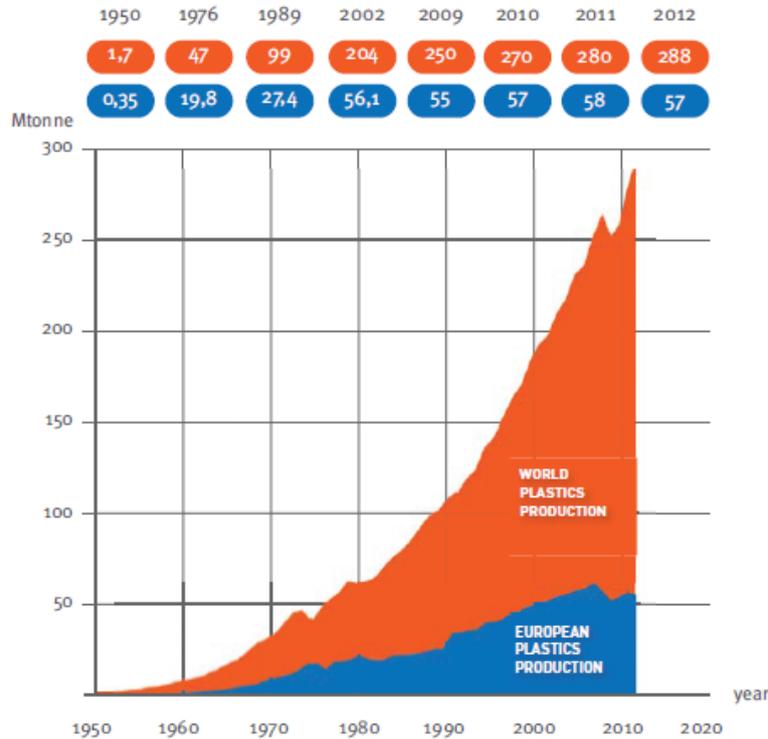


Figure 10. Production mondiale de plastiques de 1950 à 2012 [140]

De nombreuses techniques ont été utilisées pour la séparation et l'identification des déchets plastiques en amont de l'étape de recyclage. On peut citer les techniques de séparation par densité [141], de flottation par moussage [142] et les techniques électrostatiques [143]. L'identification directe des polymères est souvent utilisée pour la séparation des plastiques et plusieurs techniques spectroscopiques peuvent être utilisées dans ce but. On peut citer la fluorescence X combinée avec des traceurs fluorescents incorporés dans les polymères [144, 145], l'imagerie hyperspectrale [146, 147], la spectroscopie de réflectance [148], la spectroscopie Raman [149] et la spectroscopie IR qui est largement employée pour le tri automatique des déchets plastiques [8, 150, 151]. Un intérêt croissant pour la LIBS a été montré durant ces dernières années pour sa capacité d'analyse de la composition chimique des plastiques. En raison de la composition particulière des additifs du plastique [152], la détection des retardateurs de flamme (Br, Cl, etc.) et des métaux toxiques présents dans les pigments (Pb, Cd, Hg, etc.) est requise. De plus, même si la LIBS a longtemps été dédiée à la détermination d'éléments inorganiques, plusieurs études traitent aujourd'hui de la détermination des espèces organiques [18, 20, 152, 153]. Différentes émissions, incluant les informations élémentaires et

moléculaires sont souvent combinées pour effectuer le tri de matières plastiques. La LIBS peut donc répondre aux deux problématiques, c'est-à-dire l'analyse élémentaire et le tri de plastique à travers l'information moléculaire disponible dans le spectre d'émission.

Les travaux présents dans ce manuscrit s'inscrivent dans le projet TRIPLE visant à améliorer le tri des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE, D3E ou PEEFV – produits électriques et électroniques en fin de vie). Les EEE constituent un marché en forte croissance, avec une augmentation des ventes de l'ordre de 3 à 5 % chaque année. Les DEEE forment donc le flux de déchets qui connaît la plus forte croissance, entre 2 et 3 % chaque année [154]. Ces équipements contiennent souvent des composants dangereux pour l'environnement (piles et accumulateurs, gaz à effet de serre, tubes cathodiques, composants contenant du mercure, etc.) mais ils possèdent aussi un fort potentiel de recyclage des matériaux les composant (métaux ferreux et non ferreux, métaux rares, verre, plastiques...). Une filière de gestion spécifique de ces déchets a donc été mise en place. Une directive européenne (2002/96/CE) vise à rendre obligatoire la valorisation des DEEE et le projet TRIPLE s'inscrit donc dans cette volonté. Il est à noter que de nombreux travaux existent sur l'analyse et la caractérisation de ces types de déchets [7, 8, 151].

5.2.2. Détection des halogènes

Dans le cadre du projet TRIPLE, la détection du brome et du chlore présents en tant que retardateurs de flamme dans les plastiques est requise puisque ces éléments sont toxiques et dangereux pour l'homme et l'environnement. Ces deux éléments font partie du groupe des halogènes. La détection des halogènes en spectroscopie d'émission est difficile puisque leurs niveaux d'excitation sont de très haute énergie (> 10 eV). Les raies les plus sensibles pour ces deux éléments (Br I 130,991 nm et Cl 134,724 nm) se situent dans l'UV et ne sont pas visibles dans la gamme spectrale de notre spectromètre. Une comparaison de la sensibilité de Br I 827,244 nm et Br I 130,991 nm a été réalisée par Radivojevic et al. [3] et démontre que la limite de détection est améliorée d'un facteur trois lorsque la raie Br I 130,991 nm est utilisée. Pour éliminer l'oxygène, l'échantillon est placé dans une cellule sous argon et un monochromateur sous vide est employé. Une amélioration de la limite de détection est aussi obtenue en utilisant de la LIBS à double impulsion, cette méthode est décrite pour la détection des métaux lourds (Cd, Hg, Pb) dans les polymères [155] pour de faibles concentrations ($300 - 1100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

Plusieurs auteurs ont montré qu'il était possible d'améliorer la sensibilité des halogènes en produisant le plasma dans une atmosphère d'hélium [156-160]. L'amélioration du signal dans l'hélium peut résulter de deux raisons. Tout d'abord le rapport signal sur fond est augmenté en raison de la forte réduction de l'émission de fond. En effet, le fort potentiel d'ionisation de l'hélium (24,6 eV) par rapport à l'air (N_2 et O_2) et les autres gaz rares permet d'obtenir un plasma avec une plus faible densité

électronique et donc moins d'émission de fond (Bremsstrahlung). Cremers et al. [156] ont comparé les plus faibles masses détectables de chlore et de fluor dans des sels pour une atmosphère d'air et d'hélium, ils obtiennent une masse de 80 ng pour Cl et de 2000 ng pour F dans l'air et de 3 ng pour les deux éléments dans l'hélium, soit une amélioration d'un facteur 27 à 67 suivant l'élément.

Avec une atmosphère d'argon, les intensités des raies des halogènes sont aussi améliorées [160]. Cependant, en raison de la forte densité électronique du plasma, les raies sont élargies par un fort effet Stark et l'émission du fond est plus importante. Les travaux de Tran et al. [157] concernant l'analyse qualitative et quantitative du fluor, du chlore et du brome dans des solides organiques sont en accord avec ces conclusions. Des atmosphères d'air, d'argon et d'hélium ont été utilisées et le signal des halogènes obtenu est présenté sur la Figure 11.

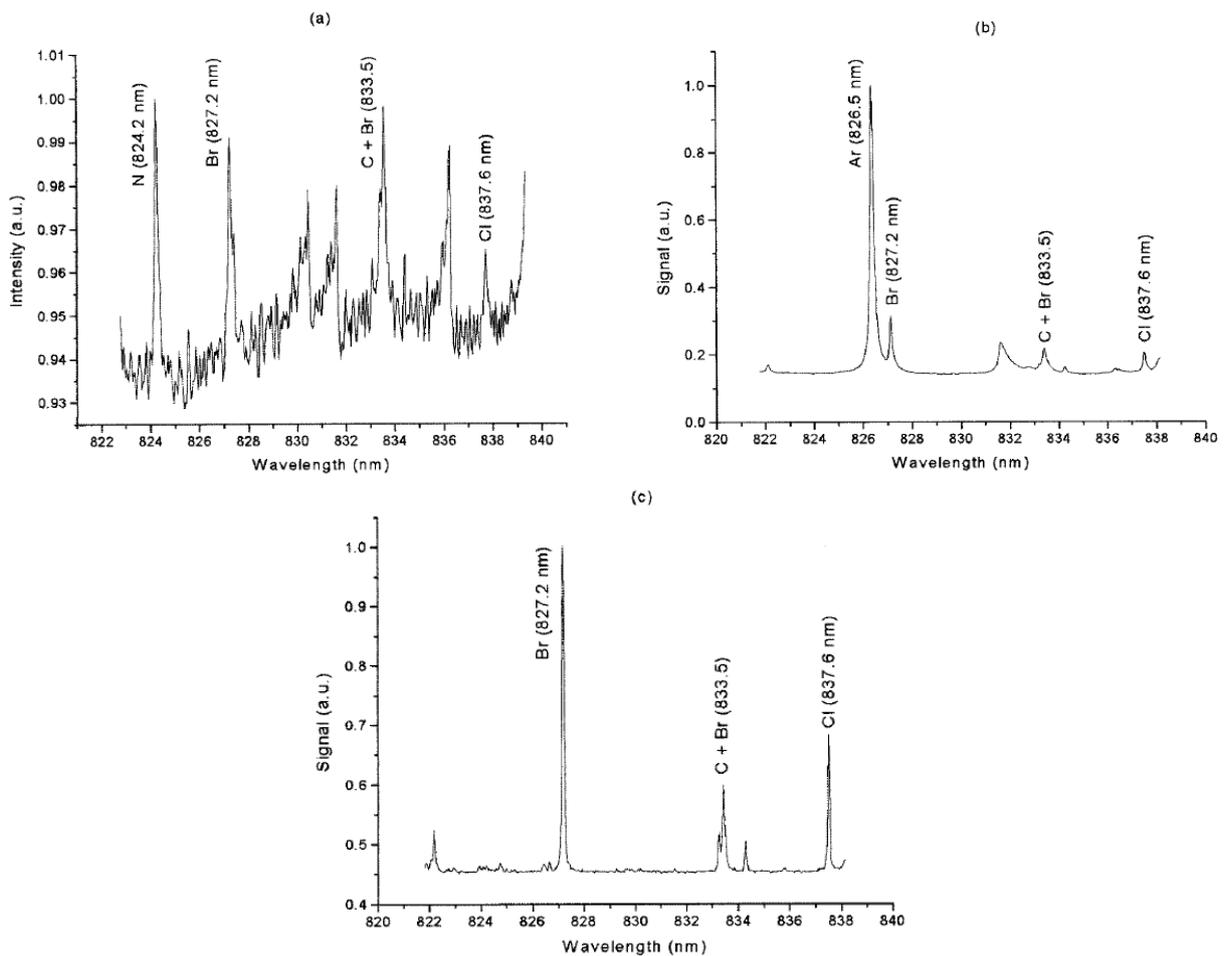


Figure 11. Spectres LIBS de l'acide 5-bromo-2-chlorobenzoïque dans l'air (a), l'argon (b), et l'hélium (c) [157]

Les meilleurs résultats en termes de rapport signal sur fond et de largeur de raie sont obtenus dans l'hélium. De plus, l'argon n'est pas envisageable pour l'analyse du brome puisque la raie Ar I 826,5 nm est très proche de Br I 827,2 nm et peut donc l'interférer. Une analyse quantitative a aussi été réalisée et les limites de détection, en fraction molaire, sont de 0,011 et 0,00088 pour Cl dans l'air et

l'hélium respectivement et de 0,0028 et 0,00029 pour Br. Dans notre étude, il sera donc nécessaire d'envisager l'utilisation d'hélium afin de pouvoir mener à bien l'analyse du brome dans les matériaux plastiques.

5.2.3. Tri des plastiques par la technique LIBS

La spectrométrie LIBS permet aussi de discriminer et donc de trier les polymères grâce à l'information moléculaire présente dans les spectres. La technique LIBS a été utilisée pour identifier les polymères en utilisant plusieurs stratégies : la corrélation linéaire entre les spectres obtenus et une bibliothèque de spectres [161], les rapports entre les émissions élémentaires et les bandes moléculaires [152], la détermination algébrique des coordonnées du spectre et la comparaison avec une bibliothèque de spectres pour un polymère ou un mélange de polymères [162] et l'utilisation de réseaux de neurones artificiels [12]. Différentes méthodes chimiométriques ont aussi été utilisées pour discriminer les polymères. Parmi elles on peut citer les corrélations linéaires ou de rang [11, 161], la détermination grâce à des rapports de raies ou de bandes moléculaires [163, 164], l'analyse en composante principale [5-7], la SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogies) [165] et les réseaux de neurones artificiels [12].

Anzano et al. [11, 161] ont donc comparés leurs spectres LIBS, obtenus à 532 nm, à des spectres de références contenus dans une bibliothèque qui consiste en des spectres représentatifs venant de différents groupes d'échantillons de plastiques recyclés. Pour la classification, des corrélations linéaires et de rang ont été appliquées et la validité de cette technique a été démontrée puisqu'entre 90 et 99 % de l'identification réalisée est juste. Ces mêmes auteurs ont travaillé sur la discrimination du polyéthylène téréphtalate (PET), polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polychlorure de vinyle (PVC) et du polystyrène (PS) en utilisant les signaux suivants : C I 247,9 nm, H I 656,3 nm, N I 746,8 nm, O I 777,2 nm, CN 388 nm et C₂ 516 nm. Les rapports H/C, O/N, C₂/C, CN/C et H/C₂ ont été calculés pour mettre en évidence les différences entre les différents polymères.

	PET	PE	PP	PVC	PS
H/C	4,47	11,46	7,8	7,4	5,14
O/N	3,69	3,02	3,2	3,31	3,75
C ₂ /C	1,01	1,32	1,1	1,87	1,27
CN/C	1,23	1,23	1,5	2,22	1,38
H/C ₂	4,53	8,99	7,5	4,37	4,81

Tableau 6. Résultats obtenus par Anzano et al. [166] pour la caractérisation des plastiques en utilisant des rapports de raies et/ou de bandes moléculaires

Les rapports H/C et C₂/C apportent les meilleurs résultats pour la discrimination des composés organiques alors que CN/C et H/C ne contribuent pas à leur identification. Le rapport O/N est constant si l'analyse est réalisée dans l'air pour les composés ne possédant pas d'azote et d'oxygène. Sattman et al. [12] ont, quant à eux, utilisé le rapport C/H pour discriminer le PET et le signal du chlore pour le PVC. Pour différencier le polypropylène et les polyéthylènes à haute et faible densité (HDPE et LDPE) ces auteurs ont utilisés les réseaux de neurones artificiels. La justesse de l'identification est très satisfaisante puisqu'elle est de 93 à 96 % pour PE et PP et supérieure à 99 % pour le PET et le PVC. Les travaux de Boueri et al. [167] ont aussi démontré l'intérêt du réseau de neurones pour l'identification de différents polymères : PP, PVC, PE, PTFE (polytétrafluoroéthène), POM (polyoxyméthylène), PA (polyamide), PC (polycarbonate) et PMMA (poly méthylméthacrylate). Les taux d'identification obtenus sont compris entre 81 et 100 %.

D'autres méthodes chimiométriques comme l'ACP et la PLS ont été utilisées par Grégoire et al. [6] en utilisant un laser à 266 nm. Une ACP a ainsi été réalisé sur les signaux de C, H, O, N, CN et C₂ puisque l'ACP sur le spectre total est trop influencé par les raies correspondantes aux additifs contenus dans les matériaux (Ca et Mg). Cette analyse a permis la séparation des polymères aromatiques et aliphatiques puisque le signal de C₂ est plus faible pour les polymères aliphatiques. Le PP et le PE n'étant pas séparés par l'ACP, une PLS a donc été réalisée avec succès. Aguirre et al. [7] ont aussi utilisé l'ACP pour discriminer des téléphones portables venant de quatre fabricants différents. La discrimination a ainsi été réalisée par l'utilisation du signal élémentaire (Na et Ca) et organique (C, O, N, CN et C₂).

Une analyse complète de plusieurs plastiques (PE, PS, PP et PET) a été réalisée [5] en utilisant une analyse par regroupement hiérarchique et les polymères cités ont pu être classés en deux groupes (ou clusters). Une ACP sur les spectres LIBS peut être utilisée pour une meilleure description des variations chimiques dans les échantillons et pour extraire une meilleure compréhension de la structure chimique.

Conclusion

Dans ce chapitre, les différents processus physiques à l'origine de la formation du plasma et influençant la mesure LIBS ont été décrits en détails pour comprendre le principe et les phénomènes gouvernant l'analyse par spectrométrie LIBS.

Tout d'abord, l'interaction du laser avec le matériau permet d'expliquer les différentes étapes de formation du plasma ainsi que son interaction avec le faisceau laser. La nature transitoire de ce plasma montre l'importance d'une détection résolue temporellement, les paramètres temporels seront donc à choisir judicieusement dans la suite de l'étude.

Les méthodes de caractérisation du plasma ont été décrites et concernent principalement la détermination de la température et de la densité électronique. Pour tenter de comprendre et d'expliquer certains effets de matrice, ces paramètres pourront ainsi être calculés.

L'analyse quantitative a aussi fait l'objet d'une étude bibliographique. Cette étude a montré les limitations rencontrées en spectrométrie LIBS en termes de justesse et de répétabilité. En effet, réaliser une analyse quantitative exacte est un des principaux enjeux de la technique LIBS en raison des nombreux problèmes d'inhomogénéité des échantillons et des effets de matrice souvent présents. Des solutions ont été apportées par différents groupes de recherche, comme la normalisation du signal, l'analyse multi-variée (PLS, ANN) ou encore la CF-LIBS.

Enfin, les échantillons choisis pour l'étude des plasmas LIBS ont fait l'objet d'une étude. En effet, les terres rares représentent à l'heure actuelle un véritable enjeu tant leur utilisation devient systématique dans de nombreux domaines incluant les nouvelles technologies. Ces éléments ont des spectres d'émission très complexes et de nombreux travaux ont été réalisés sur leur analyse qualitative et quantitative avec des techniques d'analyse classiques. Cependant, il existe encore peu d'études en LIBS, surtout concernant l'analyse quantitative simultanée de ces éléments. Les matériaux plastiques sont, quant à eux, largement étudiés dans la littérature et il a été montré qu'il était possible de détecter les halogènes à l'aide d'une atmosphère contrôlée d'hélium. De plus, le tri des plastiques est possible grâce à l'information moléculaire présente dans les spectres. Grâce à des rapports de raies ou de bandes moléculaires caractéristiques des polymères il est possible de discriminer les échantillons. Des méthodes chimiométriques ont aussi été employées dans ce but.

CHAPITRE 2: MATERIELS ET METHODES

L'objectif de ces travaux de thèse est d'étudier les plasmas formés par LIBS à travers deux applications : les éléments terres rares et les matériaux plastiques. Ces échantillons, très différents, permettent d'avoir des informations sur les plasmas formés à partir de matériaux inorganiques et organiques. L'étude bibliographique a permis de mettre en avant les paramètres essentiels et le principe de la spectrométrie LIBS tout en insistant sur sa capacité à analyser les éléments terres rares et à discriminer et trier les matériaux plastiques.

Dans cette partie, les différents outils employés tout au long de l'étude seront présentés. En effet, pour effectuer ces travaux plusieurs instruments ont été utilisés : différents systèmes LIBS mais aussi d'autres instruments tels que l'ICP-OES et l'ICP-MS pour l'analyse des terres rares. Ces différents appareils et techniques seront décrits dans ce chapitre ainsi que l'influence des paramètres LIBS sur l'analyse. Les différents critères analytiques utilisés pour l'optimisation des mesures seront aussi abordés.

Les échantillons utilisés au cours de ces travaux sont de deux natures différentes. En effet, en ce qui concerne l'analyse des terres rares la majorité des échantillons a été préparée au laboratoire alors que, pour l'étude sur les plastiques, des échantillons prêts à être analysés ont été fournis au laboratoire. Les caractéristiques de ces échantillons seront donc présentées dans cette partie.

1. Montages LIBS utilisés pour les mesures

Deux systèmes LIBS ont été employés, en effet le travail ayant été réalisé sur 3 ans un montage laboratoire puis deux variantes d'un système commercial ont été employés. Ces systèmes sont décrits dans la partie qui suit.

1.1. MobiLIBS

Cet instrument est un système LIBS de laboratoire commercialisé par la société IVEA. Ce montage a été utilisé pour les mesures sur les échantillons de plastiques (cf. Chapitre 4) à 266 et 532 nm ainsi que pour l'étude concernant les terres rares (cf. Chapitre 3) à 532 nm.



Figure 12. Système MobiLIBS commercial (IVEA) [168]

1.1.1. Laser

Le laser est un Brio de la société Quantel, c'est un laser Nd : YAG ($\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Ce cristal est utilisé comme milieu amplificateur pour les lasers utilisant des milieux solides. Les lasers Nd : YAG sont largement utilisés dans les applications LIBS. Il est pompé optiquement au moyen d'une lampe flash et sa longueur d'onde fondamentale est de 1064 nm. Ce laser fonctionne en mode Q-switch. Un permuteur optique est placé dans la cavité optique et lorsque l'inversion de population est maximale pour les ions néodyme la cavité s'ouvre et l'onde lumineuse la traverse, dépeuplant le milieu laser excité.

Sa longueur d'onde peut être modifiée en utilisant des optiques non linéaires pour obtenir la seconde (532 nm), la troisième (355 nm) et la quatrième (266 nm) harmonique. Dans le cadre de ces travaux de thèse, deux longueurs d'onde ont été utilisées : 266 nm et 532 nm. Les caractéristiques du laser employé dans le montage d'IVEA sont présentées dans le Tableau 7.

Longueur d'onde	266 nm	532 nm
Durée d'impulsion		4 ns
Fabricant		Quantel
Profil de faisceau		Gaussien
Energie max par impulsion	6 mJ	33 mJ
Fluctuations tir à tir (sur 1 min)		< 5%
Taux de répétitions du laser		20 Hz
Distance focale		10 cm
Point de focalisation		En surface
Dimension du spot à la surface	50 μm	130 μm

Tableau 7. Caractéristiques du laser du système MobiLIBS

La densité de puissance influence la quantité de matière ablatée et donc l'intensité du signal. Plus l'énergie du laser est grande, plus l'irradiance est grande pour une focalisation et une durée d'impulsion laser données. Une valeur seuil d'irradiance doit être atteinte pour qu'il y ait claquage et formation d'un plasma. Suivant la nature du matériau, le seuil est variable, de même une haute énergie laser permet une haute densité électronique, et ainsi une température électronique plus forte et donc plus d'espèces excitées.

La focalisation du faisceau laser est aussi un paramètre influant sur l'analyse. Lors de ces travaux la focalisation s'est toujours faite en surface du matériau. Le système MobiLIBS est équipé d'un porte échantillon où le réglage des positions x, y et z est motorisé et permet de focaliser le faisceau laser de manière répétable. Les diamètres de cratères (dimension du spot à la surface) cités ont été mesurés sur une cible d'acier après 5 tirs réalisés à faible irradiance.

1.1.2. Système de collection

La lumière émise par le plasma est collectée de façon axiale, c'est-à-dire perpendiculairement par rapport à l'échantillon. Un système de miroirs et de lentilles amène la lumière vers un télescope de type Cassegrain dont le schéma optique est présenté sur la Figure 13. En sortie du télescope est placée une fibre optique d'une longueur de 5 m et d'un diamètre interne de 500 μm reliée au spectromètre.

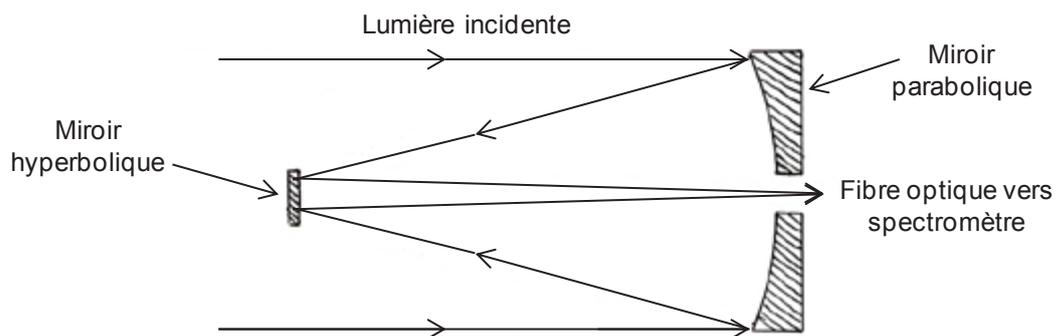


Figure 13. Schéma optique d'un télescope de type Cassegrain

La collection se fait ici en un point ponctuel du plasma, de même la direction de collection et le faisceau laser sont inclinés de 15° l'un par rapport à l'autre.

L'avantage, ici, est de collecter la quasi intégralité des émissions et, par rapport à une visée latérale, on ne sélectionne pas la base ou la plume du plasma.

1.1.3. Spectromètre

Le principe d'une mesure LIBS est la collection et l'analyse du spectre d'émission. Les propriétés importantes d'un spectromètre sont sa résolution et sa gamme spectrale. Il existe différents types de spectromètres : Czerny-Turner, Pashen-Runge et spectromètre échelle à dispersion croisée. La MobiLIBS est équipée d'un spectromètre Mechelle 5000 dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 8.

Type de spectromètre	Mechelle 5000
Focale	195 mm
Ouverture	F/7
Réseau	-
Pouvoir de résolution	4500
Gamme spectrale (nm)	200 - 950

Tableau 8. Caractéristiques du Mechelle 5000

Le pouvoir de résolution indiqué a été mesuré expérimentalement sur une raie fine de Ba. Il est en accord avec les performances annoncées par le fournisseur Andor. Un spectromètre à échelle est composé de deux éléments dispersifs, un prisme qui sépare les ordres et un réseau travaillant à ordre élevé. Le réseau échelle disperse donc le faisceau incident à de très hauts ordres et l'image obtenue après cette première dispersion est une superposition des ordres. Chacun de ces ordres est ensuite dispersé par le prisme. Le principe est représenté sur la Figure 14.

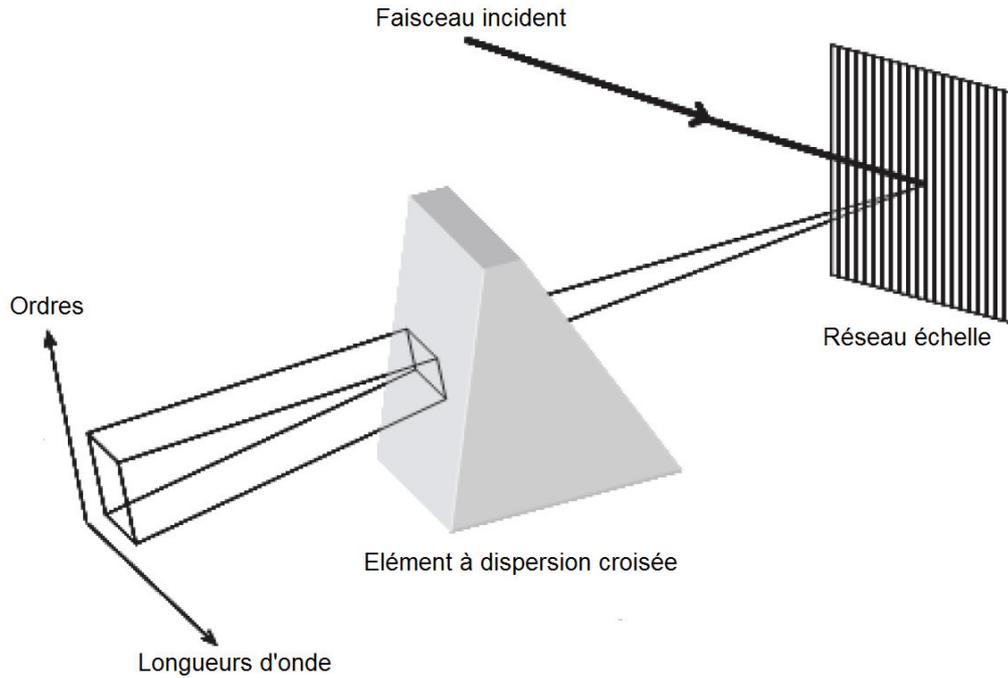


Figure 14. Principe du spectromètre à échelle [14]

Un échellogramme (Figure 15) en deux dimensions (ordres en fonction de la longueur d'onde) est alors obtenu. Il est donc nécessaire d'utiliser une caméra comme système de détection. Ce type de spectromètre possède une ouverture limitée et est donc peu lumineux mais sa large gamme spectrale en fait un spectromètre souvent employé pour de nombreuses applications LIBS.

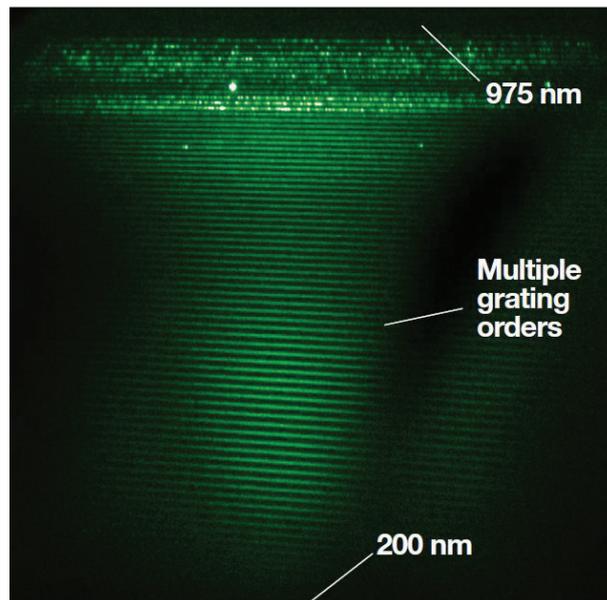


Figure 15. Echellogramme d'une source Deutérium-Tungstène obtenu avec le Mechelle 5000 et une caméra ICCD

Comme il est décrit dans le Chapitre 1 (2.2), il est nécessaire de réaliser la mesure LIBS avec une résolution temporelle en raison de la nature transitoire du plasma. On définit ainsi un délai t_D , retard après l'impulsion laser, après lequel est déclenchée la mesure du signal. Un délai trop court conduit à un fond et donc un bruit élevé, au contraire un délai trop long conduit à un signal des analytes faible car le plasma est trop froid comme la Figure 16 le montre.

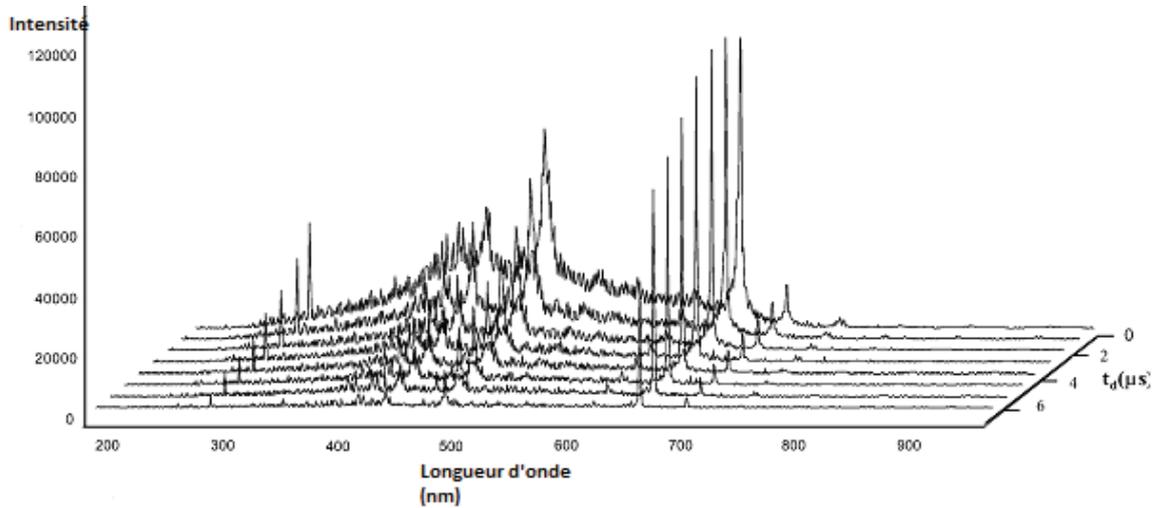


Figure 16. Comparaison de spectres LIBS réalisés avec des temps de délai allant de 0 à 6 μs [169]

Un optimum sera donc recherché pour obtenir un rapport signal sur bruit le plus élevé possible. De même, le bruit du fond étant d'autant plus élevé que le fond spectral est grand, la mesure avec un délai est essentielle.

1.1.4. Détection

Le détecteur, couplé au spectromètre est une caméra CCD (Charged-Coupled Device) intensifiée (Andor Technology) renfermant une matrice à deux dimensions capable de fournir une large bande spectrale. Elle est formée d'une matrice carrée de 1024×1024 pixels et d'un module qui amplifie le signal et permet le temps de réglage des temps d'acquisition du plasma.

Lorsqu'un photon arrive sur la photocathode de la caméra un électron est libéré. Ce photoélectron est ensuite accéléré sous l'effet d'un champ électrique et entre en collision avec une plaque de micro-canaux (MCP). Les électrons vont ainsi être multipliés par collisions successives sur les parois de la photocathode et vont conduire à un gain électronique important. Les électrons issus du MCP sont collectés sur un écran phosphorescent afin de créer des photons qui seront ensuite détectés par le capteur CCD.

1.1.5. Acquisition et traitements des données

Le pilotage de l'ensemble laser/caméra/moteurs de déplacement et l'acquisition des données est réalisée par le logiciel AnaLIBS avec, pour le traitement des spectres, un choix limité sur la fenêtre d'intégration et la mesure du fond adjacent à la raie. Les spectres obtenus étant très complexes (surtout dans le cadre de l'étude des terres rares) un programme Labview a été développé au laboratoire pour traiter les spectres obtenus. L'intensité nette est calculé en prenant le pixel le plus haut auquel est soustrait le fond calculé en prenant 5 pixels de chaque côté de la raie et en faisant la moyenne de ces 10 pixels.

1.2. Autre système LIBS

Un deuxième système LIBS développé au laboratoire est employé dans nos travaux. Le laser utilisé dans ce montage (Minilite I (Continuum)) est un laser Nd:YAG Q-switch. La longueur d'onde sélectionnée est de 355 nm, l'énergie maximale d'une impulsion est de 4 mJ et la durée d'impulsion est de 5 ns. Le taux de répétition du laser varie de 1 à 15 Hz. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un montage optique comprenant un miroir et des lentilles et l'émission du micro plasma est collectée directement par une fibre optique de diamètre interne de 600 μm (IDIL Fibres Optiques), dont la position est optimisée afin de collecter le plasma à 30°. Cette fibre optique est connectée à un spectromètre Ocean Optics HR 2000 équipé d'une caméra CCD non intensifiée (gamme spectrale 100 nm, entre 228 et 300 nm) avec un pouvoir de résolution identique au Mechelle et mesuré expérimentalement sur la même raie fine. Le logiciel OOLIBS permet le pilotage du laser et du spectromètre pour l'acquisition et le traitement des spectres (mesure du fond et de l'intensité nette). Les spectres sont moyennés grâce au logiciel sur 1 à plus de 200 tirs. La mesure se fait après un délai de 3,5 μs , le signal est ensuite collecté sur une porte longue de 1 ms. Le système de déplacement de la cible en x-y est piloté indépendamment et l'ablation se fait en raster.

2. Montage ICP-OES

La technique ICP-OES a été utilisé pour l'analyse des terres rares en solution mais aussi dans des échantillons solides grâce au couplage LA-ICP-OES dans le cadre d'une étude préliminaire aux expériences LIBS. Dans cette partie le principe de ces techniques seront présentés ainsi que les différents instruments et montages expérimentaux utilisés.

2.1. Principe

La technique d'ICP-OES est basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. Elle permet l'obtention de limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ en phase dissoute et inférieure au mg.kg^{-1} en phase solide.

Le plasma est ici créé à partir d'un gaz plasmagène, souvent l'argon, et il va se comporter comme un réservoir d'énergie pour dissocier, atomiser puis exciter et ioniser les atomes. Les propriétés d'un plasma produit par couplage inductif sont liées au choix du gaz plasmagène. Les gaz rares sont monoatomiques, émettent un spectre simple constitué uniquement de raies atomiques et ne se combinent pas de façon stable avec les autres éléments. L'argon, avec une énergie de 15,76 eV présente un bon compromis entre son coût et ses propriétés. Les mécanismes présents dans le plasma sont décrits sur le Tableau 9.

Rôle des électrons	
$M + e^-$	$\longrightarrow M^* + e^-$
$M^+ + e^-$	$\longrightarrow M^*$
$M + e^-$	$\longrightarrow M^+ + e^- + e^-$
$M^+ + e^-$	$\longrightarrow M^{*+} + e^-$
Rôle des ions argon	
$Ar^+ + M$	$\longrightarrow Ar + M^{*+} + \Delta E (\Delta E < 2 \text{ eV})$
Rôle des atomes excités	
Ar^*	$\longrightarrow Ar^m + h\nu$
$Ar^m + M$	$\longrightarrow Ar + M^* + e (+ \Delta E)$

Tableau 9. Mécanismes présents dans le plasma d'argon en ICP-OES

Dans un ICP, le plasma est généré dans une torche située à l'intérieur de l'inducteur. Le rôle de la torche est de permettre la formation d'un plasma stable, de l'isoler de la spire pour éviter un arc et de permettre l'introduction de l'échantillon. Deux modes d'observation de l'émission spectrale des analytes sont possibles : le mode radial, c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe du plasma et axial, c'est-à-dire le long de cet axe. Le principe fondamental du système d'introduction consiste à injecter l'échantillon sous forme d'un aérosol liquide directement au cœur du plasma via l'injecteur. Dans la plupart des cas, l'échantillon, sous forme liquide, est transformé en aérosol par un nébuliseur. Celui-ci introduit l'aérosol dans une chambre de nébulisation dont le rôle est de filtrer les gouttelettes de taille supérieures à 10 μm .

La désexcitation des espèces présentes dans le plasma conduit à une émission de photons caractéristiques de l'échantillon, cette lumière est ensuite triée par un spectromètre et détectée. Un spectre en intensité en fonction de la longueur d'onde est ainsi obtenu, comme en spectrométrie LIBS.

2.2. Vista-Pro

Un ICP-OES Vista-pro (Agilent) a été utilisé pour les mesures avec ou sans couplage à l'ablation laser (cf. 2.3). Le générateur hautes-fréquences fonctionne à 40 Mhz et la visée est axiale. Le spectromètre est également constitué d'un réseau échelle à dispersion croisée composé d'un réseau à 94,7 traits/mm et d'un prisme, autorisant une détection sur une gamme spectrale allant de 165 à 785 nm. La collection des photons est assurée par une caméra CCD non intensifiée qui permet une détection simultanée de l'ensemble du domaine spectral indiqué. Contrairement aux mesures LIBS, classiquement, en ICP-OES on travaille sur quelques raies de l'élément et pas sur le spectre complet.



Figure 17. ICP-OES Vista-Pro ayant servi aux mesures

Le pouvoir de résolution du spectromètre est de 30000, ce qui est très souvent bien supérieur aux pouvoirs de résolution employés sur les systèmes LIBS. La résolution du spectromètre a été évaluée à partir des largeurs à mi-hauteur des raies du baryum. Les résultats donnent des résolutions de 8 pm pour Ba 233 nm et 43 pm pour Ba 455 nm [170]. Les caractéristiques et conditions de mesure utilisées sont résumées dans le Tableau 10.

ICP OES Vista Pro	
Puissance du générateur	1200 W
Débit d'argon plasmagène	15 L.min ⁻¹
Débit d'argon auxiliaire	1,5 L.min ⁻¹
Débit d'argon de nébulisation	0,35 L.min ⁻¹
Débit d'eau de nébulisation	1 mL.min ⁻¹
Spectromètre	Echelle
Détecteur	CCD
Temps de lecture	1 s

Tableau 10. Caractéristiques de l'ICP-OES Vista Pro et conditions de mesure

2.3. LA-ICP-OES

L'ICP-OES peut également être utilisé pour l'analyse de solides pour les éléments présents en concentrations supérieures au mg.kg⁻¹ en utilisant le plasma produit par laser pour sa capacité à produire des particules transférées ensuite vers l'ICP par un flux d'argon ou d'hélium. L'analyse directe du solide permet d'éviter l'étape de minéralisation entraînant une dilution de l'échantillon, la complexification de la matrice et le risque de perte d'éléments à analyser. Cette technique, comme la LIBS, est cependant dépendante de l'homogénéité de l'échantillon. Le montage utilisé est représenté sur la Figure 18 et est constitué du laser Minilite (cf. partie 1.2) focalisé sur l'échantillon disposé dans une cellule d'ablation également employée dans le cadre des mesures LIBS pour le travail sous atmosphère contrôlée. Les particules générées par l'ablation laser sont transportées par un flux d'argon vers une chambre de nébulisation où cet aérosol sec est mélangé à un aérosol humide dans une chambre de nébulisation. Le système ICP-OES est le même que décrit dans la partie 2.2.

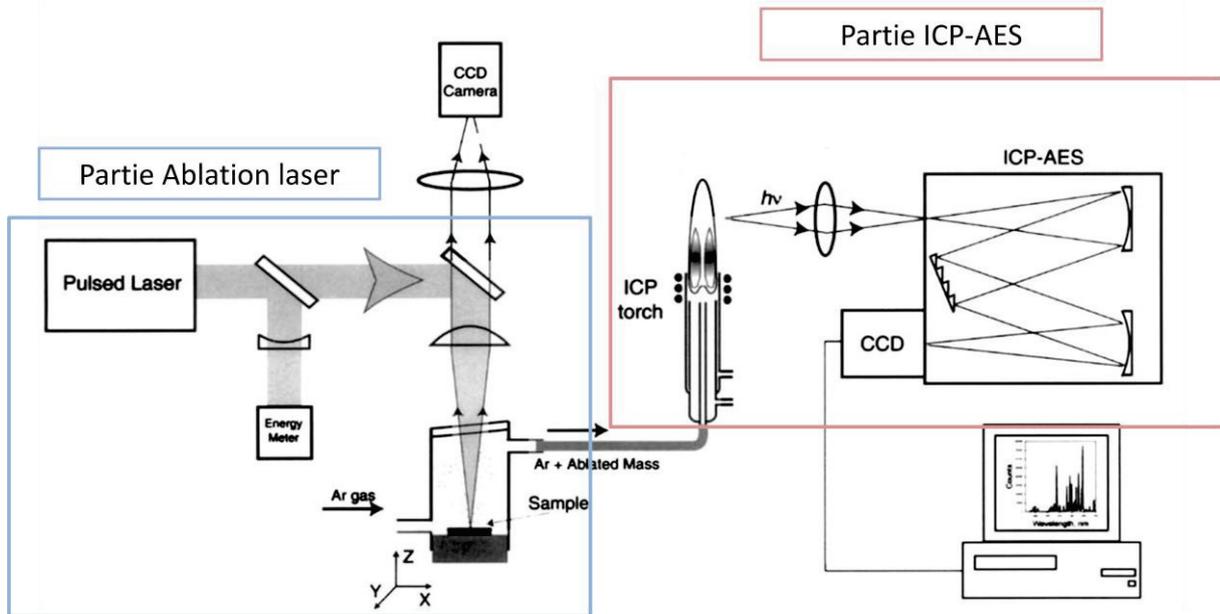


Figure 18. Montage classique en LA-ICP-OES [171]

Le montage que nous avons utilisé reprend une cellule en forme de goulot de bouteille (Figure 19) déjà optimisée au laboratoire. Ce système nécessite une dérivation du courant d'argon suivi d'une purge de la cellule afin de changer l'échantillon. Le support de la cellule d'ablation est fixé à l'aide de deux vis micrométriques, ce qui permet de déplacer manuellement l'échantillon en x et y.

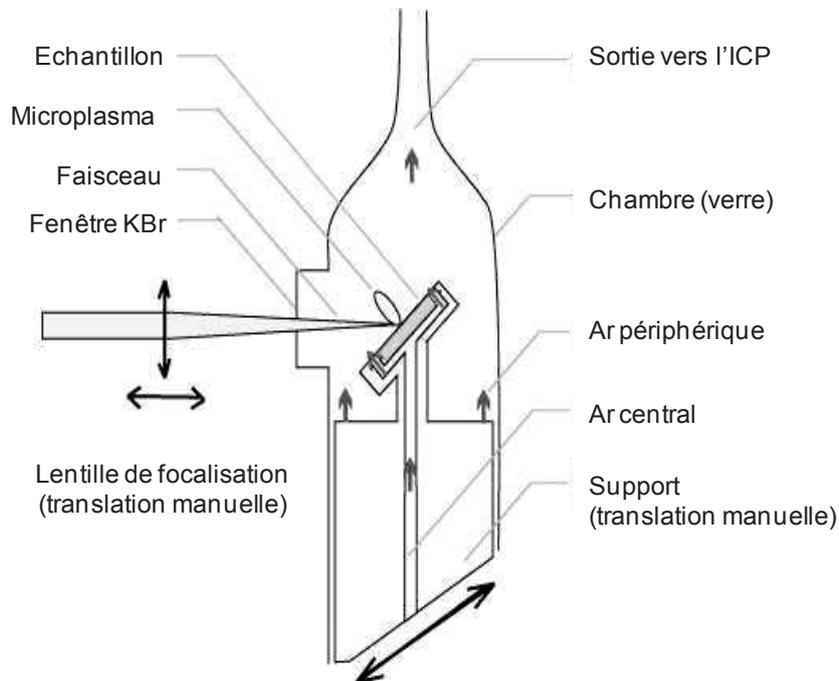


Figure 19. Schéma de la cellule d'ablation associée au laser Minilite [170]

Les conditions de travail de la partie ablation laser sont résumées dans le Tableau 11.

Laser Nd :YAG Minilite Continuum	
Longueur d'onde	355 nm (fréquence 1064 nm triplée)
Fréquence de tir	20 Hz
Durée d'impulsion	5 ns
Diamètre du faisceau (sortie laser)	6 mm
Energie	4,5 mJ par impulsion
Cellule d'ablation	
Distance focale de la lentille	80 mm
Distance lentille – échantillon	70-90 mm
Diamètre du faisceau à l'impact	150 µm
Irradiance	0,1-10 GW.cm ⁻²
Débit Ar (ablation)	0,4 L.min ⁻¹

Tableau 11. Conditions de travail du système d'ablation laser

Les particules générées lors de l'ablation sont transportées par un courant d'argon de 0,4 L.min⁻¹ dans des tubes de polyamide de diamètre interne 35 mm et de 1 à 2 m de longueur. Cet aérosol sec est ensuite mélangé à un aérosol humide (1 mL.min⁻¹) dans une chambre de nébulisation de type Scott double passage présentée sur la Figure 20.

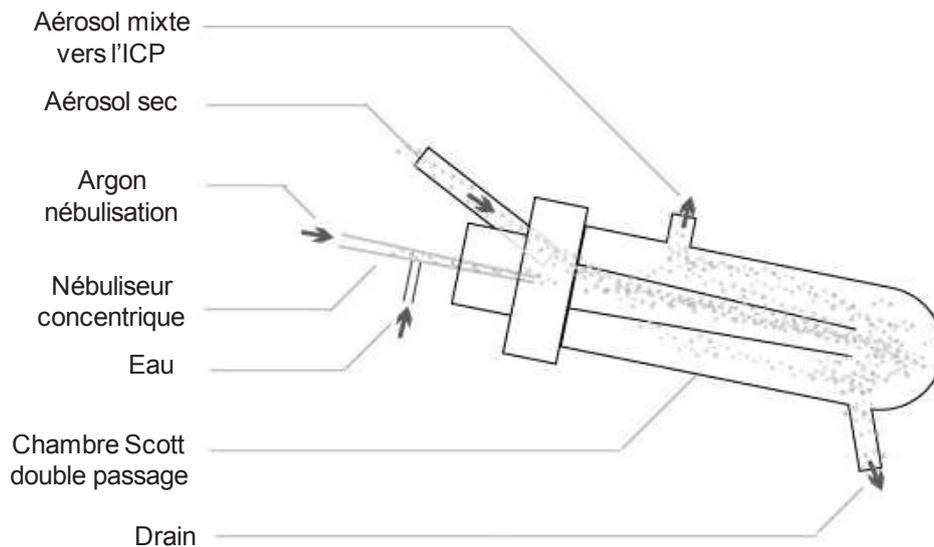


Figure 20. Schéma de la cellule de nébulisation modifiée pour le mélange des aérosols [170]

L'aérosol ainsi formé est envoyé dans le plasma et l'analyse par ICP-OES peut être réalisée de la même façon que décrite dans la partie 2.1.

3. Montage ICP-MS

La technique ICP-MS a été utilisée dans le cadre de l'analyse des terres rares en solution et plus particulièrement pour l'étude des effets de matrices apportés par ces éléments. Le principe de cette technique d'analyse élémentaire sera présenté dans cette partie ainsi que les caractéristiques de l'instrument utilisé.

3.1. Principe

L'ICP-MS est une technique élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à couplage inductif. L'ionisation est basée sur l'introduction de l'échantillon dans un plasma de gaz rare et divers types de spectromètre de masse peuvent être utilisés. On peut citer le filtre quadripolaire (cas de notre instrument), les secteurs magnétique et électrostatique, le temps de vol et la trappe à ions.

Le système d'introduction d'échantillon dans le plasma est comparable à celui utilisé en ICP-OES. Une interface est cependant nécessaire entre le plasma et le spectromètre de masse. En raison de la température élevée du plasma, l'échantillon est séché, atomisé et ionisé au cours de sa traversée et compte tenu de sa viscosité, celui-ci s'oppose à la diffusion de l'aérosol, ce qui entraîne un confinement des ions dans le canal central. Il faut donc une interface dont le rôle principal sera de prélever les ions au cœur du plasma et de les injecter dans le spectromètre de masse [172].

Cette interface consiste en un ensemble de 2 ou 3 cônes métalliques, tous munis d'un orifice central. Ce système induit la mise en œuvre d'un pompage différentiel à 3 ou 4 étages. Le premier cône, appelé échantillonneur, est plongé dans le plasma et en extrait les ions. Il doit donc être constitué d'un matériau bon conducteur thermique et d'une réactivité chimique limitée. Dans la plupart des applications il est donc en nickel et parfois en platine. Le diamètre de l'orifice de ce cône se situe autour de 1 mm, ce qui permet de passer de la pression atmosphérique à un vide de l'ordre de 10^2 Pa au moyen d'une pompe primaire. Il se produit alors un jet supersonique et un second cône prélève à son tour au centre de ce jet. Ce cône est appelé écrêteur et le matériau de fabrication utilisé est identique à celui de l'échantillonneur. Son orifice est généralement plus petit, entre 0,4 et 0,9 mm [172]. Dans le cas de notre appareil, un troisième cône est ajouté, appelé hyper-écrêteur. Les ions sont ensuite envoyés dans le spectromètre de masse par l'intermédiaire d'optiques ioniques ou comme dans notre cas grâce à un filtre quadripolaire qui joue le rôle de déflecteur d'ions à 90° .

En ICP-MS les spectres obtenus représentent l'intensité obtenue pour un rapport m/z ou m est la masse de l'isotope (uma) et z la charge. Deux types d'interférences peuvent être identifiées :

- les interférences non spectrales dues aux effets de matrice qui induisent une diminution ou une exaltation du signal
- les interférences spectrales qui se traduisent par le recouvrement du signal de la masse analysée par le signal d'un autre isotope ou d'un ion moléculaire ayant un rapport masse sur charge trop proche.

Les interférences non spectrales ne sont pas caractéristiques de cette technique puisqu'elles sont aussi observées en ICP-OES. Les interférences spectrales sont plus spécifiques et peuvent être classées en trois catégories. Les interférences isobariques pures sont observées lorsque les isotopes de deux éléments possèdent une différence de masse que le spectromètre de masse ne peut pas discriminer. Les interférences polyatomiques résultent de la combinaison de deux ou plusieurs ions. Les constituants du plasma ou de la matrice (Ar, O, H, N, C...) peuvent se combiner entre eux et interférer avec l'élément à analyser. On peut citer l'exemple de $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ et $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}$ qui interfèrent avec les isotopes du sélénium ^{80}Se et ^{76}Se . Il existe aussi des interférences dues aux ions doublement chargés qui existent pour des éléments au second potentiel d'ionisation faible et c'est le cas des lanthanides. Ces ions peuvent aussi interférer sur un élément à analyser.

Les conditions d'analyse doivent donc être optimisées pour obtenir un taux d'oxydes et un taux d'ions doublement chargés les plus faibles possibles tout en gardant un signal assez fort pour les isotopes des éléments à analyser.

3.2. Nexion 300D

L'ICP-MS employé dans ce travail est un Nexion 300D (Perkin-Elmer) (Figure 21). Le système d'introduction de l'échantillon est constitué d'un nébuliseur concentrique MEINHARD® et d'une chambre de nébulisation cyclonique.



Figure 21. ICP-MS Nexion 300D (Perkin-Elmer)

L'interface entre le plasma et le spectromètre de masse est constitué de trois cônes, comme décrit dans la partie 3.1. Les ions sont ensuite déviés à 90° par un filtre quadripolaire qui sert de déflecteur vers un second quadripôle qui peut jouer le rôle de cellule de collisions-réactions où il est possible d'injecter un gaz spécifique à pression réduite (He , H_2 , NH_3 ...). Il s'agit ici de promouvoir la collision ou la réaction de l'interfèrent avec un gaz tout en laissant passer le maximum d'ions de l'analyte, permettant ainsi d'augmenter considérablement le rapport signal sur fond. Cet appareil est aussi muni d'un filtre en discrimination énergétique (KED pour Kinetic Energy Discrimination). Les ions polyatomiques générés par le plasma peuvent avoir un rayon atomique plus grand que les analytes de la même masse et subissent donc plus de collisions dans la cellule. Ils vont ainsi perdre plus d'énergie et seront exclus du filtre quadripolaire par la barrière d'énergie cinétique. A la sortie de cette cellule de collisions/réactions se trouve l'analyseur qui est lui aussi un filtre quadripolaire. Pour l'étude des éléments terres rares le mode standard, c'est-à-dire sans utiliser la cellule de collisions/réactions, a été utilisé. Le mode KED a cependant été utilisé pour Gd qui ne possédait pas d'isotope libre et l'utilisation de l'hélium a permis de réduire l'interférence dû à un isotope (de faible abondance) du dysprosium.

Le détecteur est ici un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes à deux étages et est basé sur l'implantation directe des ions dans une dynode de conversion qui transforme le flux de cations en flux d'électrons. Ce flux électronique est ensuite amplifié par impact sur une série de dynodes secondaires. Le second étage d'amplification (mode pulsé) n'est utilisé par le système que si la sensibilité n'est pas suffisante pour le seul premier niveau d'amplification (mode analogique). L'acquisition des données est réalisée par le logiciel NexION (Perkin-Elmer) et ces données sont ensuite traitées grâce au logiciel Excel.

4. Traitement des données

Le traitement des données a été principalement fait sur Excel, que ce soit pour les expériences ICP-OES, ICP-MS ou LIBS. Cependant, un programme Labview a été développé au laboratoire pour les spectres issus du logiciel AnaLIBS. Ce programme permet d'obtenir les intensités nettes pour les raies sélectionnées au préalable. La feuille de calcul de J.M. Mermet « REPLIQUE » (REgression, Pondération, Linéarité, Incertitude, Quadratique et Etalonnage) a de plus été utilisé pour les régressions linéaires et les étalonnages pour l'analyse quantitative dans le Chapitre 3 pour les terres rares et dans le Chapitre 4 pour les matériaux plastiques.

4.1. Critères analytiques

En vue d'une analyse quantitative il est indispensable d'optimiser certains paramètres, instrumentaux par exemple, afin de détecter les éléments d'intérêt (limites de détection basses) et d'obtenir un signal stable (répétabilité satisfaisante). Pour cela différents critères analytiques sont utilisés, le rapport signal sur fond (SBR), le rapport signal sur bruit (SNR), la répétabilité de la mesure donnée par le RSD et la limite de détection (LDD). Les trois premiers critères seront détaillés ici et la limite de détection fera l'objet d'un paragraphe (partie 4.2). Sur la Figure 22 sont représentées les différentes informations disponibles à partir d'un spectre : l'intensité de la raie ou signal d'émission, le fond et le bruit qui représente les fluctuations, c'est-à-dire l'écart-type, du fond.

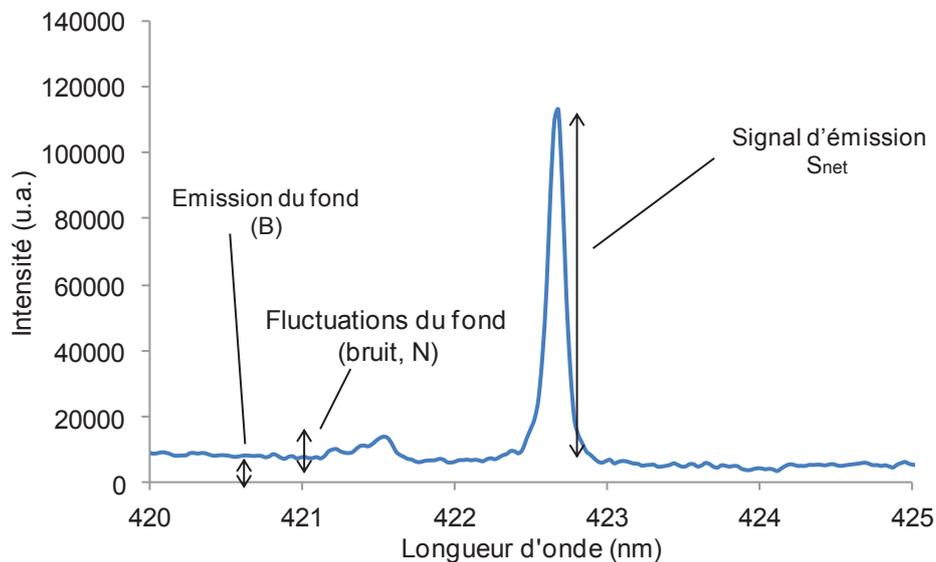


Figure 22. Information produite sur un spectre

L'intensité nette est la soustraction entre l'intensité brute et le fond, le SNR est le rapport entre l'intensité nette et le bruit et le SBR le rapport entre l'intensité nette et le fond. La répétabilité des mesures est, quant à elle, caractérisée par le RSD (Relative Standard Deviation) qui peut être exprimée en % et calculé sur un ensemble de mesures successives du même échantillon (Equation 19).

$$RSD = \frac{\text{écart} - \text{type}}{\text{moyenne}} \times 100 \quad (\text{Equation 19})$$

4.2. Limites de détection

Pour faire de l'analyse quantitative il est très important d'optimiser les paramètres afin d'obtenir des limites de détection compatibles avec les seuils demandés. La LDD peut être calculée de plusieurs façons et dans cette partie seront seulement décrites les techniques utilisées lors de ces travaux de thèse.

4.2.1. A partir de la droite d'étalonnage

La limite de détection est donnée par la norme IUPAC [173] selon l'Equation 20.

$$LDD = \frac{3 \times \sigma}{S} \quad (\text{Equation 20})$$

Où σ représente les fluctuations du fond (bruit de fond) et S est la sensibilité (signal/concentration), c'est-à-dire la pente de la droite d'étalonnage (intensité en fonction de la concentration). σ est l'écart-type obtenu pour le blanc. Cette expression ne précise pas le mode de calcul de la pente de la droite d'étalonnage et suppose bien sur que la linéarité ait été vérifiée au voisinage de la LDD.

L'expression suivante autorise donc un calcul à partir d'un seul point d'étalonnage.

$$LDD = \frac{3 \times C}{SNR} \quad (\text{Equation 21})$$

Où C est la concentration pour laquelle on mesure le SNR, calculé à partir de l'intensité nette de la raie et du bruit adjacent. La séparation de la distribution du fond et du signal avec un critère de 3s est arbitraire et le calcul de la pente de la droite d'étalonnage indépendant. L'incertitude globale, liée à l'absence de linéarité, n'est pas prise en compte.

4.2.2. A partir des bandes de prédiction

Cette méthode prend en compte la droite d'étalonnage et ses bandes de prédiction qui sont définies de la façon suivante [174] :

$$x_1 = x_u - \frac{t \times s_{y/x}}{b} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} \right)^{1/2} \quad (\text{Equation 22})$$

$$x_2 = x_u + \frac{t \times s_{y/x}}{b} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} \right)^{1/2} \quad (\text{Equation 23})$$

Graphiquement, ces limites sont représentées par des hyperboles de part et d'autre de la droite de régression. Ce type d'analyse avancée permet de voir que la capacité prédictive de tout modèle quantitatif est préférable au milieu de la plage de concentrations [175]. Une droite d'étalonnage de lanthane avec ses bandes de prédiction est représentée sur la Figure 23.

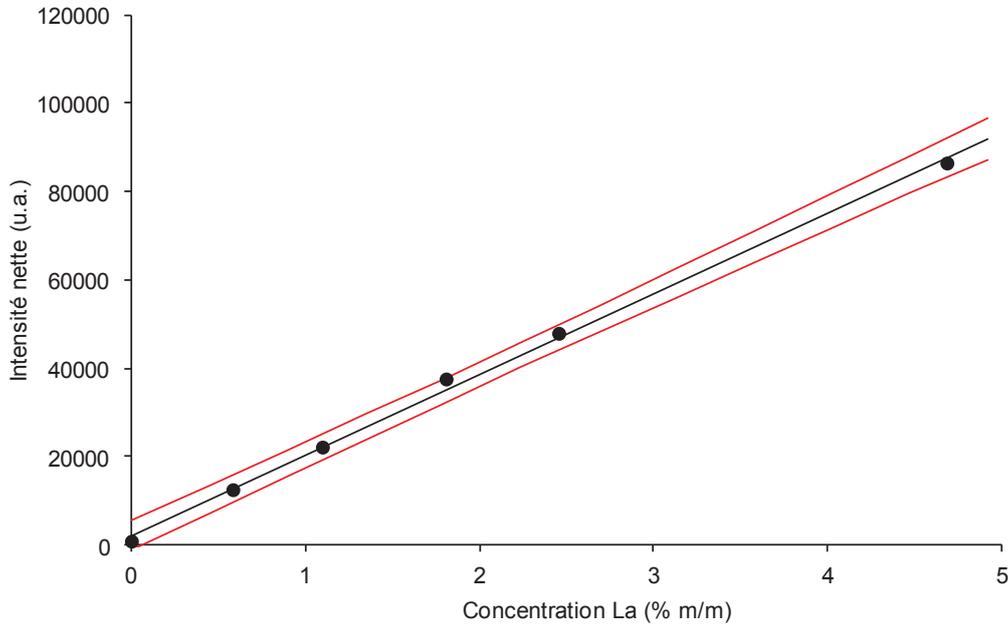


Figure 23. Droite d'étalonnage du La et ses bandes de prédiction calculées par le logiciel REPLIQUE
 Pour pouvoir estimer au mieux la limite de détection il faut que la droite d'étalonnage soit élaborée à de faibles concentrations.

Comme le montre les Equations 22 et 23, ce calcul dépend fortement du nombre et de la position des étalons. Cette estimation de la LDD est basée sur l'Equation 24.

$$LDD_{bande} = \frac{t}{b_1} \left[s_{b_0} + s_{y/x} \left(\frac{x_m^2}{\sum(x_i - x_m)^2} + \frac{1}{p} + \frac{1}{n} \right)^{1/2} \right] \quad \text{(Equation 24)}$$

Où x_i est la valeur de la concentration d'une solution étalon, y_i l'intensité du signal correspondant à une concentration x_i , n le nombre de concentrations x_i utilisées pour l'étalonnage, p le nombre de répliques pour la détermination de chaque y_i , x_m la moyenne des concentrations, y_m la moyenne des intensités, b_0 l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage et b_1 sa pente, t le coefficient de Student, $s_{x/y}$ l'erreur type d'estimation de y sur x et s l'incertitude.

Une bonne approximation est :

$$LDD_{bande} = \frac{2 \times t \times s_{b_0}}{b_1} \quad (\text{Equation 25})$$

4.3. Linéarité

Pour obtenir une information sur la relation entre l'intensité d'une raie et la concentration d'une substance à analyser, relation supposée linéaire, il est possible de calculer le coefficient de corrélation, également appelé coefficient de Pearson qui est donné par l'Equation 26.

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \times \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{Equation 26})$$

Pour évaluer la linéarité de nos droites d'étalonnage et ainsi la corrélation entre les données obtenues expérimentalement et le modèle linéaire existant entre l'intensité d'une raie et la concentration de la substance correspondante, le carré de ce coefficient, appelé coefficient de détermination, sera utilisé. Ce coefficient est un indicateur qui permet de juger la qualité d'une régression linéaire. Sa valeur est comprise entre 0 et 1 et il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées.

L'incertitude sur la pente s_{b_1} a aussi été utilisée pour juger de la qualité de la régression. Elle s'exprime selon l'équation ci-dessous.

$$s_{b_1} = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{Equation 27})$$

5. Echantillons

Après avoir présenté les différents montages instrumentaux et les méthodes analytiques utilisés, les échantillons qui ont servis aux analyses vont être décrits dans cette partie. Ces travaux de thèse se sont orientés sur deux types de matrices, des matériaux géologiques où on retrouve les terres rares en quantité importante et des matériaux organiques qui sont des plastiques.

5.1. Terres rares

5.1.1. Echantillons solides pour les analyses LIBS

5.1.1.1. *Préparation des échantillons sous forme de pastille*

Dans la majorité des applications où sont utilisées les éléments terres rares, les échantillons sont sous forme solide, voire de poudre. Dans les minerais ou dans les roches d'où sont extraits ces éléments mais aussi dans différents types d'échantillons comme la poudre de terres rares présente dans les ampoules par exemple. C'est pourquoi les standards utilisés pour cette étude sont des mélanges de différentes poudres (carbonate de calcium, kaolinite et cellulose) avec des oxydes de terres rares. Pour réaliser l'étude des éléments terres rares en LIBS des pastilles ont ainsi été préparées dans un premier temps (Figure 24).



Figure 24. Pastilles utilisées pour l'analyse des terres rares en LIBS

Ces pastilles sont le résultat d'un mélange entre du carbonate de calcium et des oxydes de terres rares dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 12.

Elément	Formule de l'oxyde	Densité de l'oxyde	Forme cristalline de l'oxyde	Température de fusion de l'oxyde (°C)
La	La ₂ O ₃	6,51	hexagonale	2250
Ce	CeO ₂	7,3	cubique	1950
Pr	Pr ₆ O ₁₁	6,57	hexagonale	2200
Nd	Nd ₂ O ₃	7,24	hexagonale	2272
Sm	Sm ₂ O ₃	7,43	cubique	2325
Eu	Eu ₂ O ₃	7,42	cubique	2050
Gd	Gd ₂ O ₃	7,4	cubique	2340
Tb	Tb ₄ O ₇	7,87	cubique	2200
Dy	Dy ₂ O ₃	7,8	cubique	2340
Ho	Ho ₂ O ₃	8,45	cubique	2360
Er	Er ₂ O ₃	8,6	cubique	2355
Yb	Yb ₂ O ₃	9,2	cubique	2346

Tableau 12. Caractéristiques physiques des différents oxydes de terres rares employés dans la préparation des échantillons

Des premiers tests ont été effectués pour optimiser la préparation des pastilles et obtenir la meilleure homogénéité possible. En effet, les pastilles préparées pour l'étude sont concentrées à environ 5 % en élément d'intérêt, ce qui représente un mélange de 100 mg dans 2 g pour la majorité des éléments. Il faut donc s'assurer que les pastilles fabriquées soient homogènes pour obtenir la meilleure répétabilité possible sur la mesure. Après avoir testé différents protocoles, celui qui a été retenu consiste à mélanger les deux poudres à l'aide d'un vortex pendant 5 minutes, une pesée de 400 mg environ est ensuite prélevée pour réaliser la pastille. Une pression de 7 tonnes pendant 10 minutes est appliquée pour compacter le mélange. Le problème majeur est que la matrice CaCO₃ prend la forme de « feuillets » quand on la compacte, ce qui la rend cassable. C'est pourquoi une pression relativement faible et un temps assez long ont été choisis. Ces paramètres seront appliqués à toutes les pastilles servant à l'étude contenant du carbonate de calcium, de la kaolinite ou de la cellulose.

5.1.1.2. Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium de formule CaCO₃ est le composé majeur des calcaires. Ce composé a été choisi comme échantillon modèle puisqu'il nous permet d'étudier à la fois les terres rares dans une matrice de type calcaire mais aussi l'influence du calcium, en très grande quantité, sur l'analyse. De nombreuses roches ou échantillons géologiques contiennent de grandes quantités de calcium et c'est pourquoi le carbonate de calcium a été retenu. Le CaCO₃ (Normapur) est une poudre très fine, insoluble et ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 13.

Formule	CaCO ₃
Masse molaire	100,09 g.mol ⁻¹
Température de fusion	825 °C
Masse volumique	2,7 g.cm ⁻³

Tableau 13. Caractéristiques du carbonate de calcium

Des échantillons contenant seulement du lanthane (mono-élémentaire) et d'autres contenant douze éléments terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) ont été préparés. La concentration de ces pastilles s'étend de 0,9 à 4,7 % (m/m) pour les mono-élémentaires et de 1,7 à 3,8 % pour les multi-élémentaires.

5.1.1.3. Kaolinite

La kaolinite, de formule Al₂Si₂O₅(OH)₄, est une espèce minérale composée de silicate d'aluminium hydraté et appartient au groupe des silicates. Elle se trouve dans les roches argileuses ou dans les roches magmatiques. Comme pour le carbonate de calcium, la kaolinite est disponible sous forme de poudre (Fluka) et a été choisi comme échantillon modèle pour l'étude des terres rares puisque ces éléments peuvent se trouver dans des argiles. La kaolinite est aussi une poudre très fine, peu facile à compacter et pour réaliser les pastilles le même protocole que pour CaCO₃ a été suivi. Les caractéristiques de cette poudre sont présentées dans le Tableau 14.

Formule	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Masse molaire	258,16 g.mol ⁻¹
Température de fusion	1800°C (kaolin)
Masse volumique	2,5 g.cm ⁻³

Tableau 14. Caractéristiques de la kaolinite

Des échantillons contenant seulement du lanthane (mono-élémentaire) et d'autres contenant douze éléments terres rares ont été préparés. La concentration de ces pastilles s'étend de 0,6 à 5 % (m/m) pour les mono-élémentaires et de 1,5 à 4,5 % pour les multi-élémentaires.

5.1.1.4. Cellulose

La cellulose est un glucide présent dans les végétaux de formule (C₆H₁₀O₅)_n. C'est un matériau de choix pour réaliser des pastilles puisque c'est un bon liant [176] et qu'il est de composition assez neutre, en effet il ne possède que des atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène et les interférences spectrales seront donc limitées. Pour ces propriétés, ce composé a été choisi pour étudier les terres

rare et comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus dans les deux autres matrices qui sont plus complexes, et susceptibles d'influer sur le signal (effet de matrice). Les caractéristiques de la cellulose (Sigma Aldrich, taille des particules 20 µm) sont présentées dans le Tableau 15.

Formule	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
Masse molaire	162,14 g.mol ⁻¹
Température de fusion	N/A (se dégrade thermiquement à partir de 180°C)
Masse volumique	N/A

Tableau 15. Caractéristiques de la cellulose

Comme pour les deux autres poudres, des échantillons contenant seulement du lanthane (mono-élémentaire) et d'autres contenant douze éléments terres rares ont été préparés. La concentration de ces pastilles s'étend de 0,6 à 4,7 % (m/m) pour les mono-élémentaires et de 0,5 à 4 % pour les multi-élémentaires.

5.1.1.5. Echantillons « réels »

Après avoir étudié les terres rares dans deux matrices modèles et la cellulose, une étude s'est portée sur des échantillons « réels », c'est-à-dire contenant naturellement des terres rares. Parmi eux des échantillons géologiques composés majoritairement de phosphate de calcium, un broyat de pile issu de l'industrie et une poussière de métaux. En dehors du phosphate de calcium qu'il a fallu doper et donc mélanger à des oxydes de terres rares, les autres échantillons ont pu être analysés directement sous forme de pastille pour le broyat de pile et la poussière.

5.1.2. Solutions pour ICP

Pour les expériences en ICP-OES et ICP-MS des solutions de terres rares ont été préparées à partir de standards mono-élémentaire pour ICP (Aldrich). Pour mettre en solution les échantillons « réels » afin de déterminer la quantité de terres rares présente, un système micro-ondes (Multiwave GO, Anton-Paar) a été utilisé. L'utilisation de micro-ondes en système fermé permet d'atteindre des températures et des pressions élevées et donc d'obtenir des résultats de minéralisation complets. En comparaison avec une minéralisation acide classique, les quantités de réactifs sont réduites ainsi que le temps de réaction. De plus, le système fermé permet d'éviter les pertes de substances volatiles. Les récipients utilisés sont en matériau inerte (Téflon), les effets d'adsorption et les pertes d'analytes sont donc réduits.

5.2. Plastiques

Pour l'analyse des polymères par spectrométrie LIBS, des plastiques de référence ont été utilisés. Ces matériaux contiennent cinq additifs différents de concentrations connues répartis dans quatre familles de polymères thermoplastiques utilisés pour des applications électriques et électroniques. La nature de chaque polymère et la concentration des additifs sont présentées dans le Tableau 16.

Matrice polymère	Additifs et gamme de concentration				
	Br	Cl	Ca	P	Br
	% m/m	% m/m	% m/m	% m/m	% m/m
ABS	1-20	1-20	1-20	1-12,5	1-11
ABS-PC	1-20	1-20	1-20	1-12,5	1-11
PP	1-20	1-20	1-20	1-12,5	1-11
HiPS	1-20	1-20	1-20	1-12,5	1-11

Tableau 16. Gamme de concentrations des différents additifs présents dans les polymères de référence (ABS : acrylonitrile, 1,3-butadiène, styrène ; ABS-PC : ABS + polycarbonate ; PP : polypropylène ; HiPS : polystyrène)

Des polymères commerciaux d'ABS (Terluran GP22), d'HiPS (Escrimo KG2), d'ABS-PC (C2800) et de PP (2400MA1) ont été achetés à BASF (ABS et HiPS), Sabic et Appryl respectivement. Lors de l'étude ces polymères seront appelés A pour ABS, H pour HiPS, C pour ABS-PC et P pour PP. Les formules des différents polymères sont présentées sur la Figure 25.

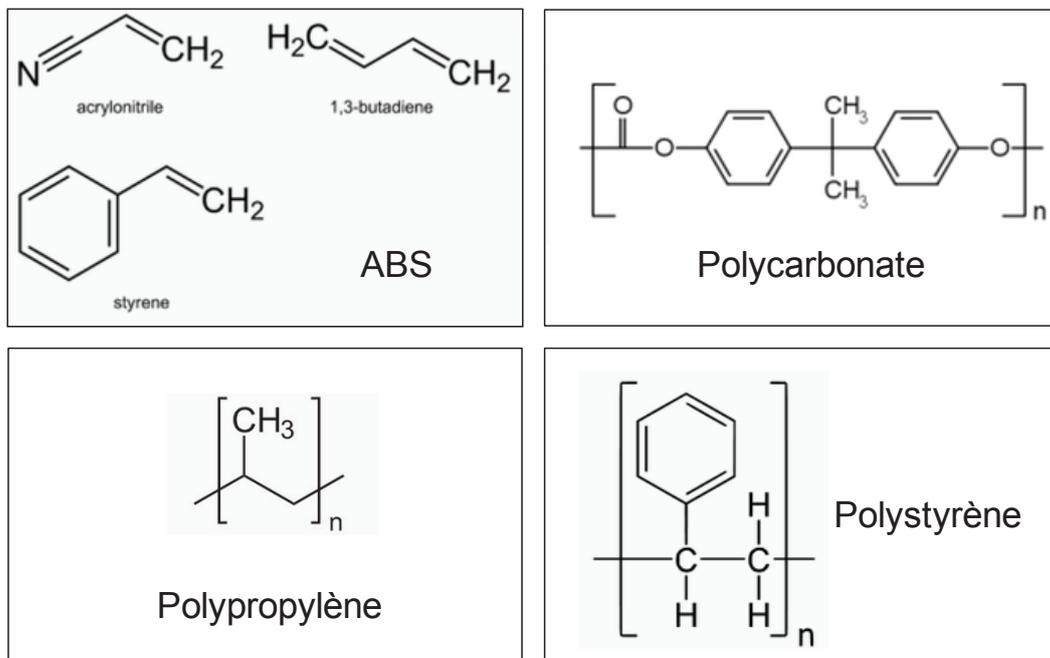


Figure 25. Formules des différents polymères présents dans les plastiques étudiés

Les additifs commerciaux employés sont le carbonate de calcium pour l'ajout de Ca (Socal), le retardateur de flamme chloré est du 1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-dodecachloro-1,4,4a,5,6a,7,10,10a,11,12,12a-dodecahydro-1,4,7,10-dimethanodibenzo[a,e]cyclooctène (Dechlorane C25 Plus), le retardateur de flamme phosphoré est du polyphosphate d'ammonium (Clariant AP423) et les retardateurs de flamme bromés sont du tetrabromobisphenol A (Aldrich) et du decabromodiphenylether en synergie avec de l'oxyde d'antimoine (FR1203). Les polymères contenant à la fois du brome et de l'antimoine contiennent 73,3% mole/mole de decabromodiphenylether et 26,7 % mole/mole de Sb_2O_3 .

Pour chaque type d'additifs, quatre à cinq pièces de plastiques sont disponibles. Elles contiennent des concentrations allant de 1 à 20 % m/m. Pour chaque concentration, quatre échantillons sont disponibles. La nomenclature utilisée pour désigner les échantillons est telle que la première lettre correspond à la nature du polymère (A, C, H ou P), la deuxième lettre à la concentration de l'élément (A, B, C, D, etc.) et la troisième lettre à l'élément (A pour Ca, P pour P, B pour Br, C pour Cl, S pour Sb et Br). Par exemple, l'échantillon AAA est un polymère de type ABS contenant 1 % (m/m) de calcium.

Une extrudeuse à double-vis co-rotative Clextral BC21 ($L = 1200$ mm, $L/D = 48$) a été utilisée pour l'introduction des additifs dans les thermoplastiques. L'extrusion a été effectuée à une température adaptée pour chaque formulation avec une vitesse de rotation de 4,2 Hz et avec un taux de 5 kg.h^{-1} . A la sortie de l'extrudeuse les composés fondus sont passés à travers un bain d'eau et coupés en forme de pastilles. Comme dans l'étape d'extrusion, les composites sont séchés pendant 12 h à 80°C sous vide avant le moulage par injection afin qu'il y ait une relaxation de la chaîne polymère. Après l'extrusion, des plaques de 100 mm par 100 mm et des pastilles de 10, 20 et 30 mm de diamètre ont été moulées en utilisant un système d'injection par moulage SANDRETTO AT. Tous les échantillons ont une épaisseur de 4 mm.

Conclusion

Les différents montages utilisés pour l'analyse des plasmas LIBS ont été décrits dans cette partie. Pour l'analyse des terres rares, un système commercial sera donc exclusivement utilisé et nous permettra grâce à son spectromètre qui possède une large gamme spectrale d'obtenir de nombreuses informations sur les plasmas de terres rares. La résolution de ce système étant limité, il faudra cependant bien faire attention à la sélection des raies d'analyse puisque les terres rares ont des spectres d'émission très riches et de nombreuses interférences spectrales sont possibles.

L'analyse des matériaux plastiques sera réalisée sur plusieurs montages LIBS et à différentes longueurs d'onde laser (266 et 532 nm avec la MobiLIBS et 355 nm avec le système Minilite), ce qui

permettra d'évaluer les différences observées lors de l'analyse quantitative et pour la discrimination de ces matériaux suivant la nature des polymères présents.

Les critères analytiques servant à l'optimisation des paramètres de travail en vue d'obtenir un maximum de sensibilité et de répétabilité lors de l'analyse quantitative ont aussi été présentés.

Enfin les différents échantillons utilisés pour l'étude ont été décrits. Ceux servant à l'analyse des terres rares sont préparés au laboratoire à partir des oxydes correspondants. Ces éléments se retrouvant surtout dans des échantillons de type géologique, deux matrices ont été sélectionnées : le carbonate de calcium et la kaolinite. Les échantillons de plastiques sont, eux, des échantillons de référence et les concentrations des éléments présents sont bien connues.

CHAPITRE 3: IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES TERRES RARES DANS DES ECHANTILLONS SOLIDES PAR LIBS

L'objectif de ce travail est d'étudier les plasmas formés à partir d'échantillons contenant un ou plusieurs éléments de la famille des terres rares (La, Eu, Gd, Ce, Dy, Ho, Er, Tb, Dy, Sm, Pr et Yb) par spectrométrie LIBS. Ces éléments dits « stratégiques » sont utilisés dans de nombreux domaines et leur analyse devient, à l'heure actuelle, un véritable enjeu. Ils possèdent des spectres optiques très complexes et leur analyse simultanée est difficile, puisque les interférences spectrales sont très nombreuses.

A travers cette étude nous allons proposer une méthode d'identification et de quantification des éléments terres rares dans des échantillons solides. Cette méthode doit être sensible, sans préparation d'échantillon et sans interférence spectrale. Une étude préliminaire a été menée en ICP-OES pour sélectionner des raies d'analyse et étudier les effets de matrice liés à la présence de terres rares. Ce travail a aussi été réalisé en ICP-MS afin de mieux appréhender l'effet général lié à la présence de terres rares dans un plasma, qu'il soit produit par laser ou par couplage inductif.

L'analyse de ces éléments par spectrométrie LIBS sera ensuite détaillée. Les paramètres de travail tels que la fluence du laser, les paramètres temporels et l'utilisation d'une atmosphère contrôlée ont été optimisés pour obtenir une limite de détection basse. Une analyse quantitative des terres rares dans différentes matrices (CaCO_3 , kaolinite et cellulose) sera présentée conduisant à la mise en évidence d'effets de matrice dus au liant mais aussi à la quantité de terres rares présente dans l'échantillon.

La méthode développée lors de ce travail a été appliquée à l'analyse d'échantillons réels contenant des terres rares et les résultats seront présentés.

1. Etude préliminaire en ICP-OES pour la sélection des raies d'analyse

Les spectres d'émission optique des terres rares étant complexes et très riches en raies, une première étude a été réalisée à l'aide de la spectrométrie ICP-OES pour faire une première sélection des raies utilisables en vue d'une analyse en LIBS. Si les plasmas sont différents, puisqu'il s'agit d'un plasma majoritairement composé d'argon en ICP-OES et du plasma formé à partir de l'échantillon en LIBS, la détection, quant à elle, est parfaitement comparable. Il s'agit dans les deux cas d'émission optique avec pour notre étude deux spectromètres échelle, l'un ayant un pouvoir de résolution de 30000 (ICP), et l'autre plus modeste de 4500 (LIBS).

Nous avons tout d'abord effectué les mesures en ICP-OES afin d'estimer, dans un cas favorable ($\Delta\lambda = 8$ pm), les interférences spectrales générées par ces terres rares. Pour cela, une première expérience a été menée grâce à un couplage LA-ICP-OES sur des pastilles d'oxydes de terres rares pures pour sélectionner des raies « disponibles » pour l'analyse quantitative, c'est-à-dire des raies sensibles et ne possédant pas d'interférence spectrale provenant des autres éléments terres rares étudiés. La Figure 26 représente les intensités, normalisées par rapport aux raies du dysprosium, de plusieurs éléments de la famille des lanthanides. Chacune des pastilles (Dy, Nd, Eu, etc.) est composée d'un oxyde de terre rare pur compacté sans liant.

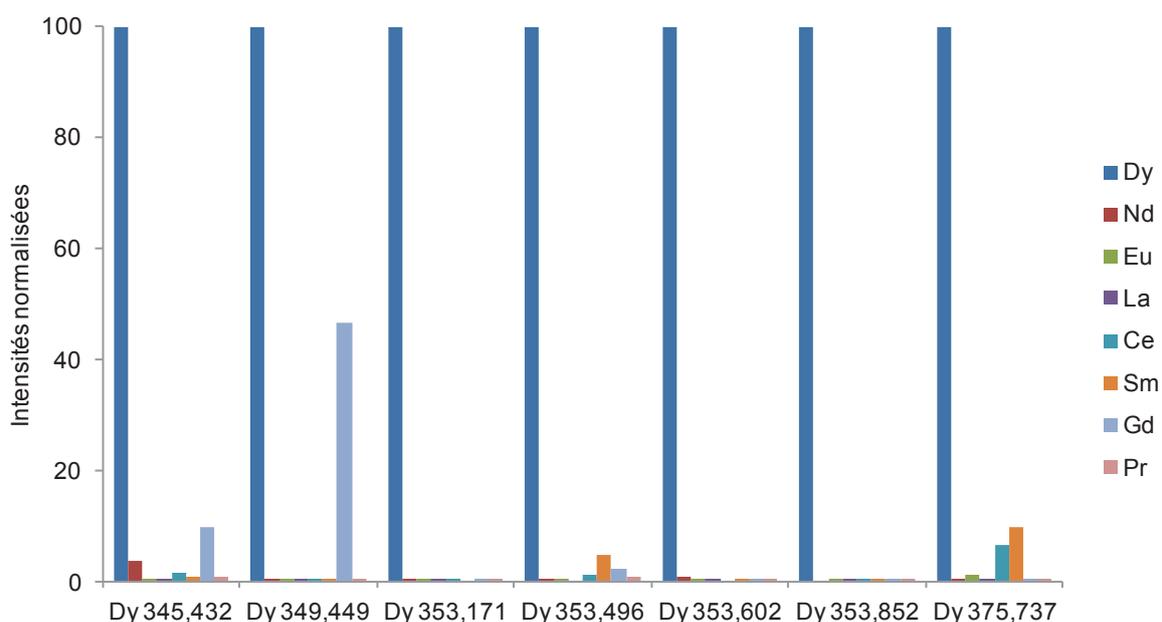


Figure 26. Intensités normalisées (par rapport aux raies du Dy) de plusieurs éléments de la famille des lanthanides en LA-ICP-OES. Conditions : puissance 1200 W, nébulisation $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, conditions d'ablation présentée dans le Tableau 11.

En prenant l'exemple du dysprosium, présenté sur la Figure 26, sur les sept raies étudiées quatre d'entre elles semblent interférées par d'autres éléments, Dy II 345,432 nm est interférée par Nd, Ce et Gd, Dy II 349,449 nm par Gd, Dy II 353,496 nm par Ce, Sm, Gd et Pr et Dy 375,737 nm par Eu, Ce et Sm. Ce phénomène apparaît pour tous les éléments étudiés et, pour sélectionner au mieux les raies « disponibles » il est nécessaire de quantifier ces interférences. Cette expérience est réalisée en ICP-OES en utilisant des solutions à $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour chaque élément. En effet, en prenant toujours l'exemple du dysprosium, si l'intensité nette d'un autre élément à une concentration de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ est supérieure à celle du dysprosium à $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, la raie étudiée sera considérée comme interférée. Cette valeur est la valeur limite acceptée dans cette étude. Les résultats obtenus pour les raies de dysprosium sont présentés dans le Tableau 17.

	Raies de dysprosium (nm)						
	345,432	349,449	353,171	353,496	353,602	353,852	375,737
Nd	X	✓	X	✓	X	✓	✓
Eu	X	✓	✓	✓	✓	✓	X
La	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ce	X	✓	✓	✓	✓	✓	X
Sm	X	✓	✓	X	✓	✓	X
Gd	X	X	✓	X	✓	✓	✓
Pr	✓	✓	✓	X	✓	✓	✓
Yb	X	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Y	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tableau 17. Interférences sur les raies de dysprosium. X : interférence de 1% ou plus.

✓ : interférence de moins de 1%. Conditions : puissance 1200 W, nébulisation 0,6 L.min.⁻¹

Les résultats obtenus permettent d'observer que seule une raie de dysprosium parmi celles étudiées est libre d'interférences spectrales c'est-à-dire, ici, avec une interférence inférieure à notre critère de 1%. De nombreuses raies sont interférées à hauteur de 1% ou plus et ce phénomène apparaît pour tous les éléments analysés. Des raies « disponibles », sensibles et sans interférence, ont été choisies pour tous les éléments et sont présentées dans le Tableau 18.

Eléments	Raie (nm)	Interférence	LDD (µg.L ⁻¹)	LDD (µg.L ⁻¹) raie la plus sensible	
Ce	446,021	Nd	140,9	Ce	1-10
	338,501		81,4		
Dy	344,557		130,83	Dy	0,1-1
	353,852		110,7		
Eu	420,504		18,4	Eu	0,1-1
	301,013		706,8		
Gd	310,050	Y	730,5	Gd	0,1-1
	336,224		42,5		
La	333,749		12,8	La	0,1-1
Nd	397,326	Dy	145,5	Nd	1-10
Pr	405,653		73,2	Pr	0,1-1
Sm	388,528	Pr	67,6	Sm	0,1-1
Yb	369,419		1,8	Yb	< 0,1
Y	360,074		4,8	Y	0,1-1

Tableau 18. Raies d'émission disponibles pour une analyse multi-élémentaire d'un échantillon de terres rares en ICP-OES. Mêmes conditions que pour le Tableau 17.

Pour certains éléments comme le cérium, le néodyme et le samarium toutes les raies choisies lors de l'étude présentaient des interférences spectrales avec plusieurs éléments. Le choix s'est donc porté sur celles qui possédaient une interférence « faible », c'est-à-dire proche de 1% mais aussi sur celles dont la sensibilité est la plus grande.

On peut cependant remarquer que le report vers une raie non interférée mais moins sensible conduit à des LDD souvent 10 à 1000 fois moins favorables. Ainsi, ces différentes raies spectrales pourront être étudiées en LIBS à condition que leur sensibilité soit suffisante et que le pouvoir de résolution du système utilisé permette de les observer sans interférence.

1.1. Effets de matrice en ICP-OES

Parmi les échantillons étudiés lors de ces travaux, certains sont d'origine géologique et très calcaire. Il est donc important d'étudier l'effet de matrice induit par le calcium sur la réponse des éléments terres rares. On appelle « effet de matrice » la variation de l'intensité du signal de l'analyte en présence d'un élément à forte concentration. Si les alcalins produisent un effet de matrice (« interférence d'ionisation ») basé sur leur faible potentiel de première ionisation, le calcium est un élément bien connu pour ses effets de matrice comme tous les éléments du groupe II du tableau périodique (Mg, Ca, Ba et Sr) puisqu'ils possèdent un faible potentiel de deuxième ionisation. Son ionisation dans un plasma peut conduire, là aussi, à un enrichissement en électrons, déplaçant ainsi l'ionisation des éléments que l'on souhaite analyser [177].

Les effets sur le signal dus à la présence de calcium ont été étudiés en ICP-OES dans deux régimes de plasma différents : un régime qui permet de minimiser les effets de matrice et un régime non-robuste qui permettra d'exalter cet effet. Les effets obtenus sont représentés sur la Figure 27 en fonction de la somme des énergies d'ionisation et d'excitation des différentes raies étudiées. Ces effets sont définis par l'équation suivante.

$$Effet (\%) = \frac{I_{matrice}}{I_{eau}} \times 100 \quad (\text{Equation 28})$$

Pour cela, une solution contenant du calcium a été préparée à l'aide de carbonate de calcium mis en solution grâce à une attaque acide par HCl. Ces solutions contiennent environ 2,5 g.L⁻¹ de CaCO₃ et 1 mg.L⁻¹ de chaque élément terre rare.

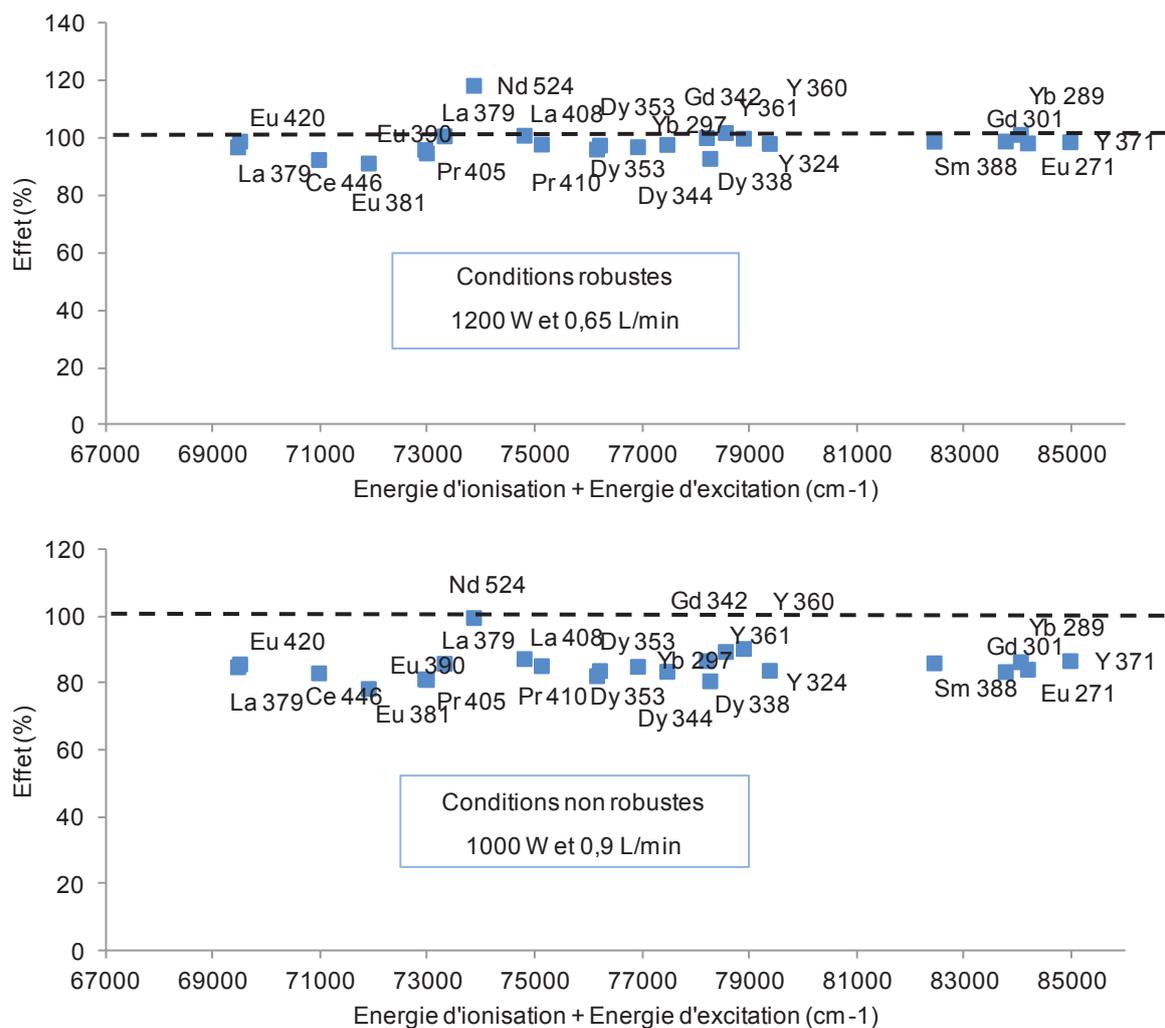


Figure 27. Effet (%) en fonction de l'énergie somme (ionisation + excitation) en ICP-OES en régime robuste et non-robuste

L'effet de matrice dû au calcium apparaît peu marqué en régime robuste puis qu'il existe une diminution du signal des éléments terres rares d'environ 5% en moyenne alors qu'il est plus marqué en régime non robuste où la diminution est cette fois de l'ordre de 20%. Les effets de matrice peuvent aussi être étudiés en suivant les conditions d'excitation du plasma avec le rapport Mg II 280,2 nm / Mg I 285,2 nm. En effet, un changement de ce rapport implique un changement de la température et/ou de la densité électronique du plasma.

Comme la majorité des plasmas employés en analyse (décharges, plasmas micro-ondes ou induits par radio-fréquences), l'ICP est hors équilibre thermodynamique, ainsi la température cinétique, à elle seule, ne peut décrire le système. Il est nécessaire de décrire plusieurs températures selon le phénomène physique observé, en associant à chaque forme d'énergie une température (température cinétique, d'excitation, température de rotation ...). Pour l'analyse spectrochimique la température

d'excitation (ou de Boltzmann) est la plus utile, elle est aisément évaluée à partir de la loi de Boltzmann et de l'intensité de raies spectrales.

Ainsi en posant comme hypothèse un équilibre thermodynamique local (ETL), le calcul du rapport d'intensité d'une raie ionique sur une raie atomique peut être effectué simplement à partir de l'équation de Boltzmann et celle de Saha.

$$\frac{I_i}{I_a} = (4.83 \times 10^{21}/n_e) \times \left(\frac{g_{Al}}{g_{Al}}\right) \times (T_e^{3/2}) \times (\exp(-E_{ionis}/kT_e)) \quad (\text{Equation 29})$$

$$\times (\exp(-(E_{iexct} - E_{aexct})/kT_{exct}))$$

Plus ce rapport est élevé, plus le plasma est robuste et donc proche du cas idéal en ICP, à savoir un plasma composé uniquement d'argon et dont la température ne varie pas en fonction de la charge et de la composition de l'échantillon injecté. Les rapports Mg II / Mg I ont été calculés dans les deux régimes de plasma pour différentes solutions contenant du calcium et comparés à ceux obtenus dans l'eau en présence de Mg et dans l'eau contenant Mg et les différentes terres rares. Les résultats sont présentés dans le Tableau 19.

	Conditions Robustes	Conditions Non Robustes
Eau	7,6	6,4
CaCO ₃	5,7	3,1
Terres Rares	6,4	4,4
Terres Rares + CaCO ₃	5,2	2,9

Tableau 19. Rapports Mg II 280,2 nm / Mg I 285,2 nm calculés pour différents échantillons dans deux régimes de plasma. Mêmes conditions que pour Figure 27.

En présence de CaCO₃, le rapport Mg II / Mg I diminue peu indiquant que l'effet d'ionisation escompté est minime. Cette diminution est plus importante en présence de terres rares, la présence d'une charge élevée en éléments tels que les terres rares change de façon visible le plasma ICP.

Comme attendu, cet effet est plus visible dans les conditions de plasma non robustes. Le calcium affecte la robustesse et, de plus, cet effet est très accentué en présence de terres rares. Le mélange de ces éléments modifie donc les conditions d'excitation du plasma ICP.

Si le phénomène est visible avec un plasma constitué en majorité d'argon, des effets de matrice sont donc envisageables pour l'analyse en LIBS, le plasma formé étant celui de l'échantillon donc très majoritaire en calcium et en terres rares pour les échantillons de type géologique. Ces effets devront donc être étudiés et pris en compte.

1.2. Comparaison avec les effets de matrice obtenus en ICP-MS

Les éléments de la famille des terres rares ont été étudiés par différentes techniques d'analyse élémentaire afin de mieux cerner les difficultés liées à leur identification et leur quantification dans des matrices plus ou moins complexes. Dans cette optique, des travaux ont été effectués en ICP-MS sur des solutions mono et multi-élémentaires en terres rares pour étudier les effets de matrice dus à la présence de ces éléments dans le plasma ICP.

Dans un premier temps, comme pour l'analyse en ICP-OES, les masses « disponibles » pour l'analyse doivent être sélectionnées. Pour cela, tous les isotopes de chaque élément ainsi que leur oxyde majoritaire ont été sélectionnés et les interférences ont été mesurées. Si l'intensité de l'interférent est supérieure à 1% de celle de l'analyte, la masse de l'isotope est rejetée. Cette première étude a été réalisée dans les deux modes d'analyse disponibles, le mode standard et le mode KED. Les masses sélectionnées sont présentées dans le Tableau 20.

Elément	Masse (uma)	Abondance isotopique (%)
Y	88,905	100
La	138,906	99,91
Ce	139,905	88,48
Pr	140,907	100
Nd	145,913	17,19
Sm	151,92	26,7
Eu	152,929	52,2
Gd	157,924	24,84
Dy	163,929	28,2
Ho	164,93	100
Yb	173,939	31,8

Tableau 20. Masses disponibles pour l'analyse quantitative de différents éléments de la famille des terres rares. Conditions : 1250 W et débit de nébulisation 0,84 mL.min⁻¹, Mode Standard pour tous les éléments sauf Gd (Mode KED, He 3 mL.min⁻¹)

Il existe un isotope libre d'interférences pour chaque élément étudié en mode standard sauf pour le gadolinium qui devra être analysé en mode KED avec de l'hélium. Une fois cette sélection réalisée, une comparaison peut être faite entre une solution multi-élémentaire contenant les 11 éléments étudiés et les solutions mono-élémentaires. Comme pour l'étude précédente en ICP-OES, l'effet a été calculé et s'il est supérieur ou inférieur à 100%, c'est le signe d'un effet de matrice. Cette expérience a été menée dans les modes Standard et KED et les résultats sont présentés sur la Figure 28.

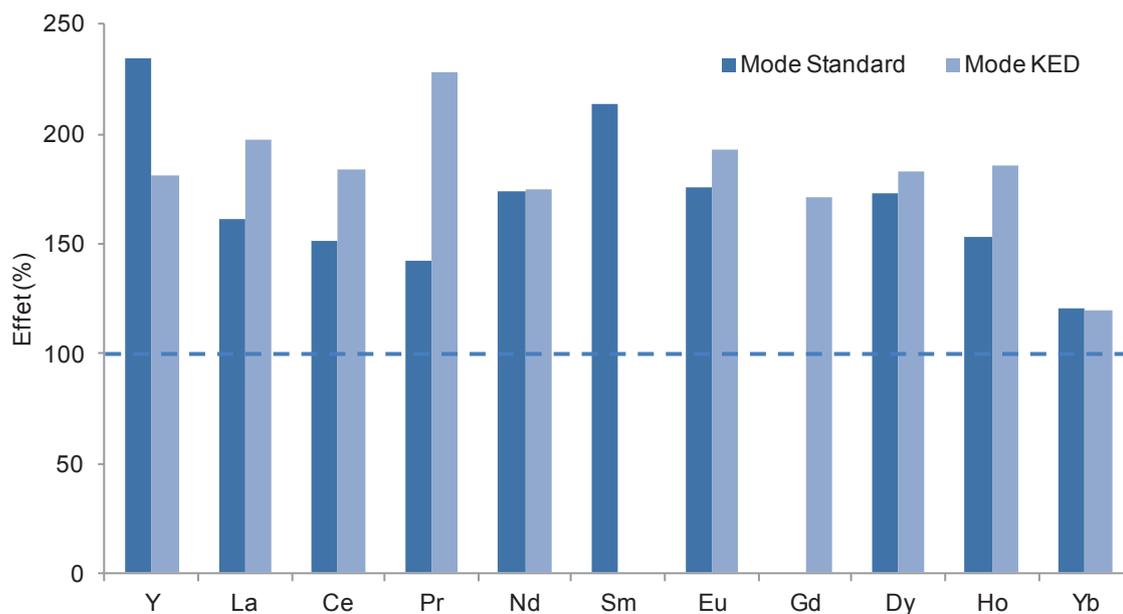


Figure 28. Effet (%) observé sur les 11 éléments d'intérêt en modes standard et KED. Les solutions utilisées ont une concentration de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Mêmes conditions que pour le Tableau 20.

D'après la Figure 28, il existe pour tous les éléments un effet de matrice très important, exaltant, quel que soit le mode d'analyse choisi lorsque le signal est mesuré dans une solution multi-élémentaire.

Pour aller plus loin, une autre méthode d'évaluation des effets de matrice a été employée, deux étalonnages ont été réalisés dans les deux matrices (eau et solution multi-élémentaire d'éléments terres rares). Ces mesures ont été faites pour deux éléments, le lanthane et l'euporium et les résultats sont présentés dans la Figure 29.

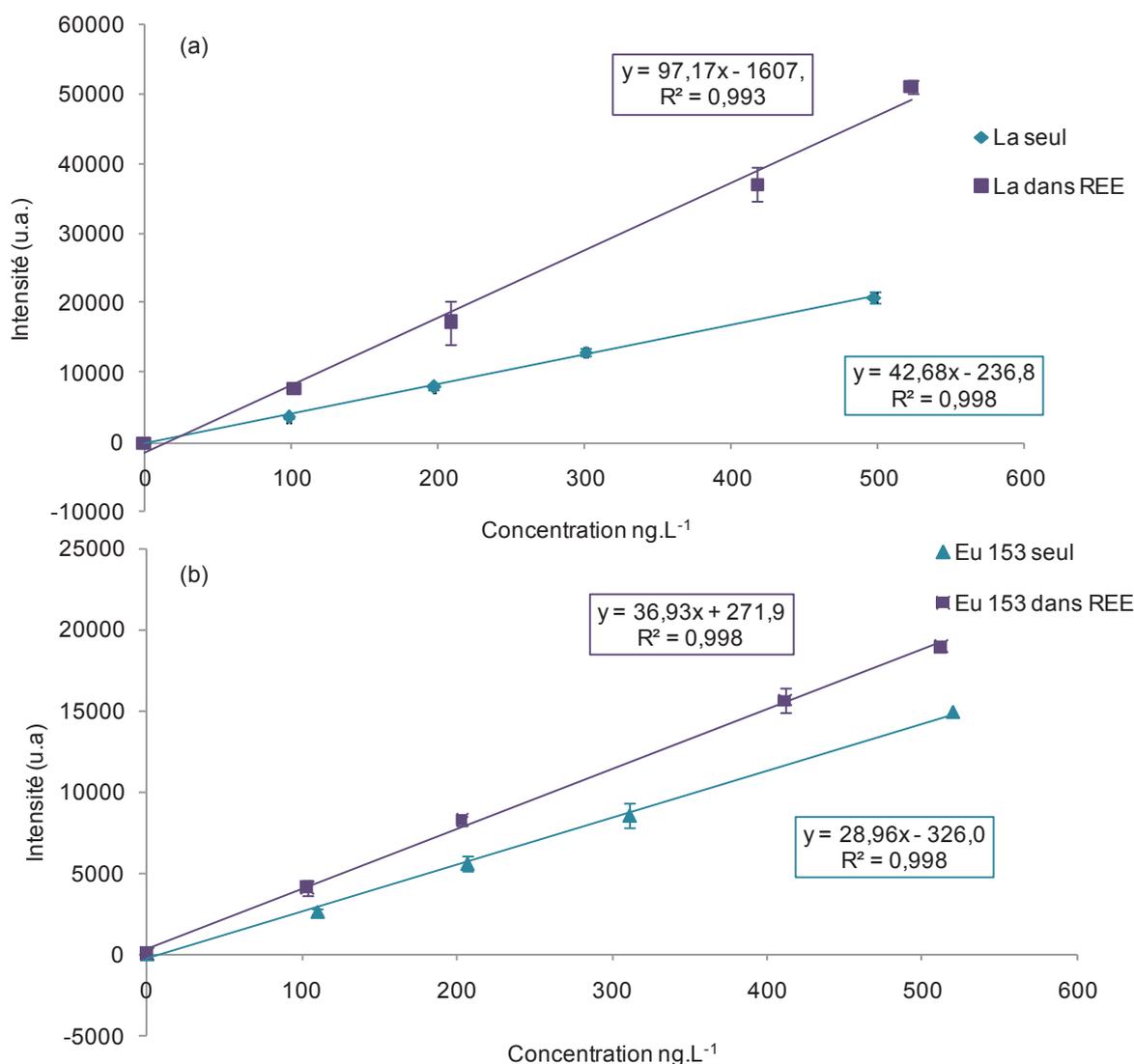


Figure 29. Etalonnage de La (a) et Eu (b) entre 0 et 500 ng.L⁻¹ (mono et multi-élémentaire). Conditions : 1250 W et débit de nébulisation 0,84 mL.min⁻¹, Mode Standard

Après comparaison des droites d'étalonnage obtenues pour les différentes matrices, une différence de sensibilité est observée impliquant un effet de matrice pour les solutions contenant plusieurs éléments de la famille des terres rares. Ce phénomène est le même pour le lanthane et l'euporium. Cette différence de sensibilité est plus importante pour le lanthane où il existe un facteur deux entre les deux étalonnages que pour l'euporium où le facteur est de 1,5. L'isotope du lanthane choisi est plus abondant que celui de l'euporium, ce qui peut expliquer cette différence. Pour savoir si ce changement de sensibilité dépend de la concentration totale en terres rares présente dans la solution, une comparaison des droites d'étalonnages a été réalisée en « ajouts dosés ». Quatre matrices ont été étudiées, une matrice composée seulement d'eau, et trois matrices contenant des terres rares à hauteur de 100 ng.L⁻¹, 1 µg.L⁻¹ et 10 µg.L⁻¹. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 30.

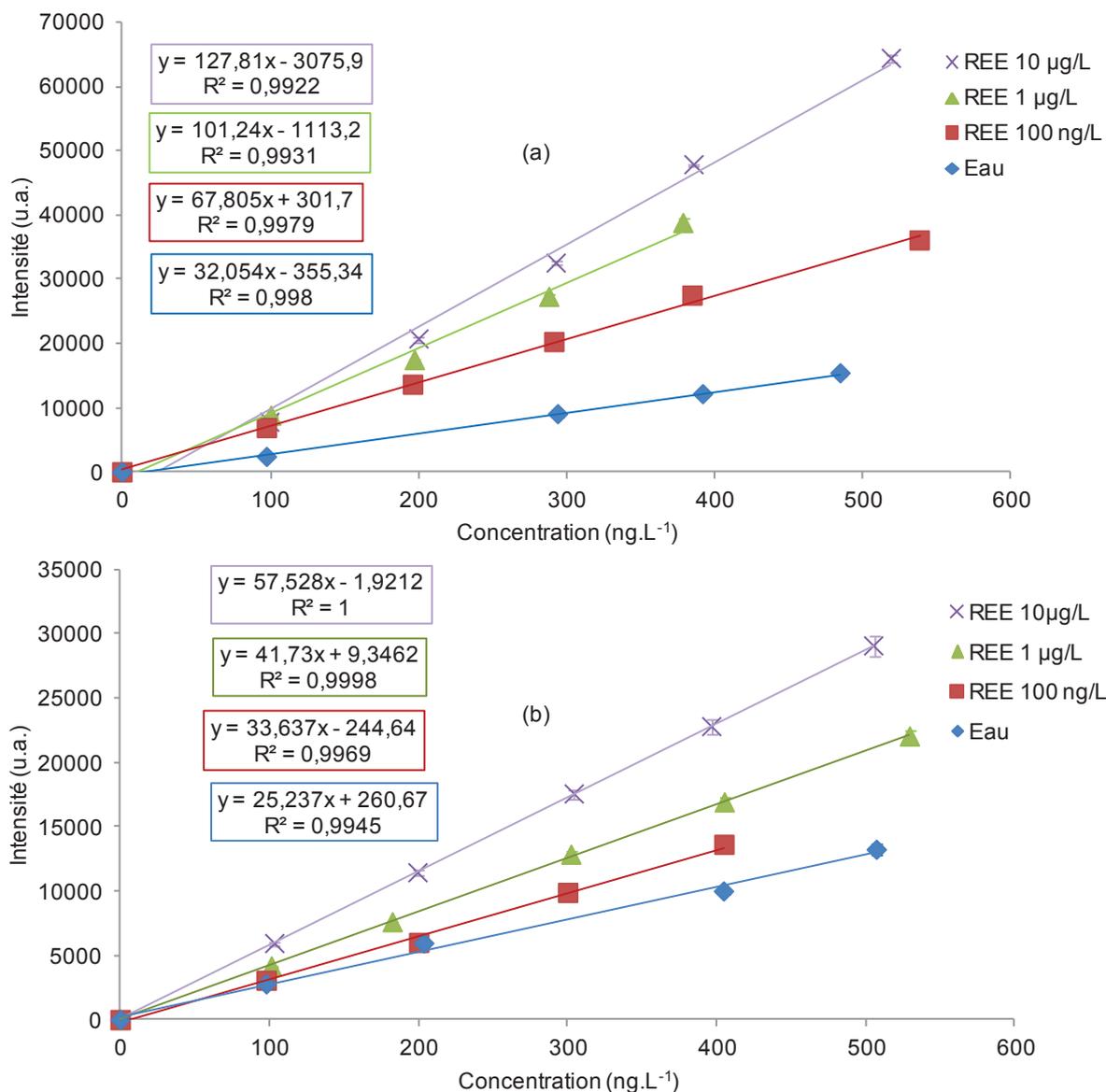


Figure 30. Etalonnage de La (a) et Eu (b) dans quatre matrices différentes (eau, terres rares 100 ng.L⁻¹, terres rares 1 µg.L⁻¹, terres rares 10 µg.L⁻¹). Mêmes conditions que pour la Figure 29.

Les droites d'étalonnage présentées dans la Figure 30 montrent bien que pour une même gamme de concentration d'un élément, suivant la concentration totale des terres rares présentes simultanément un changement de pente, c'est-à-dire de sensibilité de ce même élément est observé. Plus la matrice est concentrée en terres rares, plus la pente de la droite d'étalonnage augmente. Contrairement à l'observation en détection optique, les autres terres rares ont un effet exaltant sur la sensibilité. Pour le lanthane il existe un facteur de sensibilité allant de 2 à 4 et pour l'euporium ce facteur est compris entre 1,5 et 2. Les éléments de la famille des terres rares sont donc à l'origine d'un effet de matrice important et très visible en ICP-MS de part la sensibilité de cette technique. On peut conclure de ces deux expériences que l'ionisation de l'élément est favorisée en présence des autres terres rares, ce qui est directement détecté en ICP-MS. En vue de l'analyse quantitative des éléments terres rares en LIBS,

l'étude des effets de matrice dans des matrices multi-terres rares ou complexes semble donc indispensable.

2. Etude des plasmas de terres rares en LIBS

Après avoir réalisé cette étude préliminaire avec des techniques conventionnelles d'analyse élémentaire, certains phénomènes ont été mis en avant comme la difficulté d'obtenir des raies spectrales libres d'interférences et assez sensibles pour l'analyse quantitative en ICP-OES. De plus, les effets de matrice provoqués par le calcium seront à prendre en compte pour l'analyse des échantillons géologiques mais aussi ceux résultants de la présence de quantités importantes de terres rares dans le plasma, visible en ICP-MS.

2.1. Sélection des raies d'analyse

Comme il a été vu précédemment en ICP-OES, les spectres optiques des éléments de la famille des terres rares sont très complexes et présentent de nombreuses raies d'émission. De plus, le système LIBS utilisé lors de cette étude possède un pouvoir de résolution moyen ($\lambda/\Delta\lambda = 4500$), la sélection des raies sera, par conséquent, difficile. Dans un premier temps il est important de sélectionner pour chaque élément plusieurs raies libres d'interférences spectrales. Il est donc nécessaire d'effectuer un travail de sélection des raies en LIBS.

Comme précédemment, des pastilles ont été préparées à partir d'un mélange entre l'oxyde de terres rare et le carbonate de calcium (calcite) (5% m/m), une pour chaque élément. Le carbonate de calcium a été utilisé dans le but de pouvoir obtenir un échantillon proche en composition d'une matrice géologique riche en calcium. Les spectres LIBS obtenus permettent, par superposition, d'obtenir les raies « disponibles », c'est-à-dire sensibles et sans interférences. Un exemple de ce travail de sélection est représenté sur la Figure 31. Dans un premier temps, le nombre de tirs a été fixé à 20 puisqu'au-delà, le signal est dégradé car la pastille est cassante. Dans cette première approche, seule la sélection des raies nous intéresse.

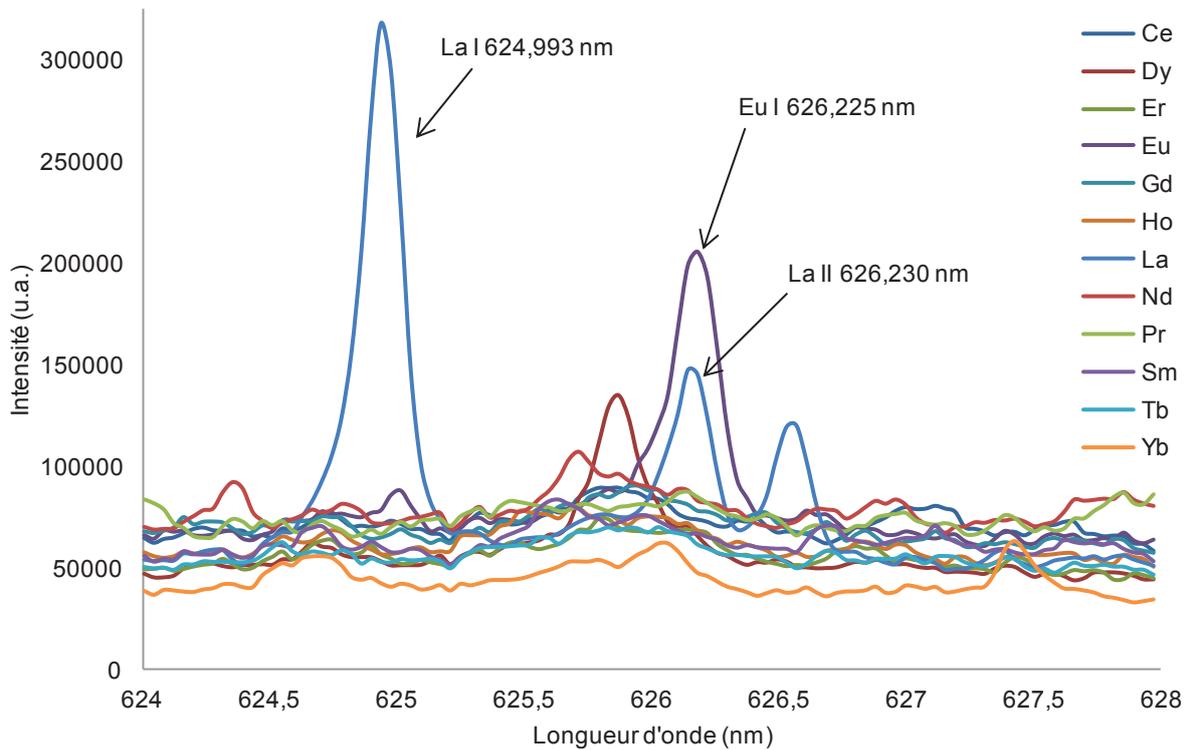


Figure 31. Superposition de 12 spectres LIBS. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, temps de délai 300 ns et temps d'intégration 1,5 μ s

La sélection des raies doit être réalisée en comparant les spectres sur plusieurs zones spectrales contenant les raies les plus sensibles des éléments [178]. Ce travail a été réalisé pour tous les éléments et a permis de sélectionner une ou plusieurs raies pour chacun d'entre eux. Les différentes raies sélectionnées sont présentées dans le Tableau 21.

Elément	Raies disponibles
Ce	II 413,323
Dy	II 353,131
Er	II 291,001, II 275,541, II 312,186 II 323,009
Eu	II 372,409, II 381,944
Ho	II 381,205, II 339,839, II 347,341, II 348,451, II 289,504
La	II 338,051, II 333,704, II 394,888, II 324,459, II 398,808, II 399,508, II 412,357, II 423,827, II 433,335, II 465,533, I 514,506, I 521,141, I 550,079, I 624,859, II 728,182
Sm	II 360,907
Tb	II 356,199, II 357,875, II 350,928, II 332,417
Yb	II 289,111, II 286,611, II 297,021, II 328,919, I 555,52
Gd	II 336,18, II 346,373, II 348,098, II 376,838, II 306,823 II 349,146 II 350,466
Pr	II 410,026, II 417,907, II 440,832, II 511,033
Nd	I 495,405, II 378,416, II 415,572

Tableau 21. Raies spectrales disponibles pour l'analyse des terres rares

Il existe des différences dans le nombre de raies disponibles suivant les éléments mais il en existe au moins une pour chacun d'entre eux. Les données spectroscopiques de ces raies sont présentées en Annexe 1. Ce résultat est également fortement lié, ici, à la matrice de travail, le calcium. En comparant ces résultats à ceux obtenus par Abedin et al. [123] qui ont travaillé en LIBS sur les terres rares (Ce, La, Nd, Pr, Yb, Gd, Dy, Er, Sm et Eu) dans des échantillons de monazite, il apparaît que les raies sélectionnées ne sont pas les mêmes car la monazite est un minerai de phosphate contenant des terres rares ainsi que du fer ou du titane en mineurs.

La sélection des raies en spectrométrie LIBS peut parfois être grandement simplifiée grâce aux outils chimiométriques. Ainsi, plusieurs auteurs [86, 179] ont pu séparer un ensemble de roches suivant leur composition majoritaire (silice, calcite...) en utilisant une analyse en composante principale (ACP) sur le spectre complet de l'échantillon. Pour illustrer la difficulté à trouver des raies « disponibles » pour l'analyse et valider les raies sélectionnées, un travail a été réalisé en ACP. Cette méthode a été utilisée pour classer les éléments terres rares. Une matrice d'intensités (observations) en fonction des longueurs d'onde (variables) a donc été construite. Dans un premier temps, les spectres entiers de chaque terre rare ont été injectés pour construire une ACP. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 32.

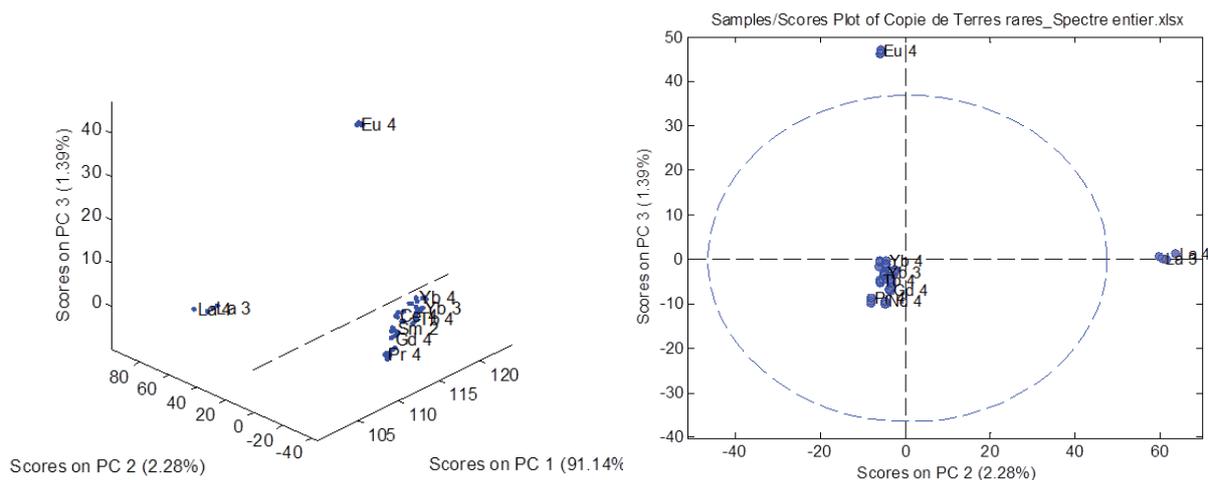


Figure 32. ACP réalisée sur les spectres entiers des éléments terres rares

Sur l'ACP obtenu les pastilles composées de calcite et d'une terre rare ne sont pas séparées. Si on observe les résultats en fonction de PC2 (2,28 %) et PC3 (1,39 %) toutes les pastilles sont regroupées dans la même zone et seuls le lanthane et l'euporium semblent se distinguer. Le spectre complet est donc trop similaire pour autoriser une séparation. Des zones de spectres contenant les raies d'intérêt ont alors été sélectionnées. Ces zones excluent les raies de la matrice, zones qui sont communes à toutes les pastilles. En choisissant ces zones plus restreintes l'ACP ne permet pas non plus la séparation des différents éléments étudiés, ce qui montre la forte complexité/similitude des spectres et les nombreuses interférences spectrales existantes. Pour obtenir la séparation des éléments terres rares, seules les intensités correspondant aux raies « disponibles » déterminées précédemment sont utilisables. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 33.

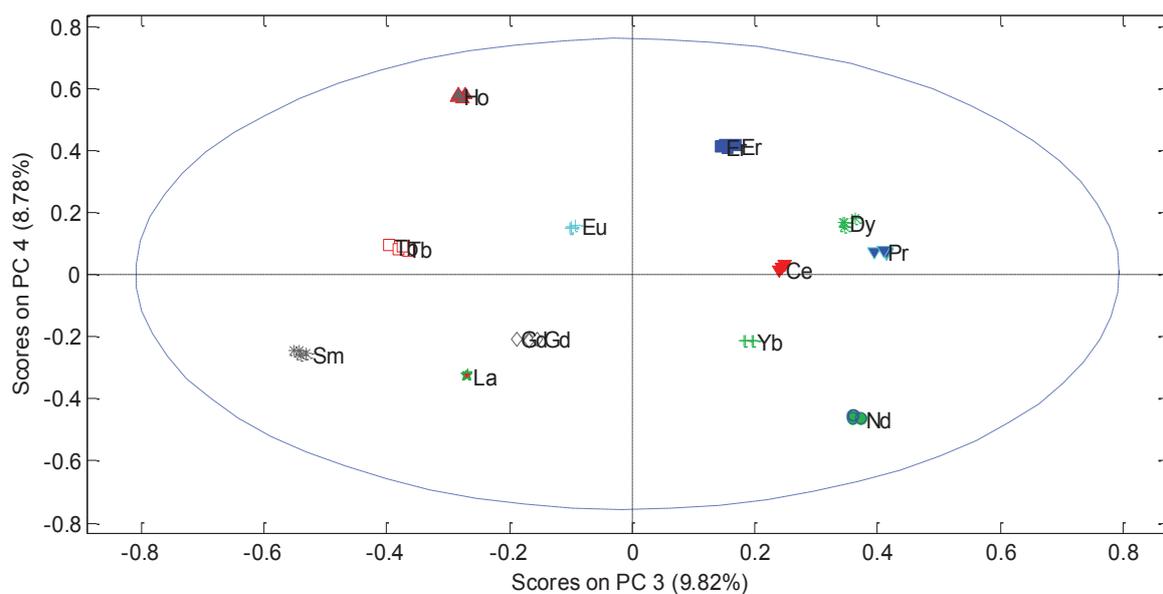


Figure 33. ACP réalisée sur les intensités des raies des éléments terres rares. Les résultats sont observés en fonction de PC3 (8,78%) et PC4 (9,82%).

Les pastilles calcite + une terre rare sont bien séparées sur cette représentation en ACP suivant les composantes principales PC3 et PC4. Ces composantes possèdent un faible pourcentage d'explication mais elles représentent les critères permettant de séparer les différents spectres des terres rares. Ce tracé montre également que la sélection de raie conduit bien à un signal négligeable des autres éléments lorsqu'une terre rare est visée. Le choix des raies est donc validé par cette analyse qui a aussi permis de mettre en avant la complexité des spectres optiques obtenus pour des terres rares puisque seul l'ACP réalisé sur les raies choisies permet la séparation des différents éléments.

2.2. Optimisation des paramètres de travail

Une fois les différentes raies sélectionnées, les paramètres de travail du système LIBS employé doivent être optimisés afin d'obtenir les meilleures performances possible pour l'analyse des terres rares en terme de sensibilité et de répétabilité de la mesure. Les différents paramètres étudiés seront l'énergie du laser, les paramètres temporels tels que le temps de délai et le temps d'intégration du signal et l'atmosphère de travail. Comme indiqué à travers les études ICP, l'influence du nombre d'éléments terres rares présents dans la matrice s'est aussi révélé être un paramètre important et sera donc étudié.

2.2.1. Energie du laser

La fluence ou densité d'énergie à la surface de l'échantillon est un paramètre essentiel de la mesure LIBS. Ce paramètre est contrôlé sur notre système par l'énergie du laser. Dans le cadre de cette étude, des mesures ont été effectuées pour des énergies allant de 6 à 30 mJ, ce qui correspond à une fluence allant de 50 à 270 J.cm⁻² sur l'échantillon contenant du lanthane à 5 % (m/m). Plusieurs raies de lanthane ont été suivies et il a été remarqué que leur intensité augmentait avec la fluence du laser, d'un facteur allant de 2 à 4 suivant la raie observée. Le fond spectral augmente aussi avec l'énergie du laser, ce qui conduit à des rapports signal sur bruit (SNR) plus faibles selon les raies. Ces résultats sont présentés sur la Figure 34.

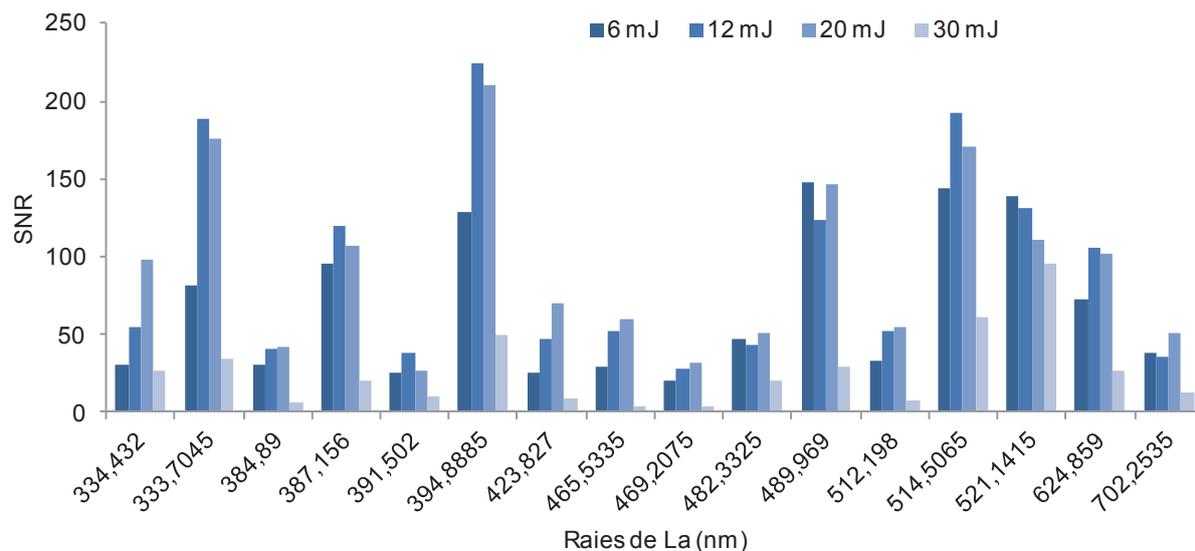


Figure 34. SNR des raies de lanthane pour différentes énergies laser (6, 12, 20 et 30 mJ). Conditions : laser 532 nm, temps de délai 700 ns et temps d'intégration 2 μ s

D'après la Figure 34, on observe pour plusieurs raies telles que La II 338,052 nm, La II 398,808 nm, La II 412,357 nm et La II 433,827 nm une amélioration du SNR pour des énergies laser de 20 et 30 mJ. Cependant pour d'autres raies comme La I 514,507 nm, La I 521,141 nm et La I 624,859 nm cette différence est moins marquée. Une énergie de 12 mJ semble aussi convenir.

Cette étude a aussi été réalisée sur un autre élément, le gadolinium, et les résultats sont très similaires. L'existence des problèmes de répétabilité dus au creusement des pastilles pour les plus fortes énergies est aussi à prendre en compte et une énergie laser de 12 mJ semble donc offrir le meilleur compromis.

2.2.2. Paramètres temporels

Le plasma LIBS étant un plasma transitoire, il est nécessaire de déterminer le temps de délai avant intégration et le temps de mesure. Pour cela, une étude a été réalisée sur le lanthane et une surface de réponse a été tracée pour plusieurs raies. Une surface de réponse représente, en trois dimensions, les différents SNR obtenus en fonction du temps de délai et de la porte de mesure. La Figure 35 est le résultat obtenu pour La II 333,704 nm. Les temps de délai testés s'étendent de 100 ns à 1500 ns et les portes de mesures de 1 μ s à 10 μ s.

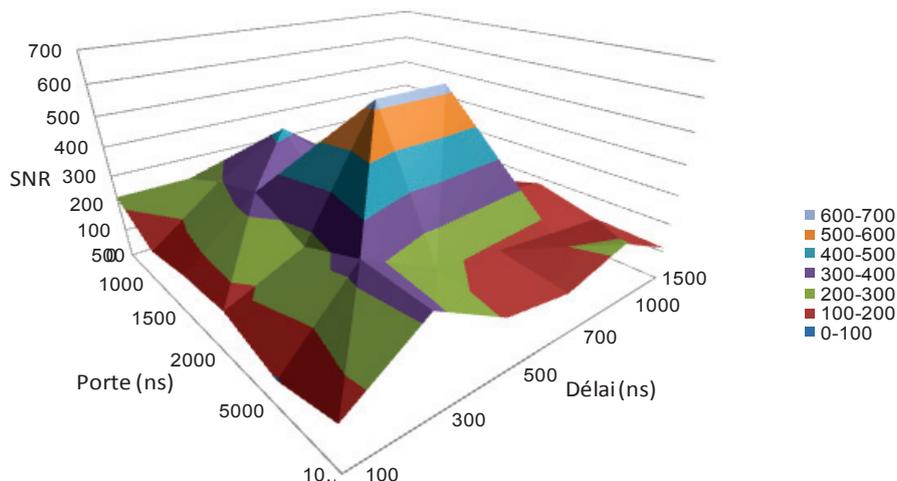


Figure 35. Evolution du rapport signal sur bruit en fonction du temps de délai et du temps d'intégration pour La II 333,704 nm. Mêmes conditions que pour la Figure 34.

Pour la raie La II 333,704 nm, le maximum obtenu se situe pour un temps de délai de 700 ns et pour une porte de mesure de 2 μ s. Les éléments de la famille des lanthanides sont détectés principalement grâce à des raies ioniques d'énergies proches, et leurs propriétés sont très similaires (Tableau 22 et Annexe 1). Ces conditions devraient donc satisfaire la majorité des éléments étudiés. Toutes les pastilles mono-élémentaires ont été analysées dans ces conditions et les résultats en termes de SNR, RSD et limites de détection sont indiqués ci-après dans le Tableau 22.

Les conditions temporelles optimisées pour le lanthane apportent des résultats tout à fait acceptables en termes de SNR et de répétabilité pour tous les éléments étudiés. Les limites de détection calculées ici sont estimées à partir du critère 3σ , supposant une linéarité de l'étalonnage. Elles sont calculées à partir de pastilles de concentration élevées (5% m/m), elles sont donc certainement « majorées » par rapport à la réalité. D'autres paramètres restent encore à étudier pour améliorer la sensibilité de la mesure LIBS.

Le détecteur du système LIBS utilisé étant une caméra CCD intensifiée, il est possible de faire varier le gain du détecteur. Lorsque le gain augmente, l'intensité des raies augmente mais le fond et donc le bruit augmentent aussi. Après avoir étudié le SNR en fonction du gain, celui-ci a été fixé à 150.

Elément	Raie (nm)	SNR	RSD	LDD	Elément	Raie (nm)	SNR	RSD	LDD
Ce	413,323	23	6	0,63	Sm	360,907	75	5	0,19
Dy	353,131	57	6	0,27		356,199	46	8	0,36
Er	291,001	46	7	0,31	Tb	357,875	45	9	0,37
	275,541	37	5	0,39		350,928	60	9	0,28
Ho	381,205	107	7	0,19		332,417	62	5	0,26
	339,839	132	6	0,15		289,111	58	13	0,25
	347,341	106	8	0,19		286,611	59	13	0,25
	348,451	101	3	0,20	Yb	297,021	101	7	0,15
	289,504	10	18	1,98		328,919	503	5	0,03
		338,051	144	8	0,10		555,52	138	2
	333,704	244	5	0,06		336,18	86	8	0,2
La	394,888	138	4	0,10	Gd	346,373	81	9	0,21
	324,459	47	8	0,31		348,098	129	8	0,13
	398,808	222	5	0,06		376,838	67	7	0,25
	399,508	144	6	0,10			410,026	101	8
	412,357	432	5	0,03	Pr	417,907	65	6	0,22
	423,827	119	5	0,12		440,832	46	8	0,31
	433,335	228	5	0,06		511,033	68	10	0,21
	465,533	65	5	0,22		495,405	17	5	0,83
	514,506	225	5	0,06	Nd	378,416	30	4	0,48
	521,141	255	3	0,06		415,572	36	4	0,4
550,079	107	6	0,13		372,409	119	7	0,14	
624,859	117	3	0,12	Eu	381,944	188	14	0,09	
728,182	65	3	0,22						

Tableau 22. SNR, RSD et limites de détection obtenues (% m/m) dans les conditions optimisées pour les différents éléments terres rares. Le SNR est mesuré sur des pastilles de calcite contenant une terre rare à 5%

2.2.3. Effet du nombre d'éléments sur le fond spectral

Les paramètres temporels ainsi que l'énergie laser étant optimisés, une pastille contenant les douze éléments terres rares étudiés a été préparée afin de réaliser une analyse multi-élémentaire. Chaque élément est présent à environ 5 % dans la pastille, ce qui amène à une concentration totale en terres rares de près de 60%. Le reste est composé de carbonate de calcium.

Élément	Oxyde	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	% m/m
Yb	Yb ₂ O ₃	394,08	4,3
Gd	Gd ₂ O ₃	362,5	4,8
Ce	CeO ₂	172,116	4,5
La	La ₂ O ₃	325,82	3,8
Nd	Nd ₂ O ₃	336,484	4,0
Pr	Pr ₆ O ₁₁	1021,442	4,3
Eu	Eu ₂ O ₃	351,928	4,4
Ho	Ho ₂ O ₃	377,86	4,5
Er	Er ₂ O ₃	382,518	4,0
Dy	Dy ₂ O ₃	373	4,5
Sm	Sm ₂ O ₃	348,72	4,5
Tb	Tb ₄ O ₇	747,7	4,8
<i>C</i> _{totale}			52,5

Tableau 23. Composition élémentaire de la pastille contenant les 12 éléments terres rares étudiés. Les pastilles sont le résultat d'un mélange entre les oxydes de terres rares et du CaCO₃.

Cet échantillon est analysé dans les conditions optimisées précédemment, c'est-à-dire une énergie laser de 12 mJ, un temps de délai de 700 ns et une porte de mesure de 2 µs et un gain de 150. Le spectre obtenu pour le mélange est très complexe et est présenté sur la Figure 36.

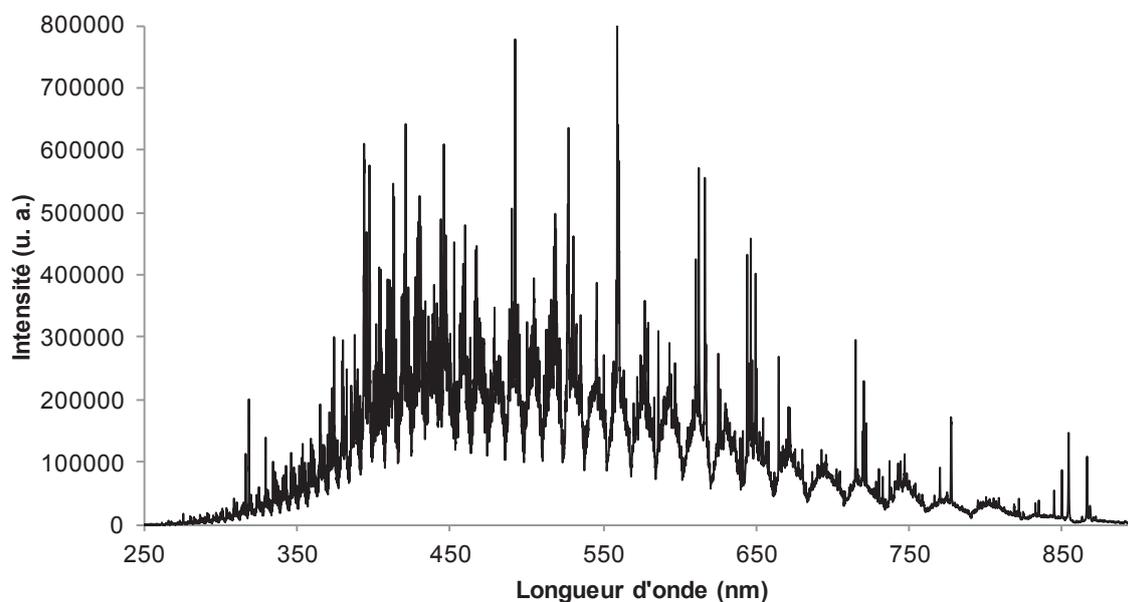


Figure 36. Spectre obtenu pour une pastille de CaCO₃ contenant 12 éléments terres rares

Le spectre d'émission de la pastille composée des douze éléments d'intérêt est très riche en raies et le fond spectral y est très intense. Le nombre d'éléments a donc une incidence sur l'intensité du fond. Il

apparaît que le terme limitant dans l'obtention d'une limite de détection basse est, ici, l'intensité très élevée du fond spectral au voisinage des raies.

Pour étudier un peu plus ce phénomène, deux pastilles contenant six éléments ont été préparées, la première contenant Gd, Ce, Eu, Er, Dy et Sm et la deuxième Yb, La, Nd, Pr, Ho et Tb. Comme précédemment, tous les éléments sont présents à une concentration de 5 % (m/m) chacun. Les fonds spectraux obtenus pour les différentes pastilles analysées ont été comparés et représentés sur la Figure 37.

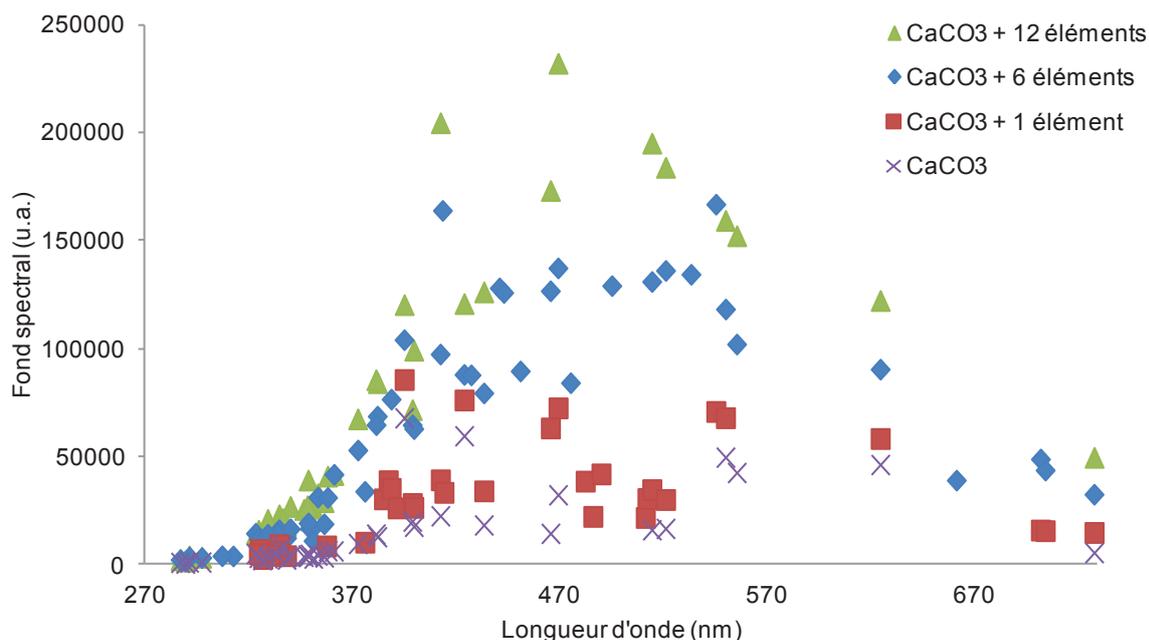


Figure 37. Evolution du fond spectral en fonction du nombre d'éléments (1 élément : La ; 6 éléments : Yb, La, Nd, Pr, Ho et Tb ; 12 éléments : Yb, La, Nd, Pr, Ho, Tb, Gd, Ce, Eu, Er, Dy et Sm). Mêmes conditions que pour la Figure 34.

Comme le montre la Figure 37, le nombre d'éléments présents dans la pastille est un paramètre qui a un effet considérable sur le fond spectral. Plus le nombre d'éléments est grand, plus le fond augmente et il existe une région « critique » entre 320 et 400 nm. La concentration totale en terres rares varie également dans ce cas. Cette zone est critique car la majorité des raies émises par les terres rares sont dans cette zone du spectre. Le même comportement est observé si la concentration d'un même élément augmente. Cette expérience a été réalisée avec des pastilles contenant du lanthane à 2,5, 5 et 30 % (m/m) et les résultats sont présentés sur la Figure 38.

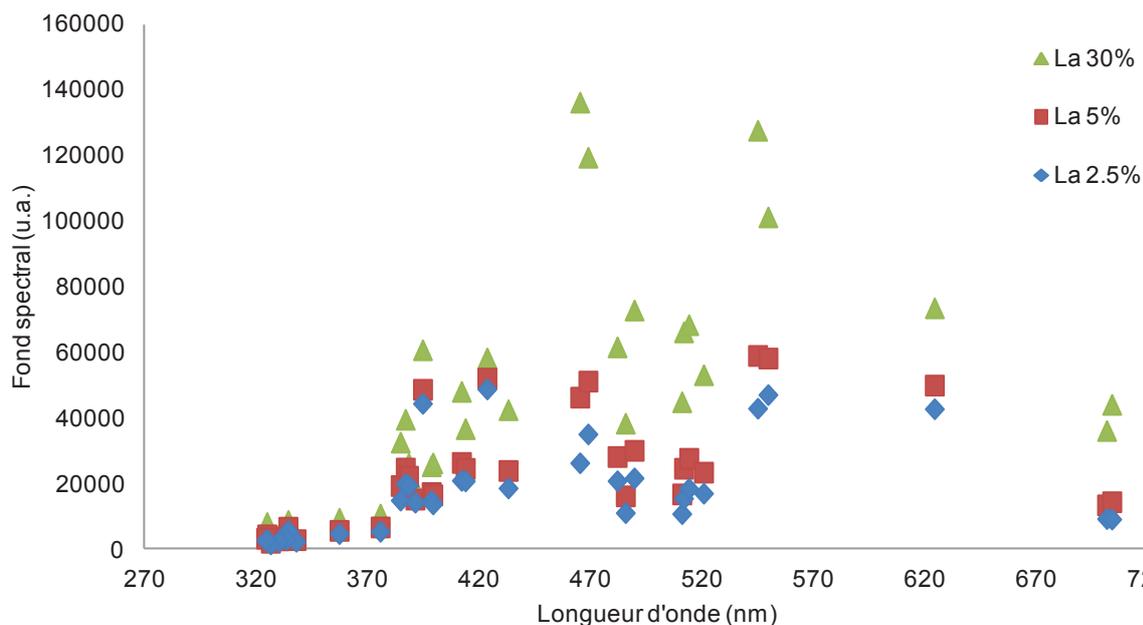


Figure 38. Evolution du fond spectral en fonction de la concentration en lanthane (2,5 %, 5 % et 30 % m/m). Mêmes conditions que pour la Figure 34.

Le fond spectral augmente significativement avec la quantité de lanthane mais en comparaison avec son intensité pour une pastille contenant six éléments terres rares différents, où la concentration de chaque élément est de 5 %, le fond spectral est moins important pour la pastille dont la concentration en lanthane est de 30 %. En effet, pour le premier cas l'intensité du fond augmente jusqu'à 250 000 et jusqu'à 140 000 pour le deuxième cas. La quantité de terres rares présentes dans l'échantillon a donc une influence sur le fond spectral mais la nature des éléments aussi.

Le fond intense dans les échantillons multi-élémentaires pose un réel problème pour l'analyse puisque ce fond et surtout son bruit nuisent à l'obtention d'une limite de détection basse. Pour illustrer ce phénomène, le rapport signal sur bruit obtenu pour plusieurs éléments est représenté sur la Figure 39 pour des matrices mono et multi-élémentaires.

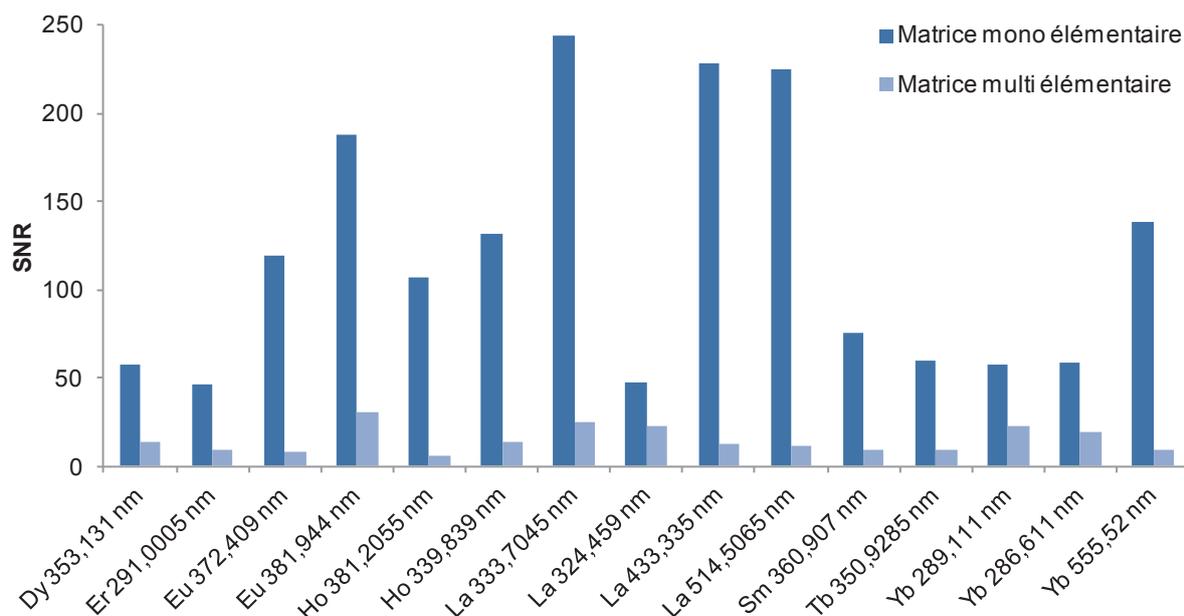


Figure 39. Comparaison des SNR obtenus sur plusieurs éléments entre les pastilles mono-élémentaires et la pastille multi-élémentaire. Mêmes conditions que pour la Figure 34.

Les SNR sont beaucoup plus faibles dans la matrice multi-élémentaire. Des solutions doivent donc être envisagées pour essayer de diminuer le fond spectral. Cependant la comparaison du signal net des mêmes éléments pour des pastilles mono et multi-élémentaires montre que la contribution du fond est importante à maîtriser, un effet sur l'intensité est également remarqué (Figure 40).

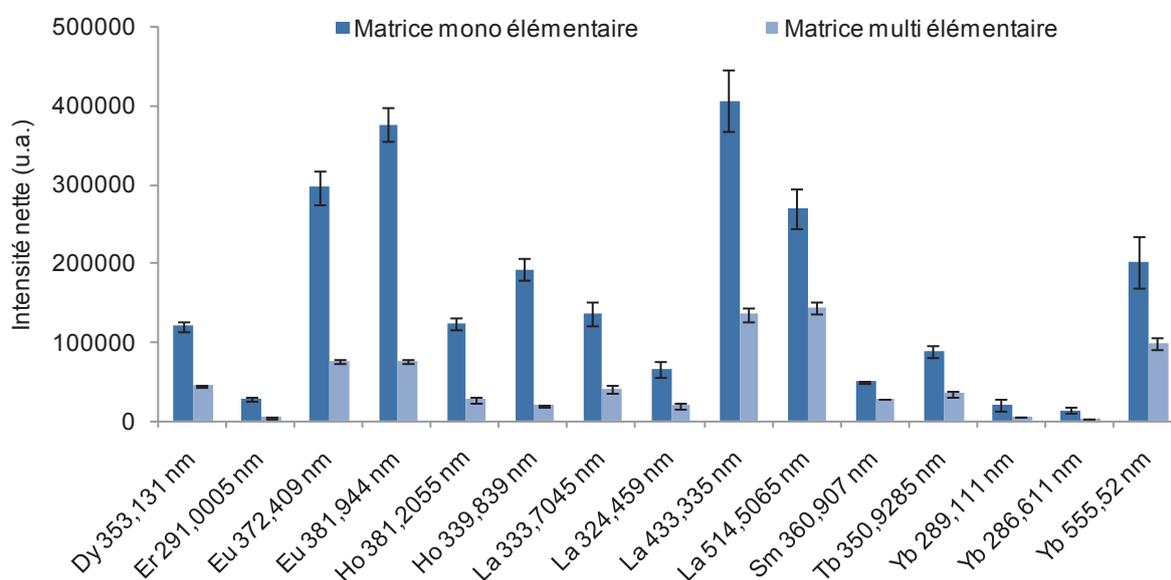


Figure 40. Comparaison des intensités nettes obtenues sur plusieurs éléments entre les pastilles mono-élémentaires et la pastille multi-élémentaire. Mêmes conditions que pour la Figure 34.

Le signal net obtenu dans la matrice multi-élémentaire contenant les douze éléments terres rares est plus faible. La perte d'intensité s'étend d'un facteur 2 pour La I 514,506 nm à un facteur 10 pour Ho II 339,839 nm.

Dans un premier temps, l'utilisation d'une atmosphère contrôlée avec un gaz comme de l'hélium a ainsi été envisagée afin de diminuer le fond.

2.2.4. Utilisation d'une atmosphère contrôlée

La composition de l'atmosphère dans laquelle est formé le plasma est un paramètre à prendre en compte et les résultats peuvent être améliorés en utilisant un gaz comme de l'hélium ou de l'argon par exemple (cf. Chapitre 1). Pour travailler sous atmosphère contrôlée, une cellule d'ablation développée au laboratoire a été utilisée (cf. Chapitre 2). Les analyses ont été réalisées sur les deux types d'échantillons, mono-élémentaire (La) et multi-élémentaire avec trois atmosphères différentes : l'air, l'argon et l'hélium. Les résultats obtenus, en termes de SNR, sont présentés sur la Figure 41.

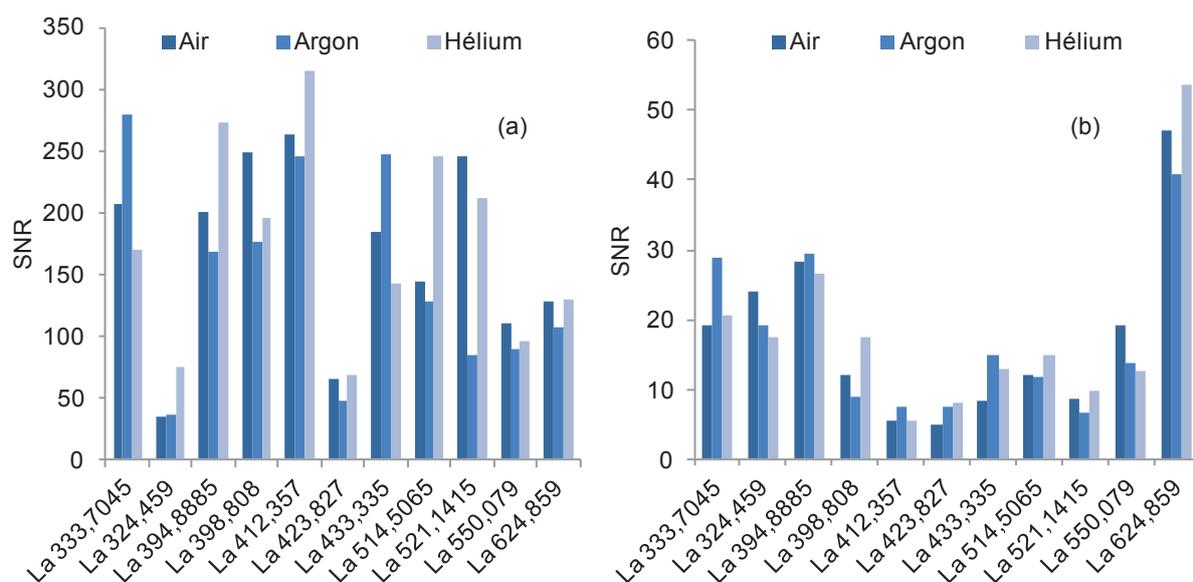


Figure 41. SNR des raies de lanthane sous air, argon et hélium pour une pastille mono-élémentaire (a) et multi-élémentaire (b). Mêmes conditions que pour la Figure 34.

D'après les deux graphes aucune différence significative n'est observée sur les SNR obtenus pour les trois atmosphères étudiées. Sous atmosphère d'hélium, le fond diminue considérablement, son bruit également mais l'intensité des raies décroît autant, ce qui amène à des SNR équivalents avec ceux obtenus dans l'air. Avec l'argon, l'intensité des raies est plus grande mais le bruit de fond est lui aussi plus important, ce qui conduit au même résultat que précédemment, c'est-à-dire des SNR équivalents. Les résultats sont les mêmes dans les deux échantillons étudiés.

Comme cela a été décrit dans la partie 4.3.4 le fond subit une augmentation brutale autour de 350 nm, une étude plus approfondie a donc été menée dans la zone spectrale allant de 270 à 400 nm. Cette zone a été étudiée sur quatre échantillons différents : la pastille contenant seulement le lanthane, la pastille multi-élémentaire composée des douze éléments d'intérêt et les deux pastilles contenant six éléments. L'intensité nette des différents éléments est observée en fonction de l'énergie somme, c'est-à-dire la somme des énergies d'ionisation et d'excitation, puisque les raies étudiées sont en majorité des raies II. Un exemple de ce type de représentation est présenté sur la Figure 42, les résultats sont ceux obtenus pour la pastille contenant six éléments (Gd, Ce, Eu, Er, Dy et Sm) dans les trois atmosphères de travail.

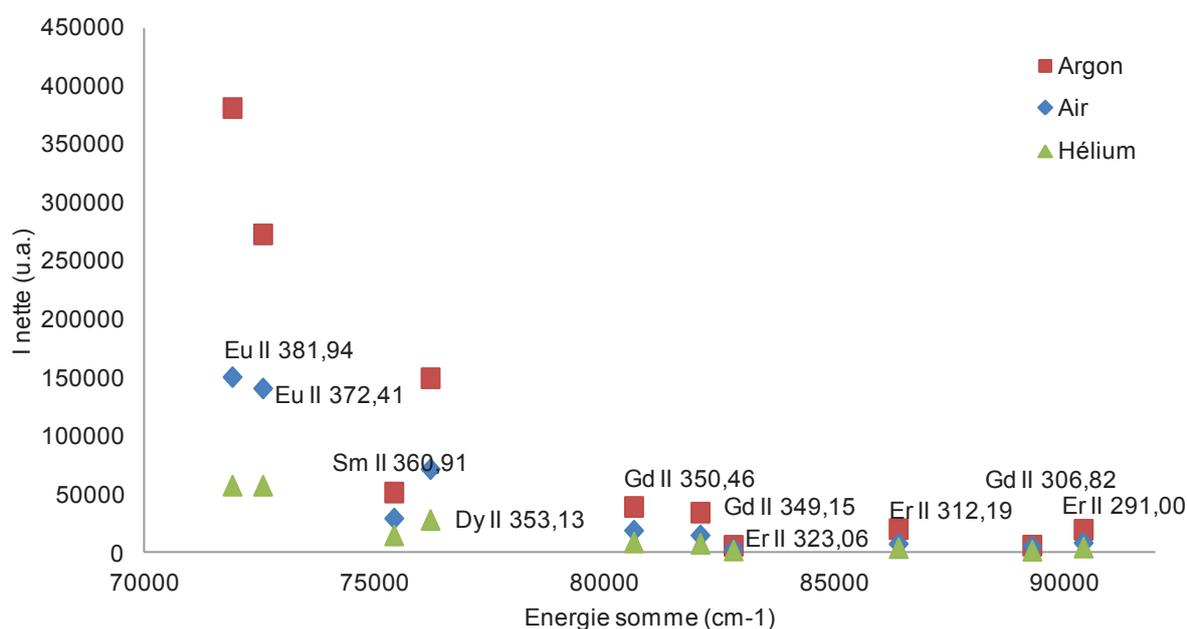


Figure 42. Intensité nette en fonction de l'énergie (énergie d'ionisation + énergie d'excitation) pour trois atmosphères différentes (air, argon, hélium) pour un échantillon contenant Gd, Ce, Eu, Er, Dy et Sm. Mêmes conditions que pour la Figure 34.

Les points, reliés, semblent suivre une tendance exponentielle pour une atmosphère donnée. Le même comportement est observé pour les trois atmosphères testées. Une linéarisation de la courbe précédente est obtenue en traçant $\ln(I) = f(E)$ et est représentée sur la Figure 43.

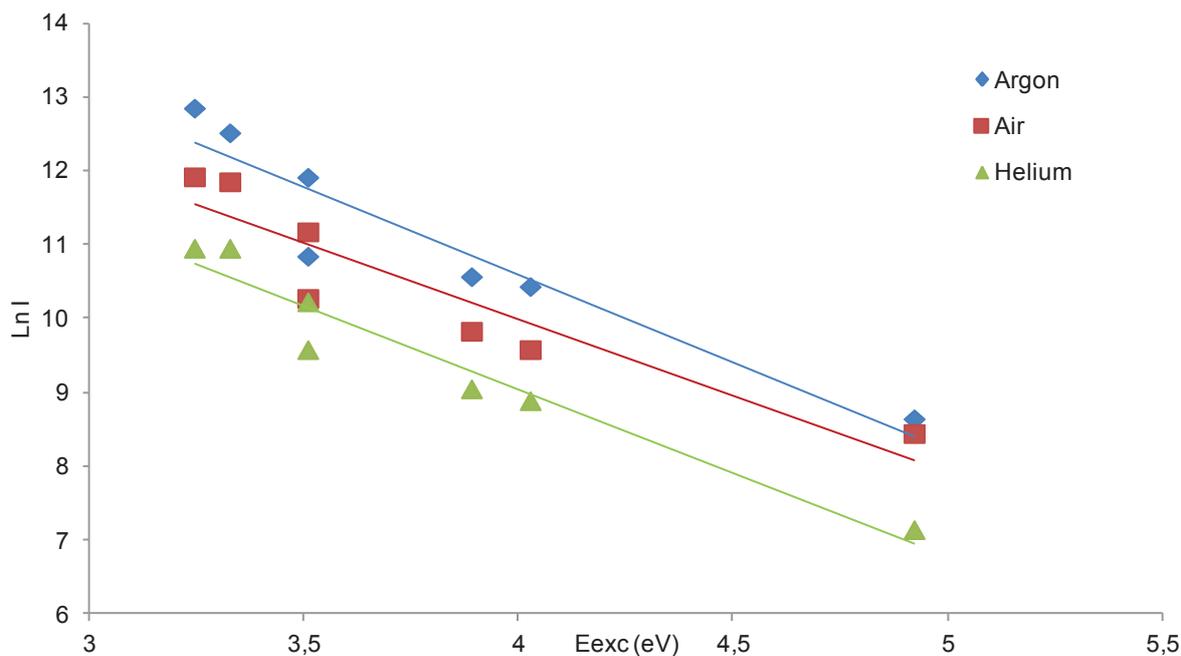


Figure 43. Logarithme népérien de l'intensité nette en fonction de l'énergie d'excitation dans trois atmosphères différentes (air, argon, hélium) pour un échantillon contenant Gd, Ce, Eu, Er, Dy et Sm. Mêmes conditions que pour la Figure 34.

Pour les trois gaz testés, les pentes obtenues sont parallèles, à l'incertitude de la pente près. D'après l'équation de Boltzmann, le logarithme népérien de l'intensité d'une raie est relié à son énergie d'excitation par différents paramètres dont la température. Si les pentes obtenues pour le tracé de Boltzmann sont équivalentes on peut donc en déduire que la température d'excitation du plasma est équivalente dans les trois atmosphères étudiées dans ces conditions.

Dans ce cas-là, l'argon ou l'hélium ne permettent pas d'améliorer les résultats obtenus, et ce même après une optimisation temporelle non présentée ici. En conséquence, les mesures LIBS seront donc réalisées dans l'air pour la suite de l'étude.

2.3. Effet de différentes matrices

Les terres rares seront recherchées dans des matrices géologiques différentes. Dans cette partie, nous avons cherché à évaluer si une optimisation réalisée dans une matrice pouvait se transposer à une autre. Les terres rares peuvent être analysées par LIBS soit dans la roche, soit à partir d'une poudre compactée, soit encore à partir d'un mélange de poudre avec un liant, dans l'éventualité où la poudre à analyser ne possède pas de propriétés suffisantes de cohésion. Plusieurs matrices ont été utilisées : le carbonate de calcium, la kaolinite et la cellulose (leurs propriétés sont décrites dans le Chapitre 2).

2.3.1. Carbonate de calcium

La linéarité de la réponse LIBS a été évaluée à partir de la préparation de standards synthétiques issus du mélange CaCO₃ / oxyde de terre rare. Deux séries de pastilles pour l'étalonnage ont été réalisées, des étalons ne contenant que du lanthane et d'autres avec les douze éléments cibles. La concentration de ces étalons s'étend de 0,9 % à 4,7 % (m/m) pour l'étalonnage mono-élémentaire et de 1,7 % à 3,8 % pour le multi-élémentaire, en ce qui concerne le lanthane. Dans les échantillons multi-élémentaires la concentration des autres éléments varie elle aussi d'un étalon à l'autre.

Longueur d'onde	532 nm
Fluence	100 J.cm ⁻²
Temps de délai	700 ns
Temps d'intégration	2 μs
Gain	150
Nombre de tirs	20
Nombre de spectres par mesure	4
Nombre de répétitions	10

Tableau 24. Conditions de mesure utilisées pour l'analyse quantitative

Les étalonnages ont été réalisés dans les conditions optimisées (Tableau 24). Les résultats des deux types d'étalonnage sont présentés dans le Tableau 25. Six raies de lanthane sont étudiées : La II 324,459 nm, La II 333,704 nm, La II 412,327 nm, La I 514,5065 nm, La I 550,079 nm et La I 624,859 nm.

Raies (nm)	I/II	Modèle	Pente (b_1)	Erreur (s_{b1})	R^2
Mono-élémentaire					
324,459	II	linéaire	11 579	601	0,9920
333,7045	II	linéaire	19 971	2 373	0,9594
412,357	II	linéaire	81 316	8 478	0,9684
514,5065	I	linéaire	48 117	2 709	0,9906
550,079	I	linéaire	39 155	2 638	0,9866
624,859	I	linéaire	44 934	2 997	0,9868
Multi-élémentaire					
324,459	II	linéaire	1 665	817	0,6753
333,7045	II	linéaire	-	-	-
412,357	II	linéaire	-	-	-
514,5065	I	linéaire	10 734	3 953	0,7866
550,079	I	linéaire	9 767	3 258	0,8170
624,859	I	linéaire	14 613	4 242	0,8557

Tableau 25. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles mono et multi-élémentaires

Pour l'étalonnage mono-élémentaire la linéarité est satisfaisante pour la plupart des raies. Une diminution de la linéarité est cependant observée pour les raies à 333,704 nm et 412,357 nm, ce qui peut être expliqué par un phénomène d'auto-absorption ou de fond très intense dans cette zone spectrale. Au contraire, l'étalonnage réalisé avec des pastilles multi-élémentaires est peu linéaire. Pour certaines raies de lanthane on observe même une absence d'évolution du signal net en fonction de la concentration. De plus, la sensibilité est environ 4 à 10 fois moins importante pour une même raie suivant que la pastille contienne une ou douze terres rares dans la calcite.

Le pourcentage molaire que représente les concentrations préparées, en mole de La par mole de matrice CaCO_3 pour l'étalonnage mono-élémentaire va de 0,07 à 0,04 alors que dans l'étalonnage multi-élémentaire, ce ratio va de 0,2 à 1,5. Ainsi, la matrice change complètement entre les deux étalonnages. En effet, si on parle en concentrations massiques totales de terres rares, elles s'étendent de 22 à 62 % (m/m), ce qui peut expliquer le manque de linéarité. Le fond a donc été étudié et son intensité a été tracé en fonction de la concentration totale en terres rares, les résultats sont présentés dans la Figure 44.

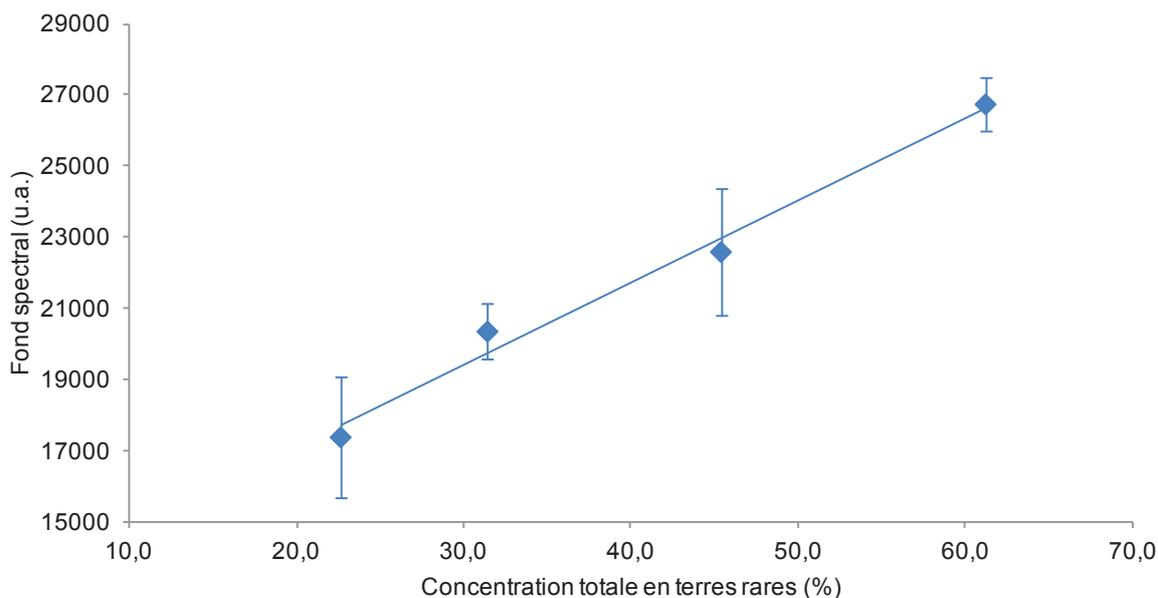


Figure 44. Intensité du fond spectral en fonction de la concentration totale en terres rares présente dans les étalons multi-élémentaires

D'après le graphe présenté sur la Figure 44, il existe une relation linéaire entre le fond spectral et la concentration en terres rares de l'échantillon. Les différences de pentes obtenues entre les deux types d'étalonnage démontrent que la présence d'une grande quantité de terres rares est responsable d'un important effet de matrice. Ce comportement est à rapprocher des observations effectuées en ICP-OES (partie 1.1 de ce chapitre) ainsi qu'aux travaux de Chan et al. [126, 180] là aussi en ICP-OES où les auteurs mettent en avant le fait que les terres rares ont un potentiel de seconde ionisation faible comme les éléments du groupe II et en particulier le calcium. En effet, en présence d'éléments facilement ionisable les mécanismes d'excitation et d'ionisation dans le plasma sont modifiés.

Comme indiqué dans le Chapitre 1, une variation de la matrice ou des conditions de plasma (température et densité électronique) provoquée par les différentes matrices peut être suivi par un signal qui pourra ensuite servir à la normalisation. Ainsi, différentes techniques de normalisation du signal ont été envisagées pour compenser ces effets de matrice : la normalisation par le fond, par le spectre total ou par des raies de la matrice comme celles du calcium ou de l'oxygène. La normalisation par le fond ou le spectre total n'améliore pas les résultats, aussi les résultats ne seront pas présentés ci-après. Les coefficients de détermination obtenus lors de la régression linéaire sont présentés pour l'étalonnage mono-élémentaire et multi-élémentaire avec ou sans normalisation dans le Tableau 26 et le Tableau 27 respectivement.

Raies (nm)	I/II	Sans normalisation	Normalisation Ca	Normalisation O
324,459	II	0,9920	0,9905	0,9987
333,7045	II	0,9594	0,9532	0,9867
412,357	II	0,9684	0,9582	0,9897
514,5065	I	0,9906	0,9743	0,9967
550,079	I	0,9866	0,9634	0,9913
624,859	I	0,9868	0,9551	0,9899

Tableau 26. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles mono-élémentaires avec ou sans normalisation

Raies (nm)	I/II	Sans normalisation	Normalisation Ca	Normalisation O
324,459	II	0,6753	0,9999	0,8865
333,7045	II	-	0,9981	0,6927
412,357	II	-	0,9984	0,6967
514,5065	I	0,7866	0,9888	0,7509
550,079	I	0,8170	0,9853	0,7496
624,859	I	0,8557	0,9930	0,8213

Tableau 27. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles multi-élémentaires avec ou sans normalisation

Pour les pastilles mono-élémentaires, la linéarité étant assez bonne et conduisant à des R^2 compris entre 0,959 et 0,992, il est difficile de conclure quant à l'efficacité d'une normalisation. Au contraire, on peut indiquer que la normalisation par la raie Ca I 370,561 nm dégrade la linéarité de la droite d'étalonnage.

Pour les étalons multi-élémentaires, la normalisation avec la raie d'oxygène à 844,582 nm modifie peu la linéarité de l'ensemble des droites d'étalonnages de lanthane. La normalisation par la raie d'oxygène permet cependant d'améliorer la linéarité pour les raies II qui présentaient une réponse non linéaire sans normalisation. La normalisation avec la raie de calcium compense l'absence de linéarité sur toutes les raies étudiées, atomiques comme ioniques. La variation de composition en calcium est ici importante et le signal des éléments est fortement corrélé à cette concentration en Ca.

2.3.2. Kaolinite

Des étalonnages similaires ont été tracés dans une autre matrice modèle : l'argile kaolinite. Comme pour le carbonate de calcium deux étalonnages ont été réalisés, l'un avec des étalons mono-élémentaires ayant une concentration de 0,6 à 5 % (m/m) en lanthane et l'autre avec des étalons multi-élémentaires d'une concentration en lanthane allant de 1,5 à 4,5 % (m/m). L'analyse LIBS de ces

pastilles a été faite dans les conditions de travail décrites dans le Tableau 24. La seule différence est le nombre de répétitions pour chaque spectre qui est ici de quatre au lieu de dix, en effet la répétabilité obtenue pour quatre répétitions est similaire à celle obtenue pour dix répétitions dans le CaCO₃. En effet, les pastilles formées à partir du carbonate de calcium étaient très cassantes et il était nécessaire de réaliser un grand nombre de répétitions pour obtenir une répétabilité satisfaisante, ce qui n'est pas le cas dans la kaolinite. Les résultats obtenus pour l'étalonnage mono-élémentaire sont présentés dans le Tableau 28.

Raies (nm)	I/II	Modèle	Pente (b _i)	s _{b1}	R ²
Mono-élémentaire					
324,439	II	linéaire	1604	93	0,9866
333,643	II	linéaire	4334	455	0,9578
412,2935	II	linéaire	20635	1747	0,9721
514,4585	I	linéaire	9508	563	0,9862
550,045	I	linéaire	9315	514	0,9880
624,84	I	linéaire	13649	373	0,9970
Multi-élémentaire					
324,439	II	linéaire	3265	283	0,9780
333,643	II	linéaire	6328	1021	0,9276
412,2935	II	linéaire	29031	3266	0,9634
514,4585	I	linéaire	17671	1538	0,9778
550,045	I	linéaire	14813	1210	0,9804
624,84	I	linéaire	22309	1405	0,9882

Tableau 28. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles mono et multi-élémentaires de kaolinite. Conditions : laser 532 nm, 12mJ, 700 ns, 2 µs, gain 150, 20 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon.

Le Tableau 28 montre pour l'ensemble des étalonnages que la linéarité est assez satisfaisante avec des R² ici compris entre 0,92 et 0,99. Cependant, les deux raies ioniques La II 333,643 nm et La II 412,293 donnent ici aussi les moins bonnes linéarités avec des R² compris cette fois entre 0,92 et 0,97. Les droites d'étalonnages présentées sur la Figure 45 montrent clairement une courbure aux fortes concentrations.

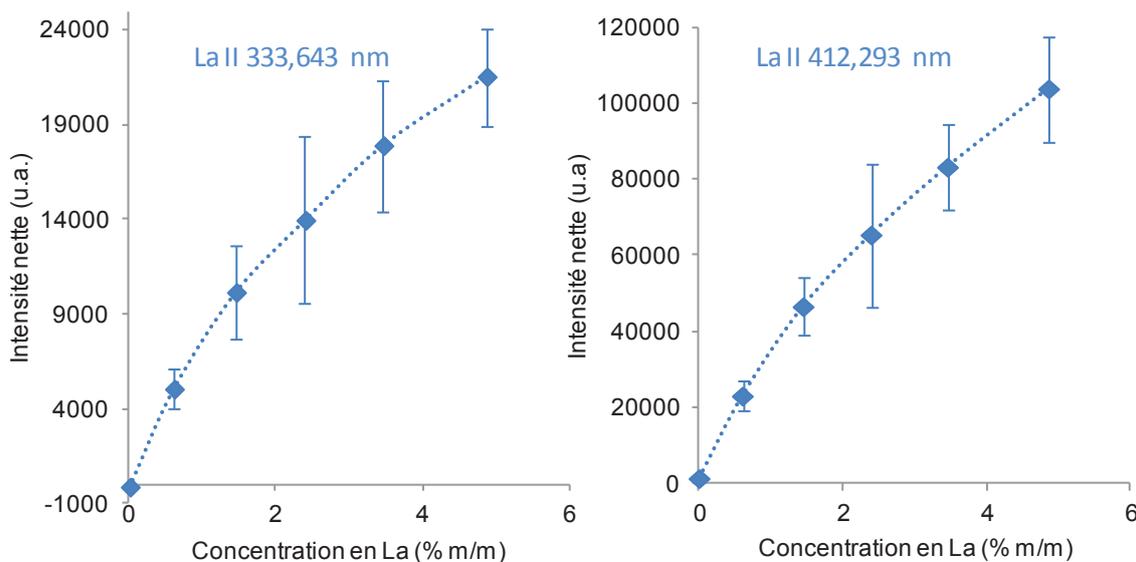


Figure 45. Droites d'étalonnage obtenues pour La II 333,643 nm et La II 412,293 nm dans des pastilles mono-élémentaires composées de kaolinite. Mêmes conditions que pour le Tableau 28.

Cette courbure peut être attribuée à un phénomène d'auto-absorption et il est aussi observé dans les étalonnages multi-élémentaires pour ces deux raies.

La linéarité obtenue pour les pastilles multi-élémentaire est satisfaisante et on remarque une différence importante de sensibilité d'un facteur proche de 2 avec des signaux plus intenses en présence des autres terres rares. C'est l'inverse de ce qui avait été observé dans le CaCO_3 .

Si on calcule le rapport molaire entre l'élément et la matrice dans ce cas aussi, on constate que dans les pastilles mono-élémentaires les rapports varient de 0,02 à 0,1 alors que dans les pastilles multi-élémentaires ce rapport est compris entre 0,5 et 3,8. Dans cette matrice argile il existe deux éléments majeurs (Si et Al) alors que dans le CaCO_3 un seul majeur est présent, le calcium.

La quantité de terres rares, ainsi que le rapport entre la quantité de matrice et d'élément terres rares, a donc une influence sur le signal mais suivant la matrice dans laquelle est effectuée l'analyse, cette influence est différente. La nature du majeur de la matrice semble être ici essentielle (Ca par rapport à Al ou Si).

En vue d'une analyse quantitative, la normalisation du signal est ici aussi évaluée bien que les linéarités soient déjà correctes. Plusieurs raies des majeurs de la matrice ont été testées : Si I 288,158 nm, Al I 308,215 nm et O 844,582 nm. Les coefficients de déterminations obtenus lors de la régression linéaire avec ou sans normalisation sont présentés dans le Tableau 29 et le Tableau 30 pour les deux étalonnages.

Raies (nm)	I/II	Sans normalisation	Normalisation Si	Normalisation Al	Normalisation O
324,459	II	0,9866	0,9856	0,9929	0,9640
333,7045	II	0,9578	0,9646	0,9634	0,9350
412,357	II	0,9721	0,9764	0,9744	0,9521
514,5065	I	0,9862	0,9853	0,9849	0,9667
550,079	I	0,9880	0,9861	0,9915	0,9725
624,859	I	0,9970	0,9959	0,9963	0,9858

Tableau 29. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles mono-élémentaires avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 28.

Raies (nm)	I/II	Sans normalisation	Normalisation Si	Normalisation Al	Normalisation O
324,459	II	0,9780	0,9707	0,9410	0,9309
333,7045	II	0,9276	0,9101	0,8476	0,8180
412,357	II	0,9634	0,9322	0,8860	0,8620
514,5065	I	0,9778	0,9926	0,9755	0,9768
550,079	I	0,9804	0,9839	0,9569	0,9570
624,859	I	0,9882	0,9919	0,9771	0,9818

Tableau 30. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles multi-élémentaires avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 28.

Dans le cas de l'analyse de terres rares dans la kaolinite, la normalisation par une raie de la matrice n'améliore que très peu la linéarité des droites d'étalonnage. Les meilleurs résultats sont obtenus grâce à la normalisation par Al I 308,215 nm pour l'étalonnage mono-élémentaire. Pour les matrices multi-élémentaires, aucune normalisation n'améliore significativement les résultats.

L'écart entre les sensibilités des droites d'étalonnage pour les pastilles mono-élémentaires et multi-élémentaires est important sans normalisation. Le rapport entre la pente obtenue pour l'étalonnage mono-élémentaire et celle obtenue pour le multi-élémentaire a été calculé avec ou sans normalisation et les résultats sont disponibles dans le Tableau 31 pour les raies I.

	Raies de La (nm)		
	514,4585	550,045	624,84
Sans normalisation	1,86	1,59	1,63
Normalisation Si	0,85	0,71	0,74
Normalisation Al	0,55	0,55	0,58
Normalisation O	2,90	2,44	2,53

Tableau 31. Rapports entre les pentes des droites d'étalonnage pour les pastilles mono et multi-élémentaires avec ou sans normalisation

Les rapports entre les pentes obtenues sans normalisation sont compris entre 1,59 et 1,86 suivant la raie étudiée. Ils s'éloignent fortement de la valeur cible de 1.

Dans ce cas, les pentes des étalonnages multi-élémentaires sont plus importantes. Lorsqu'une normalisation par une raie de la matrice (Si et Al) est appliquée, les rapports sont inférieurs à 1, ce qui signifie que les pentes obtenues pour l'étalonnage multi-élémentaire sont plus faibles dans ce cas-là. Pour la normalisation par Si I 288,158 nm, les rapports sont plus proches de 1, l'écart entre les pentes est donc réduit en comparaison avec l'étalonnage sans normalisation. L'utilisation de cet étalon interne permet de réduire a priori l'effet de matrice, cependant la linéarité reste moyenne

L'utilisation d'une raie d'oxygène accentue l'écart entre les pentes puisque l'écart après normalisation est plus important, les valeurs allant de 2,44 à 2,90.

2.3.3. Cellulose

Lorsqu'un échantillon ne peut être compacté seul sous forme de pastille, un liant est souvent ajouté. Ce liant peut également être intéressant afin de moyenniser les effets de matrice car il va représenter une partie importante de l'échantillon à analyser. Dans cette étude, étant données les variations importantes d'effet de matrice constatées entre deux matrices modèle (CaCO_3 et l'argile kaolinite), nous avons testé une autre matrice : la cellulose employée habituellement en tant que liant.

Cette matrice, contrairement au carbonate de calcium ou la kaolinite est une matrice plutôt neutre puisqu'elle ne contient que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. Son rôle de liant suppose, en effet, de ne pas apporter d'interférences spectrales supplémentaires. L'analyse LIBS a été faite dans les conditions de travail optimisées présentées dans le Tableau 24, les concentrations en lanthane des différentes pastilles vont de 0,6 à 4,7 % (m/m) pour l'étalonnage mono-élémentaire et de 0,5 à 4 % (m/m) pour l'étalonnage multi-élémentaire. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 32.

Raies	I/II	Modèle	Pente (b_1)	s_{b1}	R^2
Mono-élémentaire					
324,449	II	Linéaire	2980	319	0,9561
333,664	II	Linéaire	5823	1007	0,8932
412,2935	II	Linéaire	28378	4939	0,8919
514,395	I	Linéaire	18246	421	0,9979
624,8785	I	Linéaire	14428	1529	0,9889
550,1645	I	Linéaire	14416	757	0,9891
Multi-élémentaire					
324,449	II	Linéaire	2143	178	0,9731
333,664	II	Linéaire	5158	544	0,9574
412,2935	II	Linéaire	22476	2437	0,9551
514,395	I	Linéaire	20444	907	0,9922
624,8785	I	Linéaire	23394	1493	0,9840
550,1645	I	Linéaire	16381	770	0,9912

Tableau 32. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles mono et multi-élémentaires de cellulose. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 700 ns, 2 μ s, gain 150, 20 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon

La linéarité des droites d'étalonnages donne des coefficients de détermination de 0,89 à 0,99. L'ensemble des pentes est, dans cette matrice, similaire que l'on travaille avec une seule ou douze terres rares dans la cellulose. L'effet « tampon » de ce constituant carboné semble donc très efficace si on se rapporte au paramètre sensibilité.

Bien que les R^2 soient meilleurs que dans le cas de CaCO_3 , les étalonnages sur les raies La II 333,664 nm et La II 412,29 nm sont toujours moins linéaires que sur les autres raies de lanthane. Bien que peu visible sur le tracé on peut penser que ces raies subissent un effet d'auto absorption sur les fortes concentrations qui est atténué dans les pastilles multi-élémentaires. Bien que les linéarités soient majoritairement acceptables et les sensibilités voisines dans ce cas, différentes techniques de normalisation ont été envisagées afin de comparer les résultats avec ceux obtenus dans les autres matrices. La normalisation par le fond spectral ne conduit pas à une amélioration de la linéarité pour les raies II mais la normalisation par le carbone ou par l'oxygène, présent à la fois dans l'air et dans la matrice de travail, apporte des résultats positifs sur ces raies pour l'étalonnage mono-élémentaire. Ce travail de normalisation a aussi été réalisé sur les étalons multi-élémentaires. Les résultats sont présentés dans le Tableau 33 et le Tableau 34.

Raies (nm)	I/II	Sans normalisation	Normalisation C	Normalisation O
324,449	II	0,9561	0,9918	0,9737
333,664	II	0,8932	0,9751	0,9688
412,294	II	0,8919	0,9773	0,9560
514,395	I	0,9979	0,9934	0,9505
624,879	I	0,9889	0,9953	0,9762
550,011	I	0,9891	0,9977	0,9571

Tableau 33. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage dans des pastilles mono-élémentaires avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 32.

Raies (nm)	I/II	Sans normalisation	Normalisation C	Normalisation O
324,449	II	0,9731	0,9948	0,8307
333,664	II	0,9574	0,9892	0,7825
412,294	II	0,9551	0,9876	0,7853
514,395	I	0,9922	0,9962	0,9000
624,879	I	0,9840	0,9965	0,8775
550,011	I	0,9912	0,9980	0,9023

Tableau 34. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage dans des pastilles mono-élémentaires avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 32.

Pour l'étalonnage multi-élémentaire, la normalisation par le carbone améliore la linéarité lorsque celle-ci est mauvaise, en effet pour La II 333,664 nm le coefficient de détermination augmente de 0,957 à 0,989. La normalisation par l'oxygène dans ce cas-là dégrade les résultats. Une raie d'un élément provenant uniquement de la matrice est donc préférable pour utiliser une normalisation.

D'autres essais ont été réalisés dans la matrice cellulose avec des conditions de mesure différentes. En effet, une optimisation des paramètres tels que l'énergie du laser et le nombre de tirs a permis de sélectionner une énergie de 20 mJ et un nombre de tirs de 80 pour cette matrice qui est très différente du carbonate de calcium. En effet, la dureté des pastilles est beaucoup plus importante et les SNR obtenus pour les raies d'intérêt sont plus grands dans ces conditions. Des étalonnages ont alors été réalisés pour plusieurs compositions élémentaires, des pastilles contenant 1, 6 ou 12 éléments.

Raies	I/II	Modèle	Pente	S _{bl}	R ²
1 élément					
324,449	II	Linéaire	24103	796	0,9967
333,664	II	Linéaire	52459	4643	0,9770
412,2935	II	Linéaire	229262	20139	0,9774
514,395	I	Linéaire	94363	2351	0,9981
624,8785	I	Linéaire	117574	1966	0,9992
550,1645	I	Linéaire	79115	1456	0,9990
521,061	I	Linéaire	69590	1824	0,9979
6 éléments					
324,449	II	Linéaire	16109	1946	0,9449
333,664	II	Linéaire	36611	5172	0,9261
412,2935	II	Linéaire	144097	19540	0,9315
514,395	I	Linéaire	91658	4887	0,9888
624,8785	I	Linéaire	119019	6690	0,9875
550,1645	I	Linéaire	78895	4847	0,9851
521,061	I	Linéaire	78563	3330	0,9929
12 éléments					
324,449	II	Linéaire	19143	1840	0,9645
333,664	II	Linéaire	46965	5761	0,9432
412,2935	II	Linéaire	189693	28401	0,9177
514,395	I	Linéaire	134146	2218	0,9989
624,8785	I	Linéaire	157410	4950	0,9961
550,1645	I	Linéaire	104721	2247	0,9982
521,061	I	Linéaire	113229	2352	0,9983

Tableau 35. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du lanthane dans des pastilles de cellulose contenant 1, 6 et 12 éléments terres rares. Conditions : laser 532 nm, 20 mJ, 700 ns, 2 µs, gain 150, 80 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon

Comme il a été vu dans la partie 2.3.2, il existe une différence notable entre les raies I et II. En effet les raies II semblent auto-absorbées puisqu'au dessus de 1,5 % (m/m) une courbure de la droite d'étalonnage est observable pour les matrices multi-élémentaires. Pour de fortes concentrations en terres rares dans l'échantillon, le fond est très intense et dégrade la sensibilité des raies II. Pour les raies I, ce problème n'est pas rencontré, les droites sont bien linéaires et un exemple est donné sur la Figure 46 avec la raie La I 521,06 nm.

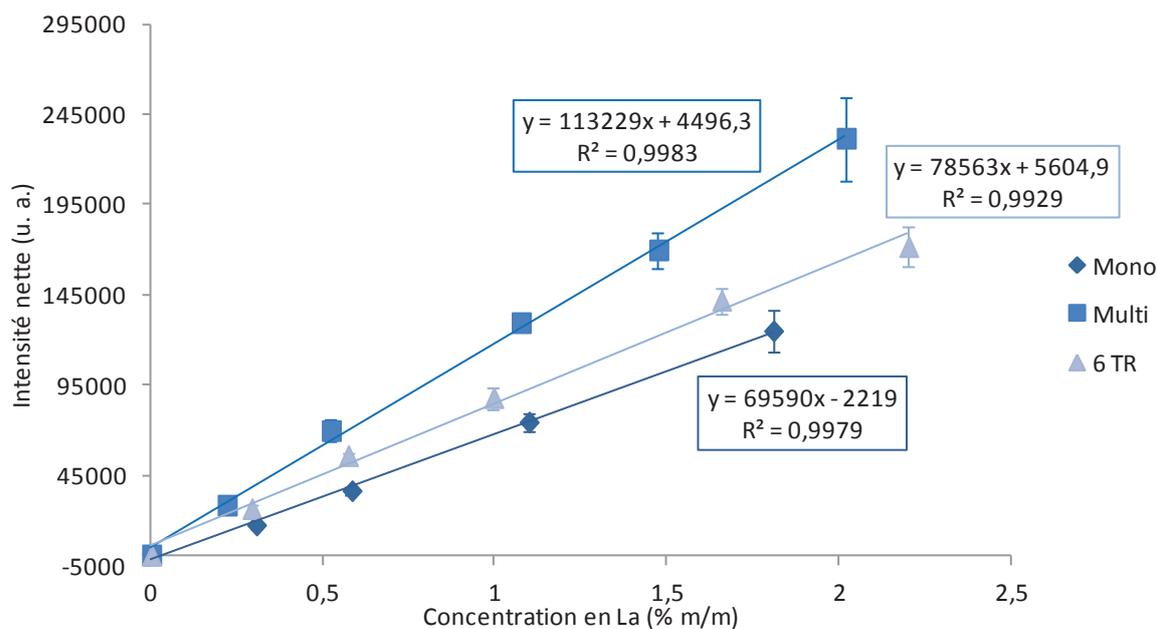


Figure 46. Droites d'étalonnage obtenues pour le lanthane dans des pastilles contenant une à douze terres rares dans la cellulose pour la raie La I 521,06 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 35.

D'après les résultats présentés sur la Figure 46 il existe une relation entre la sensibilité des droites d'étalonnage et la quantité de terres rares présentes dans l'échantillon sur les raies I dans ces conditions. En effet, plus le nombre de terres rares augmente plus la pente de la droite d'étalonnage est grande. Cette augmentation est bien visible sur la raie La I 521,06 nm, cependant pour les autres raies étudiées, la différence entre les pastilles contenant 1 ou 6 éléments terres rares est moins évidente. Dans ce régime de fluence (20 mJ), il existe une importante variation de sensibilité entre les étalonnages mono et multi-élémentaires.

2.3.4. Comparaison des différentes matrices et influence sur l'analyse quantitative

Les résultats précédents montrent que, suivant la matrice, les sensibilités d'un même élément dans une matrice similaire et en présence d'autres terres rares peuvent varier. Dans cette partie nous allons comparer les sensibilités obtenues d'une matrice à l'autre car à partir d'un échantillon d'origine inconnue il est parfois difficile d'obtenir un étalonnage par appariement de matrice (disponibilité d'étalons et/ou identification de la matrice).

2.3.4.1. *Evaluation des effets liés aux matrices par des critères plasma*

A travers ces effets de matrice, un changement des conditions d'excitation du plasma est obtenu entre les différentes matrices étudiées. Plusieurs critères permettant de mettre ce phénomène en évidence ont donc été calculés.

Nous avons choisi de reprendre le rapport Mg II / Mg I utilisé fréquemment en ICP mais également en LIBS, puisqu'un changement de ce rapport indique un changement dans le plasma en termes de température et/ou de densité électronique. Le magnésium est présent naturellement dans la kaolinite, les rapports d'intensités entre la raie Mg II 279,469 nm et la raie Mg I 285,152 nm sont donc calculés dans les pastilles de kaolinite et présentés sur la Figure 47. Le magnésium n'est pas présent dans les autres matrices, le carbonate de calcium et la cellulose. Le calcul du rapport Mg II / Mg I sera donc présenté exclusivement pour la kaolinite.

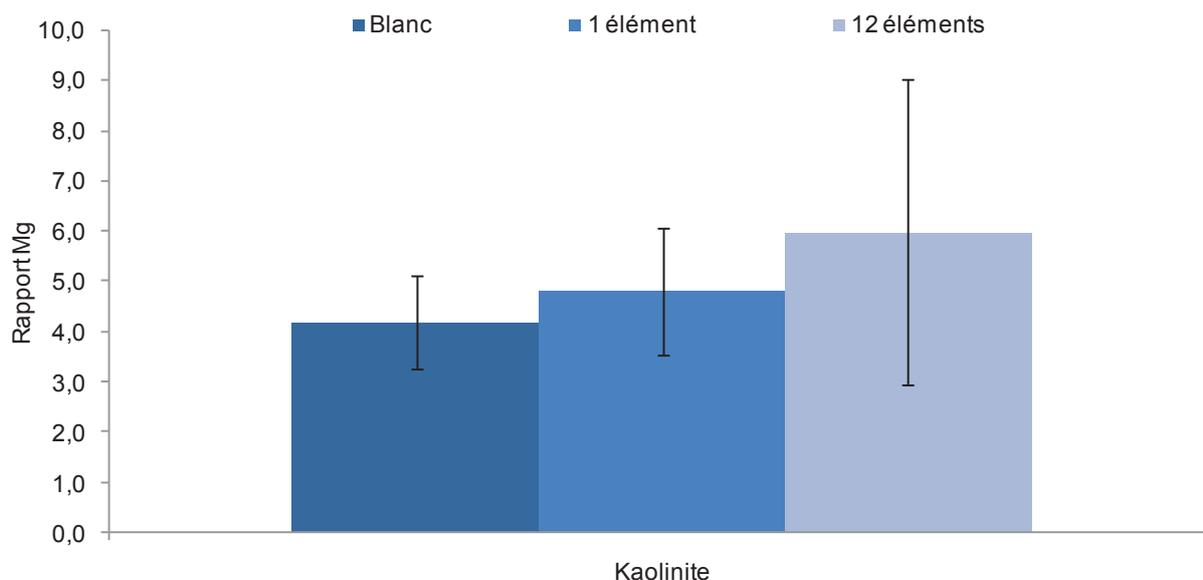


Figure 47. Rapports Mg II / Mg I obtenus pour la kaolinite dans des pastilles contenant aucun, un ou douze éléments terre rares. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 700 ns, 2 μ s, gain 150, 20 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon.

Les rapports Mg II / Mg I obtenus pour la kaolinite subissent une augmentation avec la quantité de terres rares présentes dans l'échantillon. Cela correspond bien aux différentes variations observées sur la sensibilité des droites d'étalonnage. En effet, dans la kaolinite les pentes étaient bien plus importantes dans l'étalonnage multi-élémentaire que dans le mono-élémentaire. Cependant, la différence de température et/ou de densité électronique est faible entre les différentes compositions élémentaires et les barres d'incertitudes importantes, ces résultats sont donc à prendre avec précaution.

2.3.4.2. Température du plasma

La température du plasma a été calculée dans les différentes matrices étudiées à l'aide de la méthode de Boltzmann en utilisant plusieurs éléments. Les raies choisies pour le calcul sont Er 291,001 nm, Gd 306,823 nm, Er 312,186 nm, Er 323,009 nm, Gd 349,156 nm, Gd 350,466 nm, Sm 360,907 nm, Eu 372,454 nm et Eu 381,873 nm. Les intensités sont normalisées par les concentrations des différents éléments.

L'équation de Boltzmann qui permet de calculer la température d'excitation est la suivante :

$$I = \left(\frac{hc}{4\pi}\right) \lambda g_k A (n/Q(T_{exc})) \exp\left(-\frac{E_k}{kT_{exc}}\right) \quad (\text{Equation 30})$$

Dans cette formule, A est parfois remplacé par la force d'oscillateur f en utilisant la relation :

$$g_k A = C g_j f / \lambda^2 \quad (\text{Equation 31})$$

Où $C = 6,67 \times 10^{15}$, si λ est exprimé en Angstroms et $C = 6,67 \times 10^{13}$ si λ est en nanomètres. Généralement la température est calculée à partir des gA , cependant dans le cas des terres rares, les données ne sont pas souvent disponibles et le calcul de température a été réalisé en utilisant le $\log(g_r)$, disponible pour les raies utilisées sur la base de données Kurucz. Les données nécessaires à la construction du tracé de Boltzmann sont disponibles dans le Tableau 36.

Elément	λ	E_k	$\log g_r$
Er	290,991	41174	0,872
Gd	306,823	33211	-0,209
Er	312,196	37146	0,181
Er	323,009	31385	-0,005
Gd	349,156	39715	-0,203
Gd	350,466	32490	0,022
Sm	360,929	29934	-0,033
Eu	372,454	26838	-0,076
Eu	381,873	26172	0,491

Tableau 36. Caractéristiques spectroscopiques des transitions choisies pour la méthode de Boltzmann multi-éléments

La température a été évaluée dans les matrices contenant ces éléments, c'est-à-dire les pastilles contenant six (Gd, Ce, Eu, Er, Dy et Sm) et douze éléments. Un exemple de tracé de la droite de Boltzmann pour la matrice CaCO_3 contenant douze éléments est représenté sur la Figure 48.

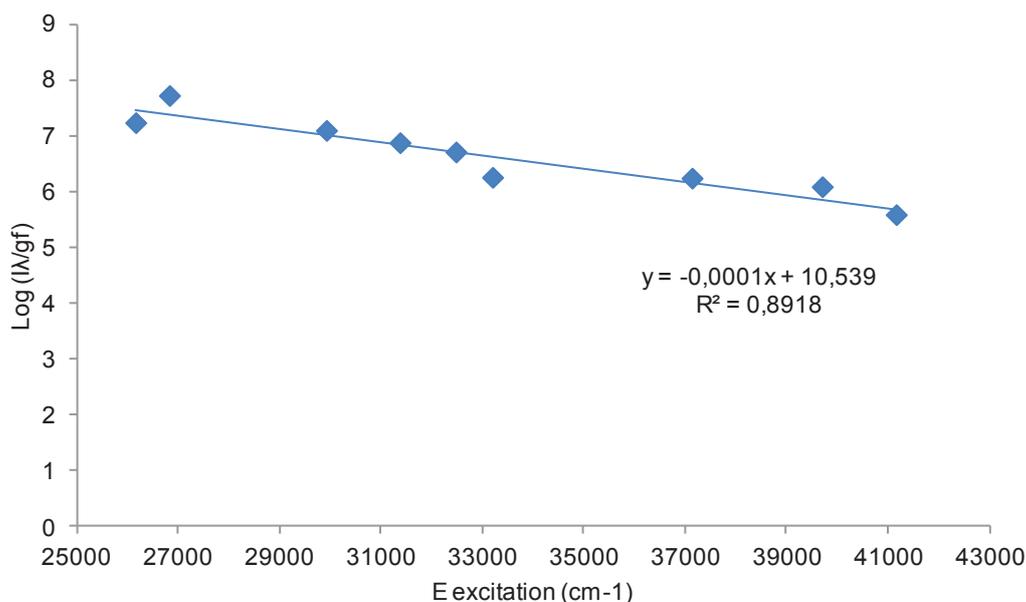


Figure 48. Tracé de Boltzmann pour l'échantillon de CaCO_3 contenant 12 éléments terres rares. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 700 ns, 2 μs , gain 150, 20 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon

Par exemple, pour cet échantillon composé de CaCO_3 et de 12 éléments terres rares, la température calculée est de 5309 K. L'incertitude sur cette valeur est importante et environ de ± 1000 K puisque la linéarité de la droite obtenue est assez faible. Les températures présentées par la suite devront donc être prises avec précaution, en aucun cas il ne s'agit de déterminer une température absolue mais plutôt à partir d'un même modèle et d'un même instrument de comparer l'évolution d'un critère lié à la température d'excitation du plasma LIBS produit. Dans le Tableau 37, les températures obtenues pour les trois matrices sont présentées, les échantillons sont des pastilles contenant 12 éléments terres rares à 2,5 % (m/m) chacun environ.

Matrice	Conditions	Gaz	Nombre Terres Rares	T (K)
CaCO_3	12 mJ 20 tirs	Air	12	5482
Kaolinite	12 mJ 20 tirs	Air	12	4440
Cellulose	12 mJ 20 tirs	Air	12	5156

Tableau 37. Températures obtenues pour des pastilles multi-élémentaires contenant 2,5% de chaque terre rare mélangés avec du CaCO_3 , de la kaolinite ou de la cellulose

Les températures obtenues pour les différentes matrices dans les mêmes conditions sont différentes, la plus élevée étant celle du carbonate de calcium, dû certainement à la présence de calcium. Cela montre bien que, même si les compositions élémentaires des différentes matrices sont proches en ce qui concerne les terres rares, il existe des différences entre les plasmas formés en termes de conditions

d'excitation. La température a aussi été calculée pour les différents étalonnages réalisés dans les pastilles multi-élémentaires et les résultats sont présentés dans le Tableau 38.

Matrice	Conditions	Gaz	% Terres rares	T (K)
Cellulose	12 mJ 20 tirs	Air	7,3	5128
Cellulose	12 mJ 20 tirs	Air	15,0	4887
Cellulose	12 mJ 20 tirs	Air	20,6	5447
Cellulose	12 mJ 20 tirs	Air	28,3	5156
Cellulose	12 mJ 20 tirs	Air	53,4	5911
CaCO ₃	12 mJ 20 tirs	Air	21,0	5344
CaCO ₃	12 mJ 20 tirs	Air	24,7	5331
CaCO ₃	12 mJ 20 tirs	Air	29,0	5482
CaCO ₃	12 mJ 20 tirs	Air	42,0	5428
CaCO ₃	12 mJ 20 tirs	Air	57,0	5595
Kaolinite	12 mJ 20 tirs	Air	17,9	4263
Kaolinite	12 mJ 20 tirs	Air	22,9	4383
Kaolinite	12 mJ 20 tirs	Air	28,0	4440
Kaolinite	12 mJ 20 tirs	Air	56,2	4844

Tableau 38. Températures obtenues pour les différents étalonnages multi-élémentaires suivant la quantité de terres rares (% m/m) présentes dans l'échantillon

Pour les différentes matrices étudiées, l'évolution de la température en fonction de la concentration en terres rares présentes dans l'échantillon est similaire, plus cette dernière augmente, plus la température est grande. Cela confirme les résultats obtenus avec le rapport Mg II / Mg I dans la kaolinite. Les résultats sont beaucoup plus aléatoires pour la cellulose même si une nette augmentation est observée pour l'échantillon le plus concentré. La réalisation d'un étalonnage dans les pastilles multi-élémentaires dans ces conditions est donc difficile puisque les plasmas sont très différents d'un étalon à l'autre, ce qui peut en partie expliquer le changement des pentes des droites d'étalonnages obtenues en comparaison avec les étalonnages mono-élémentaires.

2.3.4.3. Sensibilité

L'analyse quantitative du lanthane dans les différentes matrices étudiées (CaCO₃, kaolinite et cellulose) n'apporte pas les mêmes résultats en ce qui concerne la sensibilité et, de plus, les effets de matrice observés entre les pastilles mono-élémentaires et multi-élémentaires sont propres à chaque liant. Ce phénomène est résumé graphiquement sur la Figure 49.

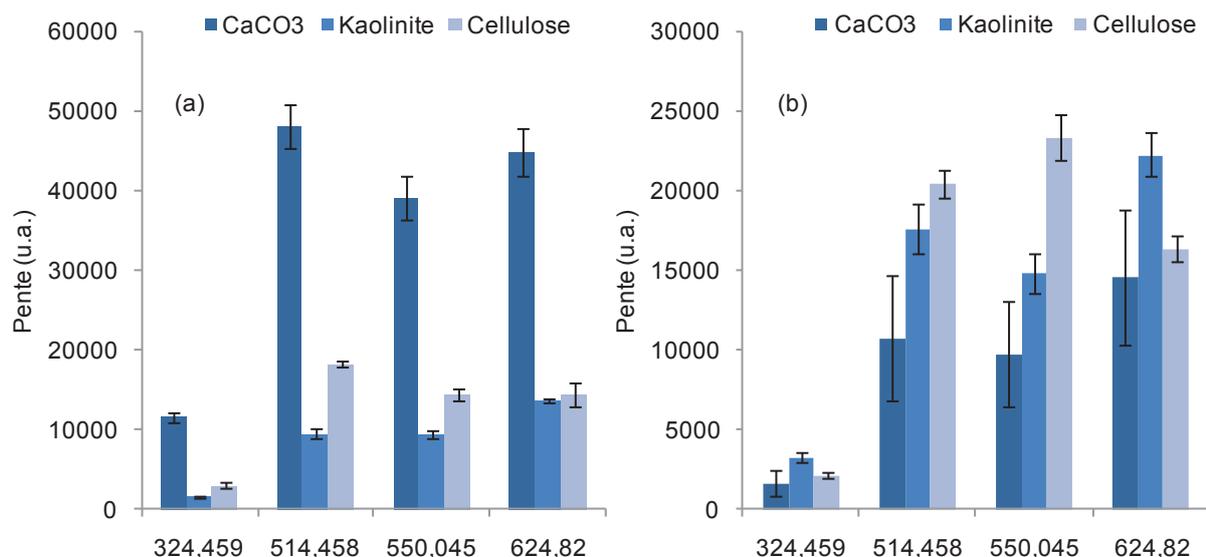


Figure 49. Comparaison des pentes obtenues lors de l'étalonnage mono (a) et multi (b) élémentaire du lanthane dans 3 matrices différentes (CaCO₃, kaolinite et cellulose). Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 700 ns, 2 μ s, gain 150, 20 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon

L'ensemble des résultats montre une meilleure homogénéité des sensibilités en pastilles multi-élémentaires. Au contraire, lors de l'étalonnage mono élémentaire, les pentes obtenues dans le carbonate de calcium sont bien plus élevées que dans les deux autres matrices.

Cependant, lors de l'étalonnage multi-élémentaire, les pentes sont très proches pour la raie La II 324,459 nm. L'écart en sensibilité est plus important dans la cellulose et la kaolinite pour les raies I étudiées.

Les sensibilités dans la cellulose ou la kaolinite sont également très proches en étalonnage multi-élémentaire alors qu'on observe une variation d'un facteur 2 en étalonnage mono-élémentaire. Dans le CaCO₃ elles sont plus faibles pour l'étalonnage multi-élémentaire, dans la cellulose elles sont quasi équivalentes avec un comportement différent suivant la nature de la raie (plus élevé en multi-élémentaire sur les raies I et moins élevé sur les raies II) et dans la kaolinite les pentes sont plus importantes pour l'étalonnage multi-élémentaire. L'effet de matrice dû à la quantité de terres rares dans l'échantillon est donc bien présent et permet également de tamponner le milieu. En considérant la proportion massique de terres rares dans les étalonnages multi-élémentaires, celle-ci varie de 20 à 60%. La matrice variant de 80 à 40%, un changement de la nature de cette matrice de cellulose à kaolinite, par exemple, a moins d'effet sur la sensibilité de l'élément cible.

2.3.4.4. Limites de détection

Dans cette étude, les limites de détection ont été calculées à partir de deux méthodes : à partir d'un point de la droite d'étalonnage (à partir du SNR) et à partir des bandes de prédiction. Ces deux

méthodes sont décrites dans le Chapitre 2. Le calcul a été réalisé pour les étalonnages mono-élémentaires (La) et multi-élémentaires dans les trois matrices de travail. Les résultats sont présentés dans le Tableau 39 et le Tableau 40.

	Avec SNR	Avec bandes de prédiction
CaCO ₃	0,32	0,04
Kaolinite	0,36	0,17
Cellulose	0,12	0,05

Tableau 39. Limites de détection obtenues (% m/m) pour La I 514,506 nm dans des échantillons mono-élémentaires à partir du SNR et des bandes de prédiction

	Avec SNR			Avec bandes de prédiction		
	CaCO ₃	Kaolinite	Cellulose	CaCO ₃	Kaolinite	Cellulose
La	0,22	0,28	0,10	2,08	0,47	0,20
Yb	0,18	0,23	0,08	0,68	0,39	0,69
Gd	0,44	0,86	0,35	1,05	0,72	0,52
Ce	0,80	0,79	0,29	0,54	0,65	0,63
Nd	0,60	0,75	0,22	0,72	0,57	0,32
Pr	0,42	0,85	0,23	0,83	0,70	0,86
Eu	0,16	0,5	0,04	2,84	0,70	0,87
Ho	0,24	0,30	0,09	0,62	0,31	0,85
Er	0,47	0,65	0,18	1,64	0,53	0,67
Dy	0,15	0,19	0,06	2,42	0,48	0,75
Sm	0,24	0,45	0,16	0,83	0,20	0,67
Tb	0,17	0,55	0,08	0,57	0,64	0,72

Tableau 40. Limites de détection obtenues (% m/m) pour les éléments terres rares dans des échantillons multi-élémentaires à partir du SNR et des bandes de prédiction (5 étalons)

Les limites de détection calculées grâce au SNR correspondent au point d'étalonnage le plus bas de la gamme. Dans le cas de l'étalonnage mono-élémentaire, les limites de détection obtenues sont plus faibles et donc plus favorables grâce à la méthode de la bande de prédiction. En effet cette technique repose grandement sur la linéarité des droites d'étalonnage, celle-ci étant bonne dans ce cas là.

Dans le cas de l'étalonnage multi-élémentaire les résultats sont très différents, d'une part car l'étalonnage est fortement affecté par la nature de la matrice et dans ce cas c'est la pente qui varie fortement et d'autre part en raison de la variation importante du fond et donc de son bruit d'une matrice à l'autre.

Les valeurs calculées sont plus basses par la méthode du SNR. Ici, la linéarité n'est pas suffisante pour toutes les droites d'étalonnage et le calcul de la limite de détection par la méthode des bandes de prédiction est donc entaché d'une erreur importante. En effet si on prend l'exemple de Eu, les LDD sont égales à 0,16 et 2,84 % (m/m) pour la méthode du SNR et la méthode des bandes de prédiction, respectivement. L'incertitude globale, liée à l'absence de linéarité, n'est pas prise en compte dans le calcul du SNR.

2.4. Analyse quantitative d'échantillons « réels »

D'après les résultats obtenus précédemment une analyse qualitative et quantitative semble possible en LIBS mais la matrice de l'échantillon et la quantité de terres rares présente dans l'échantillon devront être prises en compte en raison des effets de matrice possibles. Dans cette optique, plusieurs échantillons contenant des terres rares ont été choisis pour réaliser une analyse quantitative, certains préparés au laboratoire et d'autres issus de l'industrie ont été analysés par LIBS.

2.4.1. Echantillons synthétiques

Plusieurs oxydes de lanthane, samarium, europium et ytterbium ont été mélangés avec deux matrices différentes, le carbonate de calcium (matrice modèle) et une matrice réelle « échantillon » (Apatite, phosphate de calcium). Une analyse semi-quantitative a été réalisée avec les étalons utilisés précédemment. La concentration des échantillons est estimée en utilisant quatre étalons qui contiennent chacun un des éléments désirés à 2,5 % (m/m). Les conditions de mesure sont identiques à celles optimisées pour le carbonate de calcium. Les résultats sont présentés dans le Tableau 41. Pour un échantillon l'appellation « dopée » correspond à la présence de La et « multi-dopée » à celle de La, Sm, Eu et Yb.

Matrice	Eu II 372,409		La II 412,347		Sm II 360,907		Yb II 328,919	
	Réelle	Estimée	Réelle	Estimée	Réelle	Estimée	Réelle	Estimée
CaCO ₃ Multi-dopée	1,9	2,0	3,2	2,0	2,3	2,2	2,2	2,3
				3,0 (a)		2,3 (a)		
Ca ₃ (PO ₄) ₂ Dopée			2,3	0,9		2,4 (b)		
				1,4 (a)		2,2 (b)		
Ca ₃ (PO ₄) ₂ Multi-dopée	2,2	1,0	3,1	1,0	2,0	0,8	2,1	1,0
		1,4 (a)		1,6 (a)		0,9 (a)		1,4 (a)
		2,0 (b)		2,3 (b)		1,3 (b)		1,9 (b)

Tableau 41. Comparaison entre les concentrations réelles et estimées (% m/m) pour 3 échantillons par analyse semi-quantitative. (a) Normalisation par O I 844,636 nm (b) Normalisation par Ca II 315,887 nm

Les résultats présentés dans le Tableau 41 montrent une bonne corrélation entre les concentrations réelles et estimées pour la matrice CaCO₃, sauf pour le lanthane. En normalisant le signal obtenu par O I 844,636 nm ou Ca II 315,887 nm, il est possible d'améliorer les résultats. Dans la partie 4.4.1, nous avons montré que la normalisation par Ca permettait d'améliorer la linéarité des droites d'étalonnages dans les matrices de carbonate de calcium. Ici, c'est le taux de récupération qui est amélioré, les valeurs de concentrations réelles sont présentées sur la Figure 50.

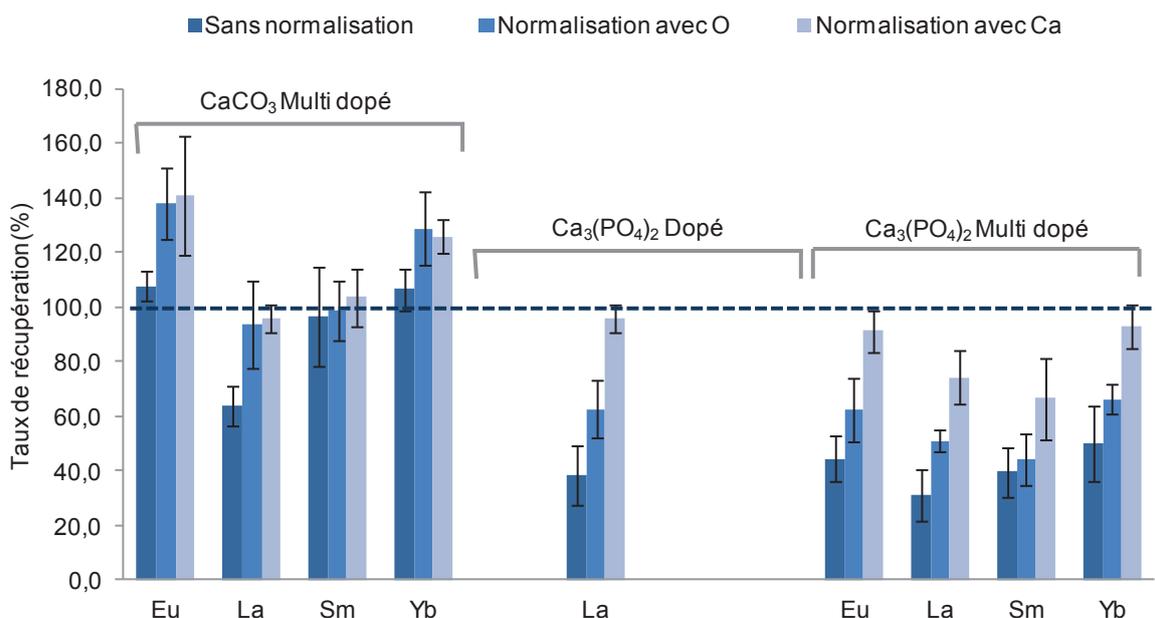


Figure 50. Taux de récupération obtenus sur trois échantillons pour Eu II 372,409 nm, La II 412,327 nm, Sm II 360,907 nm et Yb II 328,919 nm. La normalisation est réalisée grâce à O I 844,636 nm et Ca II 315,887 nm

Dans les trois matrices, les résultats sont donc améliorés par l'utilisation d'une normalisation par une raie de la matrice. Par exemple, dans le carbonate de calcium, la concentration de lanthane est estimée à 2,0% sans normalisation, c'est-à-dire un taux de récupération de 64% de la valeur réelle. Après normalisation avec l'oxygène et le calcium, les concentrations sont respectivement de 3,0 et 3,1%, c'est-à-dire de 94 et 96 % de la valeur préparée. Dans la matrice CaCO₃, l'euporium et l'ytterbium sont « surestimés » après normalisation, l'utilisation d'un étalon mono-élémentaire pour un échantillon multi-élémentaire est certainement à l'origine de ce phénomène puisque des différences de sensibilité avaient déjà été observées entre des matrices mono et multi-élémentaires.

Pour la matrice de phosphate de calcium les résultats sont différents puisqu'il est indispensable d'appliquer une normalisation par le calcium pour tous les éléments pour obtenir les taux de récupération maximum. En effet, sans normalisation, une récupération de 38% est obtenu pour l'échantillon qui contient seulement du lanthane et de 32% pour celui qui contient plusieurs terres rares. Après normalisation avec Ca II 315,887 nm, ces valeurs atteignent 96 et 74% respectivement. Les résultats obtenus pour le lanthane et le samarium dans l'échantillon multi-élémentaire ne sont pas justes, certainement en raison du nombre de terres rares qui est différent entre l'étalon et l'échantillon mais aussi en raison des différences de matrices. Le phosphate de calcium contient moins de calcium que le carbonate de calcium, ce qui explique l'effet dépressif observé.

2.4.2. Echantillons réels issus de matrices très différentes

De nombreux objets de la vie quotidienne contiennent des terres rares et il a été envisagé d'appliquer la méthode d'analyse développée dans ces travaux pour les analyser de façon qualitative et quantitative. Différents échantillons ont été étudiés : un broyat de pile, de la poussière, une céramique et une pierre à briquet.

2.4.2.1. *Broyat de pile*

Les piles contiennent des terres rares en quantité assez importantes. Dans le processus de recyclage, une des premières phases consiste à broyer les piles afin d'obtenir une poudre contenant de nombreux métaux et parmi eux se trouve des terres rares.

Ce broyat de pile a donc été étudié sous forme de pastille. Les conditions choisies pour l'analyse LIBS sont les mêmes que celles optimisées sur le carbonate de calcium à la différence de l'énergie du laser qui est ici de 33 mJ et le nombre de tirs de 80. En effet, ces conditions sont nécessaires pour observer les raies des éléments terres rares et ce broyat, compacté sous forme de pastille, est très dur. Une énergie et un nombre de tirs élevés sont donc nécessaires à l'analyse. L'échantillon, de composition totalement inconnue, a été analysé en ICP-MS après minéralisation. La composition de l'échantillon est donnée dans le Tableau 42.

La ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Ce ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Eléments de la matrice
3098 (9%)	2138 (18%)	Na, Mg, Al, Cr, Mn, Fe (majeur), Co (majeur), Ni (majeur), Cu (majeur), Zn, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb

Tableau 42. Composition élémentaire du broyat de pile déterminée en ICP-MS. Conditions : 1250 W, 0,89 L.min⁻¹, Mode Standard. Les valeurs entre parenthèses sont les RSD obtenus sur les concentrations.

Comme il est indiqué dans le tableau cet échantillon possède une matrice très complexe, riche en de nombreux éléments. En effet, il contient des éléments qui peuvent interférer avec les raies des terres rares comme le fer qui possède un spectre d'émission très riche. De plus, il y a aussi des éléments bien connus pour leurs effets de matrice comme le sodium ou le magnésium, éléments facilement ionisables. Une vérification de l'absence d'interférence spectrale supplémentaire avec les raies sélectionnées a été menée pour ces deux éléments. Quatre standards ont été préparés, deux échantillons composés d'oxyde de lanthane ou de cérium et de cellulose (2,5% m/m) et deux échantillons composés d'oxyde de lanthane ou de cérium et de CaCO₃. Les concentrations du broyat de pile estimées par la LIBS grâce à ces étalons seront ensuite comparées à celles obtenues en ICP-MS. Les résultats obtenus pour le lanthane sont présentés dans la Figure 51, l'estimation des

concentrations a été réalisé avec ou sans normalisation. Dans le cas d'une normalisation la raie choisie est O I 844,636 nm.

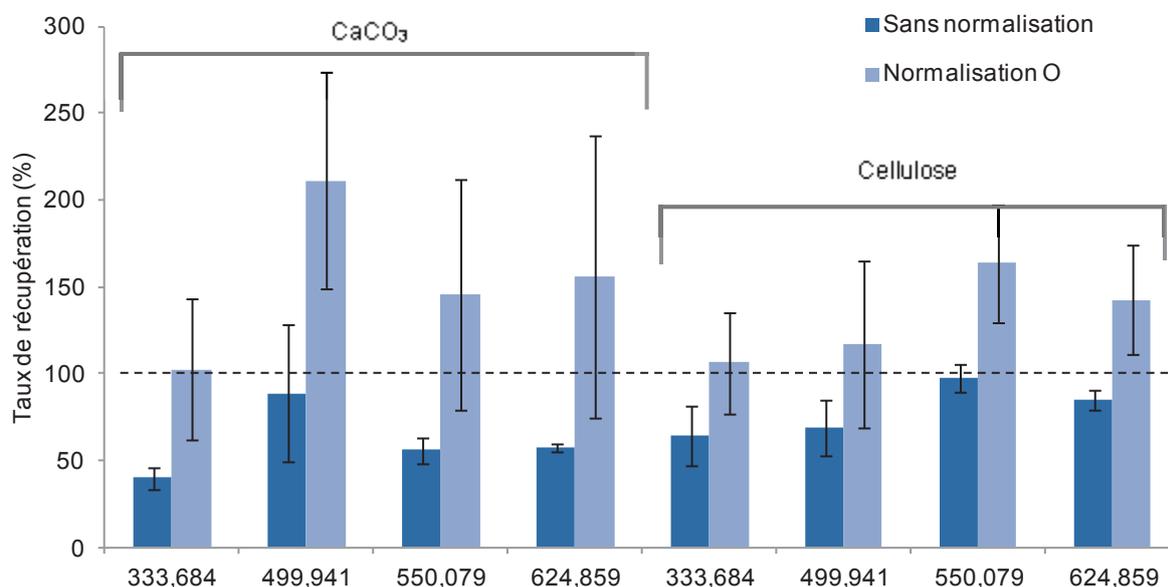


Figure 51. Taux de récupération obtenus par analyse semi-quantitative sur le broyat de pile pour La II 333,684 nm, La II 499,941 nm, La I 550,079 nm et La I 624,859 nm

Les taux de récupération obtenus sont meilleurs dans la cellulose en comparaison avec le carbonate de calcium. La cellulose est une matrice plus neutre et le broyat de pile ne contient pas de calcium, qui est responsable d'un effet de matrice pour les échantillons composés de CaCO₃. La normalisation par l'oxygène dans le cas des raies II est intéressante alors que pour les raies I elle a plutôt tendance à détériorer les résultats. Cependant, pour la normalisation avec la raie d'oxygène il est important de noter que les barres d'incertitude sont plus grandes et que cela est préjudiciable pour une analyse quantitative. Le même travail a été effectué pour le cérium sur les deux raies d'intérêt et les résultats sont présentés sur la Figure 52.

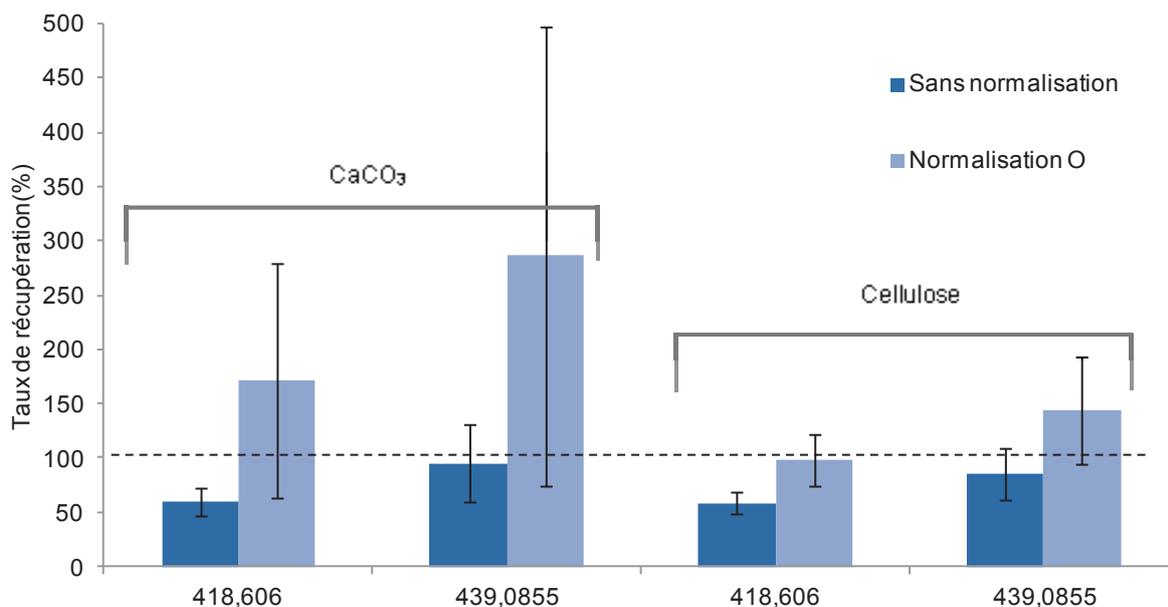


Figure 52. Taux de récupération obtenus par analyse semi-quantitative sur le broyat de pile pour Ce II 418,606 nm et Ce II 439,085 nm

Les taux de récupération obtenus sur la raie Ce II 439,085 nm sont corrects pour les deux types de matrices. Comme pour le lanthane, la normalisation par la raie d'oxygène a un effet néfaste sur les barres d'incertitudes, surtout dans le carbonate de calcium. Les étalons préparés dans la cellulose semblent une nouvelle fois plus adaptés pour l'analyse semi-quantitative lorsque la matrice s'écarte trop des standards comme c'est le cas ici avec les étalons CaCO₃.

Les résultats sont cependant à prendre avec précaution pour le cérium car l'analyse ICP-MS a permis d'aboutir à une concentration entachée d'une incertitude très importante. Cela signifie que l'échantillon n'est pas homogène, puisque d'une prise d'essai à l'autre les résultats sont différents. L'analyse LIBS qui est une analyse en surface souffre des problèmes d'inhomogénéité de l'échantillon et ceci est donc une forte limitation à l'analyse quantitative. Les résultats sont tout de même encourageants et l'analyse quantitative du lanthane et du cérium semble possible.

2.4.2.2. Poussière

Un échantillon de poussière contenant de nombreux métaux a aussi été étudié. Cet échantillon est, à l'origine, un inconnu d'une série d'analyse de routine. Comme pour le broyat de pile, cet échantillon a été analysé sous forme de pastille. Les conditions choisies pour l'analyse LIBS sont les mêmes que celles optimisées sur le carbonate de calcium à la différence de l'énergie du laser qui est ici de 30 mJ. En effet, une fluence plus importante est ici nécessaire pour observer les raies des éléments d'intérêt. Cette poussière, de composition totalement inconnue, a été analysée en ICP-MS après mise en solution acide. La composition de l'échantillon déterminée par ICP-MS est donnée dans le Tableau 43.

Y ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Eu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Eléments de la matrice
16156 (11%)	1507 (9%)	Na, Cr, Mn, Fe (majeur), Ni, Cu, Zn (majeur), Sr, Cd, Ba, Pb (majeur), Bi

Tableau 43. Composition élémentaire de la poussière de métaux déterminée en ICP-MS. Conditions : 1250 W, 0,89 L.min⁻¹, Mode Standard. Les valeurs entre parenthèses sont les RSD obtenus sur les concentrations.

Comme pour le broyat de pile, la matrice de cet échantillon est très complexe, en effet elle contient des éléments aux spectres d'émission riches en raies comme le fer mais aussi des éléments facilement ionisables comme le strontium ou le baryum. Là aussi une vérification de l'absence d'interférence spectrale supplémentaire sur des raies d'europium est effectuée. L'yttrium n'étant pas présent dans la méthode développée initialement, il a fallu l'intégrer tout en s'assurant que les raies choisies n'interfèrent pas avec les raies des éléments de la matrice et particulièrement avec celles de l'europium. Finalement, les raies sélectionnées pour l'analyse sont les suivantes : Y II 320,272 nm, Y II 349,542 nm, Y I 464,288 nm, Eu II 372,409 nm, Eu I 459,334 nm et Eu I 462,643 nm. Sur les trois raies d'europium, seule la première avait été sélectionnée dans la méthode initiale mais les deux autres n'étant pas interférées par les éléments présents dans la matrice, elles peuvent être ajoutées.

Comme dans l'exemple précédent, une analyse semi-quantitative a aussi été envisagée grâce à des étalons mono-élémentaires d'europium mais le taux de récupération obtenu est de 59,6 %, ce qui indique un effet de matrice important. Comme pour le broyat de pile, plusieurs techniques de normalisation ont été testées et aucune amélioration n'a été constatée.

A travers ce dernier exemple, nous pouvons voir que l'extrême différence de matrice entre l'étalon et l'échantillon pose problème pour l'analyse quantitative dans ce cas-là. Les effets de matrice sont importants et des étalons plus proches en composition de l'échantillon apparaissent indispensables pour obtenir une justesse acceptable.

Conclusion

Les travaux réalisés sur les terres rares ont permis de sélectionner des raies d'analyse « disponibles », c'est-à-dire sans interférences spectrales provenant des autres éléments de cette famille et suffisamment sensibles pour réaliser une analyse quantitative. Cette méthode « générale » peut être appliquée à tout type d'échantillons contenant une ou des terres rares.

L'analyse quantitative est aussi possible, à condition d'avoir des étalons possédant une matrice et un nombre d'éléments terres rares proches de ceux de l'échantillon. En effet, cette étude a mis en avant le

fait que les effets de matrice dû à la quantité de terres rares et à la nature de l'échantillon sont importants. Dans la plupart des cas, ces effets sont compensés grâce à une normalisation par une raie de la matrice. Ainsi, dans du carbonate de calcium, la normalisation permet d'améliorer à la fois la linéarité des droites d'étalonnage dans le carbonate de calcium mais aussi d'améliorer la justesse pour l'analyse semi-quantitative de différents échantillons. Si l'accumulation d'un grand nombre de terres rares a un effet significatif sur le signal d'un de ces analytes, leur présence en nombre et quantité limitée (2 à 4) donne un effet compensable par étalonnage interne. Ces effets de matrice sont propres à chaque élément et à chaque matrice, ils sont donc à prendre en considération pour toute analyse LIBS d'un échantillon contenant plusieurs éléments terres rares.

CHAPITRE 4: ETUDE DE LA LIBS POUR L'ANALYSE DES DECHETS PLASTIQUES

Les travaux présentés dans ce chapitre sont basés sur l'information élémentaire et moléculaire obtenues sur les spectres LIBS de plusieurs matériaux. Actuellement, la détermination de la composition élémentaire des polymères et des matériaux plastiques est un sujet d'intérêt pour améliorer le recyclage des déchets. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet collaboratif TRIPLE visant à améliorer le tri des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE, D3E ou PEEFV – produits électriques et électroniques en fin de vie). Les expériences présentées visent à évaluer la spectrométrie LIBS pour ses capacités d'identification de matériaux. Parmi les déchets DEEE on peut citer, par exemple, les écrans de télévision ou d'ordinateur, les imprimantes, les téléphones portables ou les équipements ménagers. Une directive européenne (2002/96/CE) vise à rendre obligatoire la valorisation des DEEE.

Le tri des matériaux plastiques est principalement réalisé à l'aide de la spectroscopie vibrationnelle incluant les spectroscopies infrarouge et Raman mais c'est aussi une problématique courante en spectrométrie LIBS. En effet, si la LIBS est restée longtemps une technique strictement dédiée à la détermination des éléments inorganiques certains travaux portent aujourd'hui sur la détermination des composés organiques en s'appuyant sur la richesse des spectres obtenus grâce à cette technique [166, 181, 182].

Les travaux présentés dans ce chapitre sont donc basés sur l'information élémentaire et moléculaire obtenue sur les spectres LIBS de plusieurs matériaux plastiques. Dans un premier temps, le travail a constitué à optimiser les conditions de mesure pour détecter au mieux les éléments présents dans les plastiques en tant qu'additifs (Ca, P, Sb, Br et Cl) à 266 et 532 nm. L'analyse quantitative de ces éléments a ensuite été réalisée. Une comparaison de la réponse élémentaire dans les différents types de plastiques disponibles (polystyrène, polypropylène, acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et un mélange d'ABS et de polycarbonate) a été faite. Basé sur l'information moléculaire et la comparaison de conditions de plasma, un critère permettant de discriminer ces polymères efficacement a ensuite été développé.

1. Stratégie de mesure

Les éléments cibles employés comme retardateurs de flamme sont des composés à base de brome, d'antimoine ou de phosphore ou des additifs comme le calcium. Les plastiques étant en général des matériaux de couleur variées, nous avons choisi de travailler à plusieurs longueurs d'onde laser pour

ainsi évaluer l'intérêt et les limites de chaque condition en vue d'une analyse pour le « tri » de plastiques.

1.1. Optimisation des conditions de mesure à 266 nm

Une optimisation des conditions de mesure a été réalisée avec un laser ayant une longueur d'onde de 266 nm. L'objectif est ici de détecter et de quantifier les éléments employés en tant qu'additifs dans les plastiques, c'est-à-dire Br, Cl, Sb, P et Ca. Les échantillons cibles ont été préparés dans le cadre du projet TRIPLE, car ils constituent la majorité des plastiques triés actuellement et leur composition, ainsi que les concentrations élémentaires sont connues. Dans un premier temps, cette optimisation a été réalisée dans l'air sur une pastille contenant Sb et Br. L'élément test choisi pour suivre l'évolution du signal et du rapport signal sur bruit (SNR) est Sb. Pour déterminer les différentes conditions de mesure testées au cours de cette optimisation, un plan de manipulations a été mis en place afin d'explorer un ensemble de conditions de mesure assez large, sans traiter les expériences à partir d'un plan d'expériences.

Plusieurs configurations pour lesquelles les valeurs des facteurs (énergie laser, temps de délai, porte de mesure et nombre de tirs) ont été évaluées. Les différentes expériences réalisées sont présentées dans le Tableau 44.

Pour les termes énergie et nombre de tirs, une valeur faible (3,5 mJ, 170 tirs), une valeur moyenne (5,5 mJ, 300 tirs) et enfin une valeur élevée (7,5 mJ, 424 tirs) de chacun de ces paramètres sont employées, soit trois niveaux. Pour la porte de mesure et le temps de délai, le nombre de niveaux s'élève à sept. Pour le temps de délai les valeurs employées s'étendent de 68 à 932 ns et pour la porte de mesure de 0,224 à 5,77 μ s.

N° expérience	Energie laser (mJ)	Délai (ns)	Porte (μs)	Nombre de tirs
1	5,5	788	0,224	300
2	5,5	644	5,77	170
3	5,5	212	5,77	300
4	5,5	932	3	424
5	5,5	68	3	170
6	5,5	68	3	424
7	7,5	644	3,7	424
8	3,5	356	2,3	170
9	5,5	932	3	170
10	3,5	356	2,3	424
11	3,5	788	2,3	300
12	5,5	644	5,77	424
13	3,5	500	5,08	300
14	7,5	644	3,7	170
15	5,5	356	0,224	170
16	7,5	212	3,7	300
17	7,5	500	918	300
18	5,5	356	0,224	424

Tableau 44. Matrice d'expériences réalisées pour l'optimisation des conditions de mesure à 266 nm dans l'air

Une fois toutes ces expériences réalisées, une comparaison des signaux d'antimoine seul a seulement été possible car dans l'ensemble des conditions testées, jamais de brome n'a été détecté.

Sans construire de modèle, les conditions de mesure peuvent être comparées en suivant le signal obtenu pour deux raies d'antimoine, Sb I 252,854 nm et Sb I 259,809 nm qui sont des raies non résonantes et donc moins susceptibles de subir un phénomène d'auto-absorption. Les résultats, en termes d'intensité nette, sont présentés dans la Figure 53.

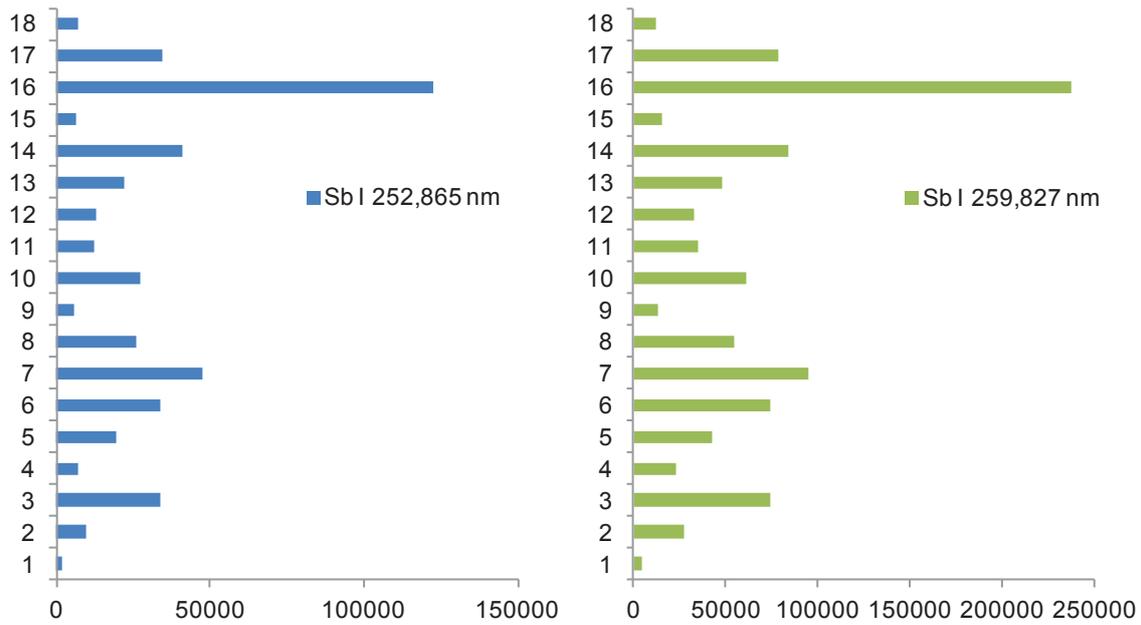


Figure 53. Intensités nettes obtenues pour les raies Sb I 252,825 nm et Sb I 259,844 nm lors de l'optimisation des paramètres de mesure à 266 nm

En terme d'intensité nette, les conditions correspondant à l'expérience 16, c'est-à-dire une énergie de 7,6 mJ, un délai de 212 ns, une porte de mesure de 3,7 μ s et un nombre de tirs égal à 300, apportent le meilleur résultat, et cela pour les deux raies étudiées. Le signal net obtenu sur les mesures 14, 7 et 3 ainsi que dans l'expérience 6 est élevé, mais reste cependant inférieur d'un facteur 2 dans tous les cas.

Ces expériences peuvent aussi être étudiées avec le rapport signal sur bruit qui est représenté, pour les deux raies, sur la Figure 54.

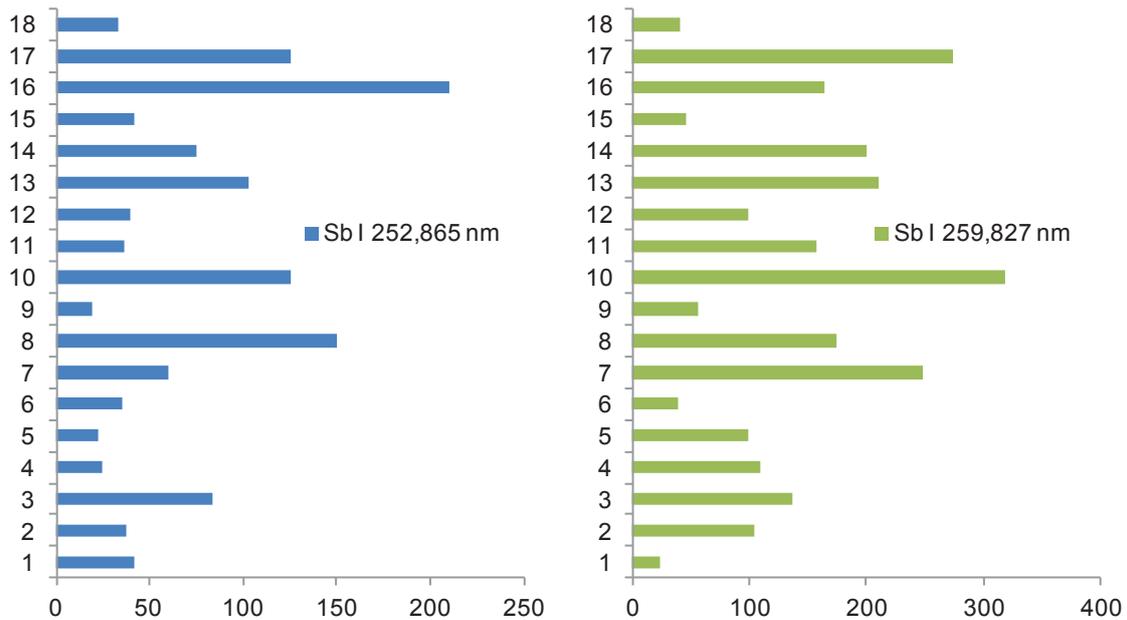


Figure 54. SNR calculés pour les raies Sb I 252,825 nm et Sb I 259,844 nm lors de l'optimisation des paramètres de mesure à 266 nm

Pour la raie Sb I 252,865 nm l'estimation du bruit conduit cette fois à des valeurs de SNR élevés pour les expériences 3, 8, 10, 13, 14, 16 et 17. Dans les cas 8, 10 et 16, un temps de délai et une porte de mesure plutôt courts sont favorables. Le nombre de tirs n'a cependant pas une grande influence sur le rapport signal sur bruit.

Pour la raie Sb I 259,844 nm, les expériences 7, 8, 10, 13, 14, 16 et 17 sont les plus intéressantes en termes de SNR. La valeur optimale n'est pas obtenue dans les mêmes conditions pour les deux raies. Si le signal net donne un résultat unique, l'évolution du fond et de son bruit conduit quant à lui à des optimums très proches. En conclusion, les conditions de la mesure n°16 ont été retenues car elles permettent d'obtenir des intensités nettes ainsi que des SNR assez bons pour l'antimoine.

Les nombres de tirs qui ont été testés dans cette optimisation sont assez importants (300 tirs en un point fixe sur l'expérience 16). Malgré une énergie (7,5 mJ) et donc une fluence élevée, le signal reste similaire sur les 300 tirs. Plusieurs expériences ont été réalisées avec la même énergie et les mêmes conditions temporelles (2 et 12, 5 et 6, 4 et 9, 15 et 16). Le nombre de tirs est le seul paramètre qui diffère entre ces analyses. Les résultats qui ont été obtenus pour les intensités et les SNR sur la raie Sb I 252,844 nm sont présentés sur la Figure 55 et permettent d'affiner l'évaluation de l'influence du nombre de tirs sur la mesure.

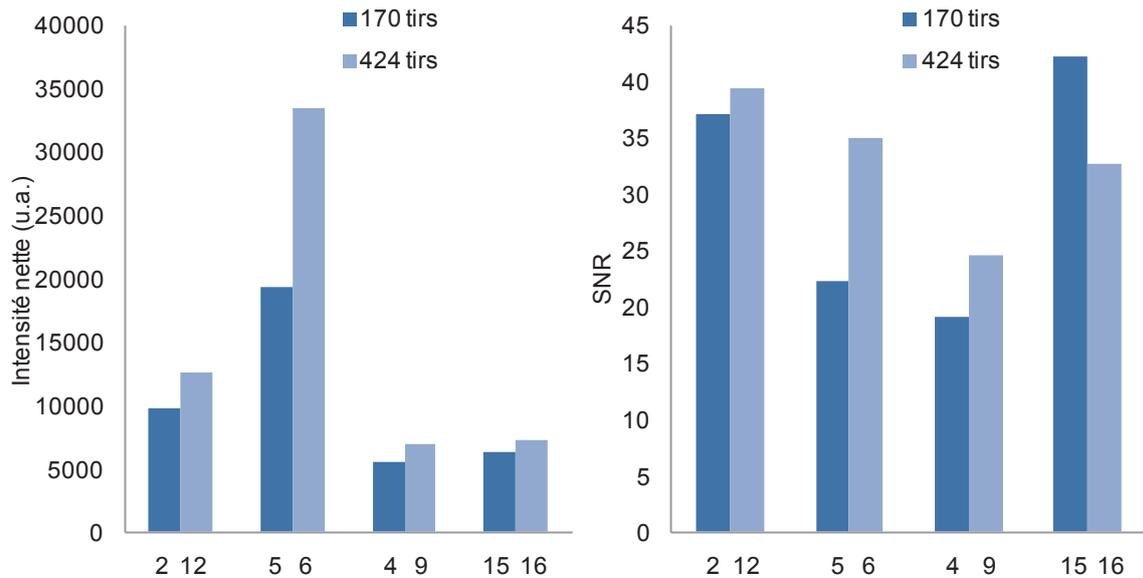


Figure 55. Intensités nettes et SNR obtenus pour les expériences 2 et 12 (5,5 mJ, délai 644 ns, porte 5,77 μ s), 5 et 6 (5,5 mJ, délai 68 ns, porte 3 μ s), 4 et 9 (5,5 mJ, délai 932 ns, porte 3 μ s) et 15 et 18 (5,5 mJ, délai 356 ns, porte 224 ns) lors de l'optimisation des paramètres de mesure à 266 nm

Dans toutes les conditions observées ci-dessus, les intensités nettes obtenues sont plus importantes pour un nombre de tirs égal à 424 tirs. La différence est particulièrement marquée pour les expériences 5 et 6 où un court délai de 68 ns est appliqué. Concernant les SNR, ils sont plus grands pour un nombre de tirs élevés à l'exception des expériences 15 et 16 où on retrouve le phénomène inverse. La particularité de ces expériences est le temps d'intégration de la mesure qui est plus court (224 ns). Dans ce cas-là, le bruit est plus important pour un nombre de tirs élevés, ce qui conduit à un SNR plus faible.

Pour la suite de l'étude, les conditions suivantes sont sélectionnées : une énergie de 5,5 mJ, un temps de délai de 200 ns, une porte de mesure de 3 μ s et un nombre de tirs égal à 200. Les conditions choisies ne permettent pas de détecter le brome alors qu'il est présent à 11% (m/m) dans la pastille modèle et ce quels que soient l'énergie du laser, le temps de délai et la porte de mesure.

L'apport d'hélium au plasma permettant une augmentation du signal des éléments difficilement excités [157, 183], une atmosphère d'hélium est évaluée pour détecter le brome et cela est illustré dans la Figure 56 où les spectres obtenus dans l'air et dans l'hélium sont comparés entre 825 et 829 nm, zone d'émission de Br I 827,244 nm.

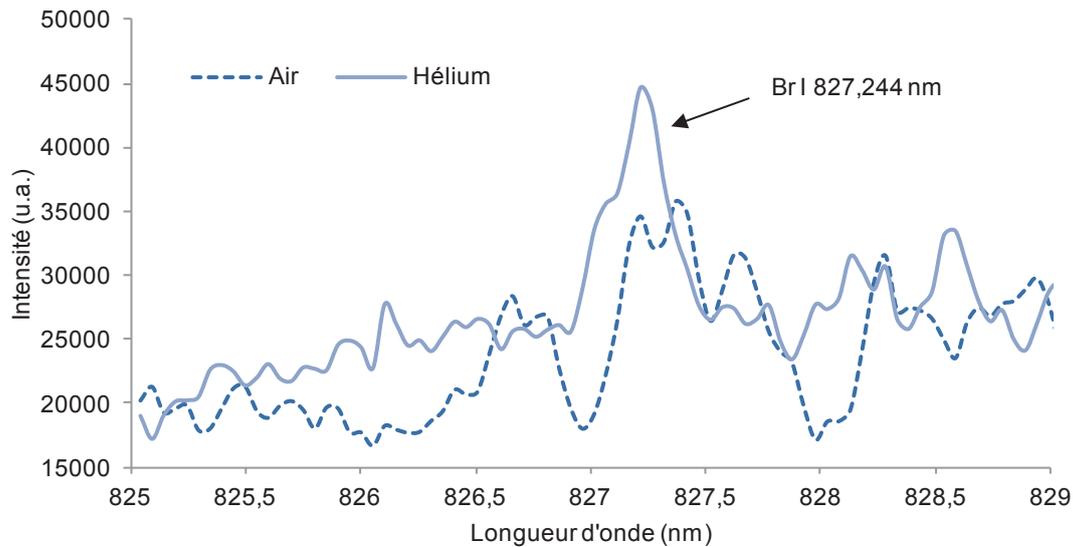


Figure 56. Spectres obtenus pour Br I 827,244 nm dans l'air ou avec une atmosphère d'hélium ($1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Conditions : laser 266 nm, 5,5 mJ, temps de délai 200 ns, porte de mesure 3 μs , 200 tirs

La raie de brome est difficilement détectable dans l'air et elle se différencie peu du fond et de son bruit. Au contraire sous hélium, dans cette région proche infrarouge du spectre, le fond évolue peu mais son bruit est différent comme le montre la Figure 56. Le RSD_b est de 18% pour l'air et de 7% pour l'hélium dans la zone comprise entre 827,5 nm et 828,5 nm. L'expansion du plasma sous hélium est plus rapide que sous air, de part la faible densité et la bonne conductibilité thermique de ce gaz. De plus, la densité électronique moins élevée conduit à des fonds plus bas sur certaines régions du spectre et en particulier dans l'UV autour de 200 nm.

La détection LIBS se faisant simultanément sur l'ensemble des éléments, il est indispensable de vérifier l'impact de l'atmosphère de travail sur les autres éléments de l'étude. Une comparaison des spectres obtenus pour P I 253,560 nm dans l'air, l'argon et l'hélium a aussi été réalisée et est présentée sur la Figure 57.

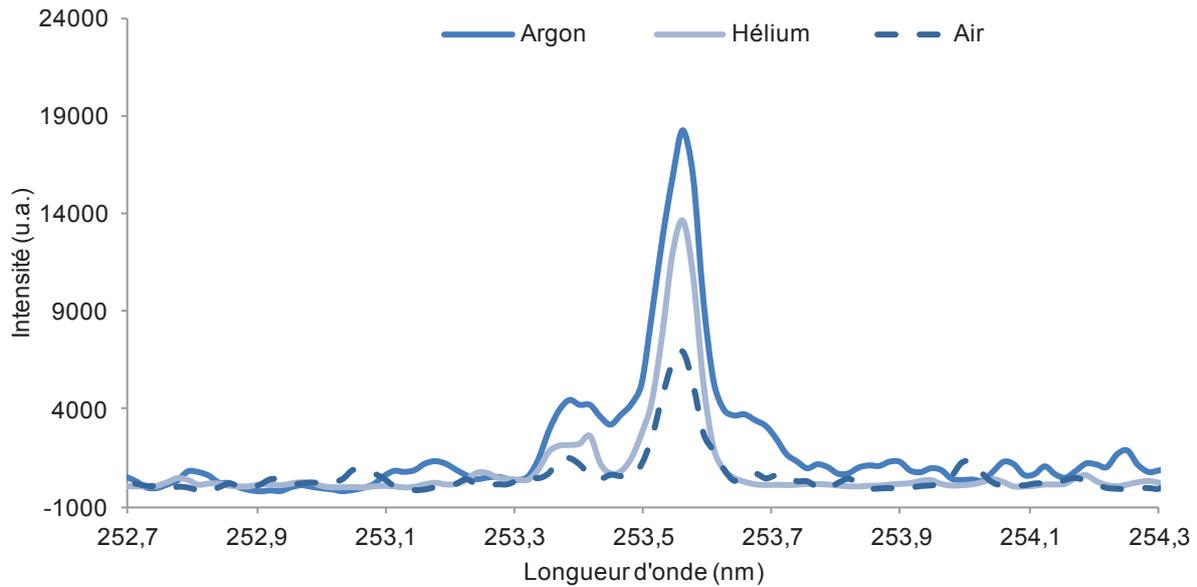


Figure 57. Spectres obtenus pour P I 253,560 nm avec une atmosphère d'argon (0,2 L/min), d'hélium (1 L.min⁻¹) et d'air. Mêmes conditions que pour la Tableau 60.

L'intensité de la raie P I 253,560 nm est plus élevée sous argon et sous hélium en comparaison avec celle obtenue dans l'air. La même amélioration est obtenue pour les raies de chlore et d'antimoine. De plus, l'élargissement sous hélium est également moindre en comparaison avec l'argon. Pour toutes ces raisons une atmosphère d'hélium est donc favorable pour P, Sb, Cl et Br et sera conservée pour la suite de l'étude.

1.2. Optimisation des conditions de mesure à 532 nm

L'optimisation des conditions de mesure a aussi été réalisée à 532 nm. L'hélium est également employé afin d'améliorer la détection du brome.

Le débit d'hélium a donc été optimisé en suivant le signal de plusieurs éléments et bandes moléculaires. Si dans la partie précédente la présence d'hélium était assurée par un débit fixé, nous avons ici évalué l'impact de ce débit sur les signaux sachant que c'est l'atmosphère d'hélium qui est importante et donc un remplissage sans fuite de la cellule qui est attendu.

Un autre paramètre essentiel en spectrométrie LIBS est la fluence contrôlé par l'énergie du laser. Des énergies de 12, 20 et 33 mJ correspondant à des fluences allant de 100 à 270 J.cm⁻² ont été testés pour différents débits d'hélium. En effet, suivant le régime d'irradiance utilisé l'optimisation du débit d'hélium peut être différente. Ce travail a été réalisé sur un échantillon de plastique contenant du brome et de l'antimoine et les résultats obtenus pour Br I 827,244 nm en termes d'intensité nette et de SNR sont présentés sur la Figure 58 et la Figure 59 respectivement.

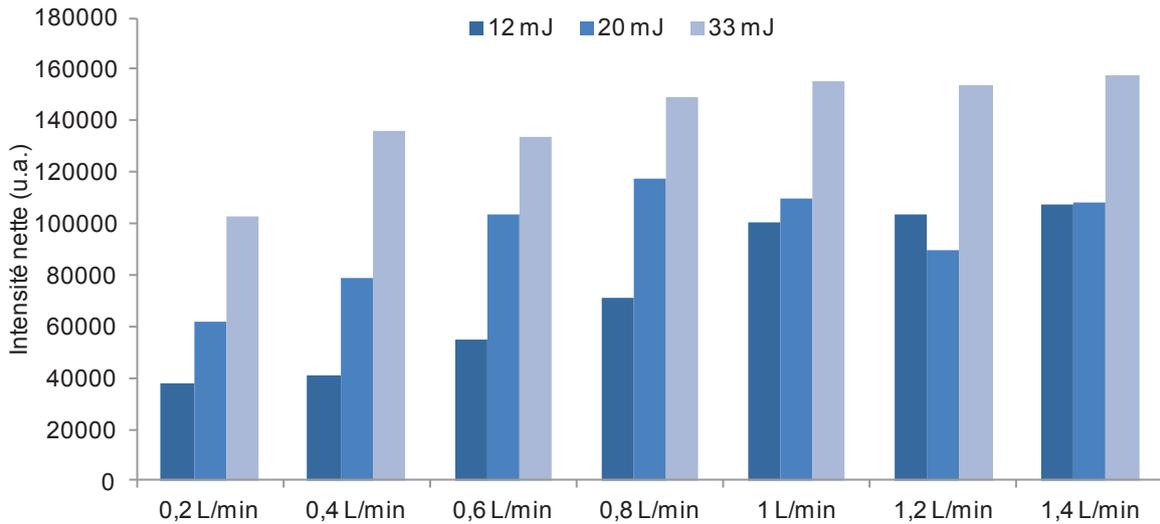


Figure 58. Intensités nettes obtenues pour Br I 827,244 nm pour différentes énergies laser (12, 20 et 33 mJ) pour plusieurs débits d'hélium. Mêmes conditions que pour la Figure 60.

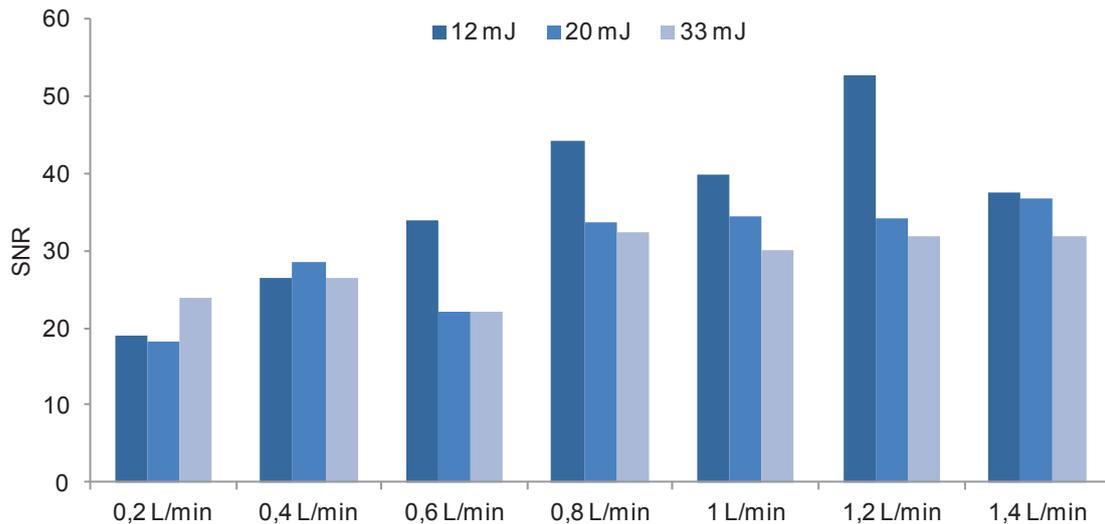


Figure 59. SNR obtenus pour Br I 827,244 nm pour différentes énergies laser (12, 20 et 33 mJ) pour plusieurs débits d'hélium. Mêmes conditions que pour la Figure 60.

D'après les résultats obtenus sur la Figure 58, plus la fluence est élevée plus l'intensité est grande. La différence entre les énergies de 12 et 20 mJ est visible pour les débits d'hélium inférieurs à 1 L.min⁻¹. Au dessus de cette valeur, cette différence est moins significative. De plus, on peut observer qu'au dessus de 1 L.min⁻¹ l'intensité nette ne varie plus pour une fluence donnée. Le fond et donc le bruit augmentent aussi sous l'effet d'une fluence plus importante et cela est visible grâce aux SNR présentés sur la Figure 59. En effet, les SNR les plus importants ne sont pas observés pour une forte fluence mais plutôt pour celle de 100 J.cm⁻². Pour un débit inférieur à 0,6 L.min⁻¹, aucune différence significative n'est observée entre les différentes fluences mais au-delà de cette valeur et jusqu'à 1,2

L.min⁻¹ les SNR obtenus pour une énergie laser de 12 mJ sont plus grands. L'utilisation de l'hélium apporte une réelle amélioration sur la raie de brome.

Les résultats, sur un échantillon de plastique contenant du calcium, sont présentés dans la Figure 60. L'énergie du laser a été, dans un premier temps, fixée à 12 mJ. En effet, cette énergie est limitée par deux facteurs : il faut qu'elle soit suffisante pour détecter le brome mais pas trop élevée pour ne pas briser la fenêtre de la cellule d'ablation employée.

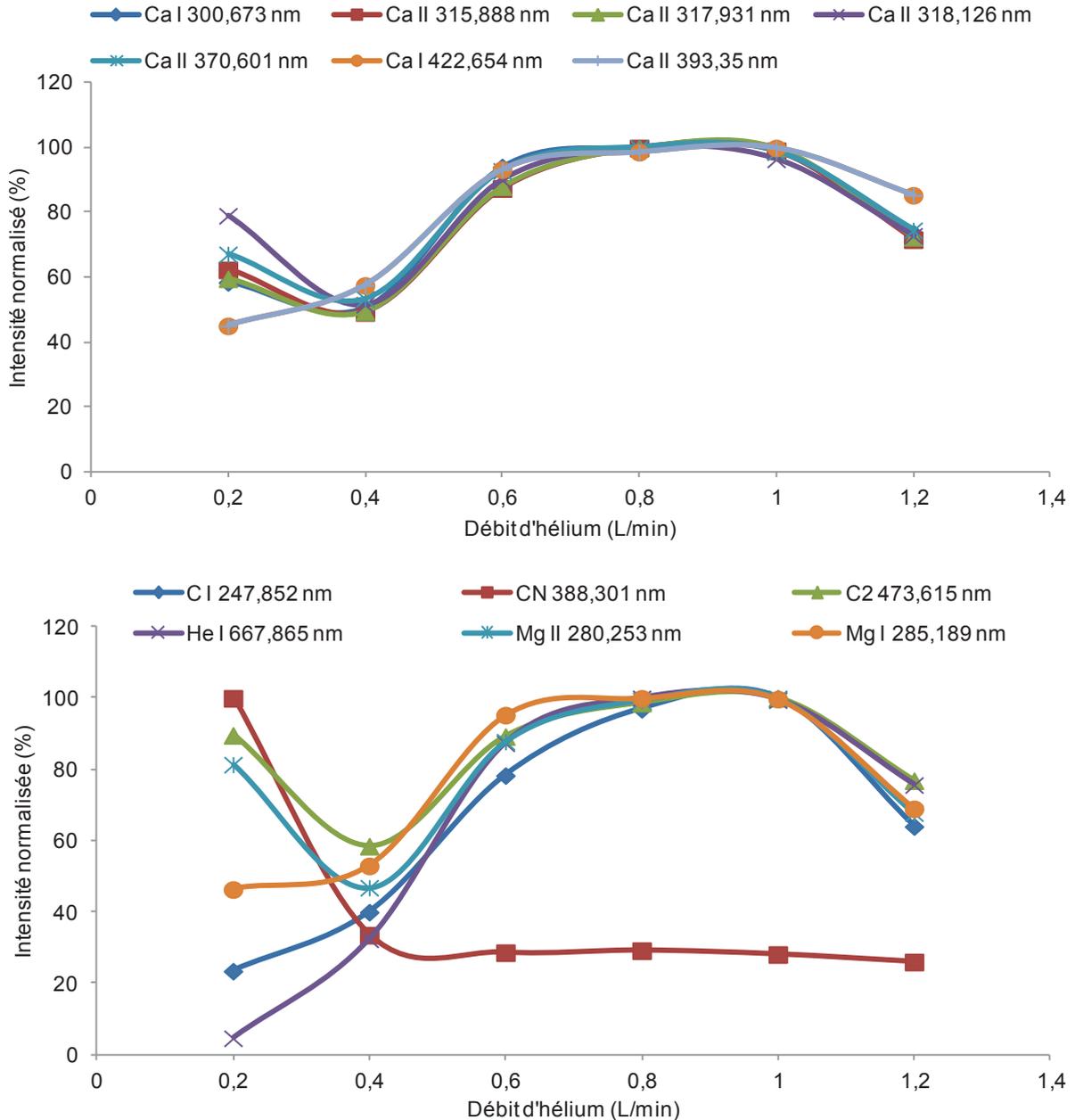


Figure 60. Evolution de l'intensité nette, normalisée par rapport au maximum, de différentes raies de Ca, C, Mg et He et des bandes moléculaires C₂ et CN en fonction du débit d'hélium. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, délai 300 ns, porte de mesure 10 µs, 120 tirs

L'intensité nette des raies de Ca, atomiques et ioniques, augmentent avec le débit d'hélium jusqu'à 0,6 L.min⁻¹, un plateau est alors observé et au-dessus de 1 L.min⁻¹ on observe une diminution de cette intensité. Le même phénomène est observé pour les raies de Mg. Les raies d'hélium atteignent aussi leur maximum entre 0,8 et 1 L.min⁻¹. Le comportement inverse est observé pour la bande CN à 388,301 nm. Ceci s'explique par le fait que l'échantillon analysé est un mélange d'acrylonitrile, de 1,3-butadiène et de styrène et contient donc des groupements CN. Ce signal est stable à partir de 0,6 L.min⁻¹ puisque l'origine des bandes CN est alors uniquement liée aux groupements présents dans l'échantillon et non à des recombinaisons avec l'azote présent dans l'air. Un débit de 0,6 L.min⁻¹, au moins, est donc nécessaire pour obtenir une atmosphère d'hélium sans trace d'air et donc d'azote.

A partir des SNR mesurés sur différentes pastilles de concentrations connues, un bilan des effets conjugués de la fluence du laser et du débit d'hélium sur la limite de détection pour le brome, l'antimoine et le calcium est présenté dans le Tableau 45.

Energie (mJ)	Fluence (J.cm ⁻²)	He (L.min ⁻¹)	Sb I 259,81 nm	Br I 827,24 nm	Ca II 315,89nm
12	100	0,2	0,081	1,7	0,69
		0,6	0,065	1,0	0,32
		1	0,042	0,8	0,24
		1,4	0,069	0,9	0,36
20	164	0,2	0,065	1,8	0,27
		0,6	0,064	1,5	0,31
		1	0,071	1,0	0,28
		1,4	0,066	0,9	0,21
33	270	0,2	0,069	1,4	0,25
		0,6	0,068	1,5	0,14
		1	0,064	1,1	-
		1,4	0,057	1,0	0,19

Tableau 45. Limites de détection (% m/m) calculées en fonction de l'énergie laser et du débit d'hélium. Conditions : laser 532 nm, délai 300 ns, porte de mesure 10 µs, 120 tirs

Les résultats obtenus pour les limites de détection sont en accord avec ceux trouvés précédemment. Les meilleures limites de détection obtenues pour Sb et Br sont respectivement de 0,042 % et 0,8 % (m/m). Ces deux éléments étant les plus limitant, car toujours présents en plus faible concentration par rapport à Ca, les conditions retenues sont donc une énergie de 12 mJ et un débit d'hélium de 1 L.min⁻¹.

A fluence et débit de gaz optimisés, les paramètres temporels (temps de délai et porte de mesure) ont ensuite été affinés avec pour double objectif : une détection sensible des éléments clés (Br, Sb, P, etc.)

ainsi qu'une information moléculaire fiable (détection de C, CN, C₂, etc.), cette deuxième approche sera présentée plus loin.

Aussi, différents temps de délai et temps d'intégration ont été testés sur un échantillon de plastique contenant de l'antimoine et du brome et les résultats sont présentés sur la Figure 61.

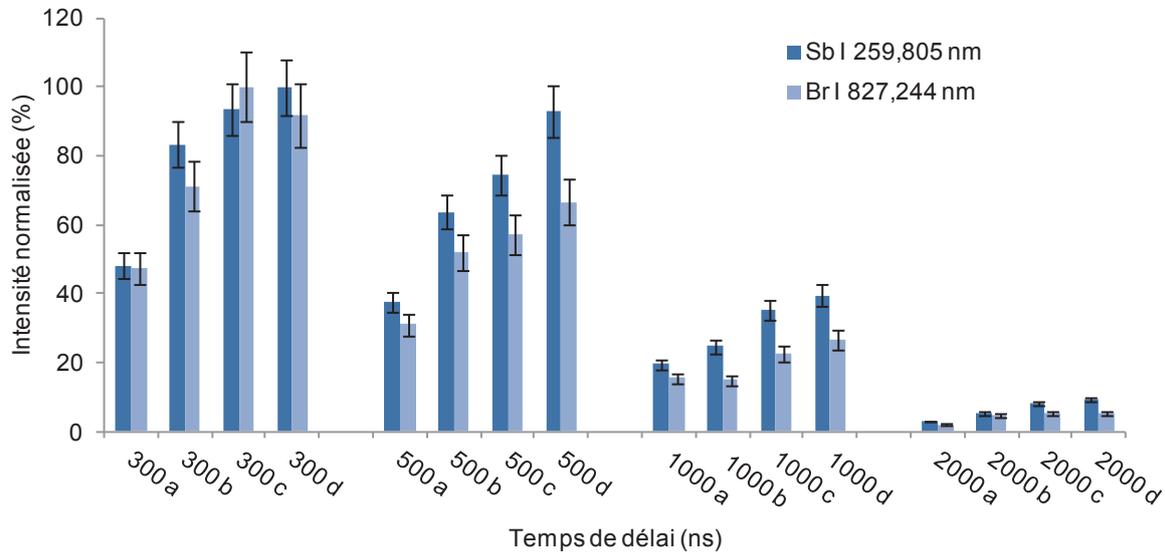


Figure 61. Intensités normalisées par rapport au maximum pour Sb I 259,805 nm et Br I 827,244 nm en fonction du temps de délai (300 ns à 2000 ns) et du temps d'intégration (a : 0,5 μs, b : 1 μs, c : 1,5 μs et d : 10 μs). Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 120 tirs, He 1 L.min⁻¹

D'après les résultats présentés sur la Figure 61, le signal est plus important pour le plus court temps de délai, c'est-à-dire 300 ns. Plus ce délai augmente, plus l'intensité des raies d'antimoine et de brome étudiées diminue. La durée de la porte, soit le temps d'intégration, est ici bien moins important à sélectionner. Pour chaque temps de délai, le signal est faiblement amélioré pour la porte de mesure la plus grande, c'est-à-dire 10 μs. Les raies de Sb et Br sont des raies I et un temps d'intégration long favorise leur détection. L'utilisation d'un temps d'intégration long favorise aussi la diminution du fond spectral et du bruit, ce qui permet d'obtenir de meilleures limites de détection et de détecter le brome. Dans la suite de l'étude, un temps de délai de 300 ns et un temps d'intégration de 10 μs seront donc conservés pour le travail à 532 nm dans l'hélium puisque ces conditions donnent les intensités les plus élevées.

2. Sensibilité des éléments dans les différents plastiques

Chaque élément d'intérêt est présent dans les différentes matrices de plastique (A, C, H ou P) à différentes concentrations, de 1 à 20 % (% m/m). Ces concentrations sont données dans le Tableau 16 (cf. Chapitre 2). Ces différents échantillons permettent de réaliser un étalonnage pour chaque élément (Ca, P, Cl, Br et Sb) dans les différentes matrices étudiées. Cette analyse quantitative a été réalisée

pour plusieurs longueurs d'onde laser (266, 355 et 532 nm). Dans un but de meilleure lisibilité du document, les résultats obtenus pour tous les éléments de l'étude seront donnés à 532 nm et seul le cas du phosphore sera exposé pour 266, 355 et 532 nm.

2.1. Résultats obtenus pour une longueur d'onde laser de 532 nm

L'objectif principal, ici, est de déterminer si les pentes obtenues pour les étalonnages réalisés dans les différentes matrices de plastique disponibles sont proches ou non et donc de savoir si la détection est possible dans ces différentes matrices avec des erreurs ou non.

2.1.1. Calcium

Les étalons de calcium, de concentration allant de 1 à 20 %, ont été analysés dans les conditions optimisées pour une longueur d'onde laser de 532 nm. Chaque mesure de quatre fois 120 tirs est également répétée quatre fois. Plusieurs raies sont employées et présentées dans le Tableau 46.

Longueur d'onde	I/II	A (s ⁻¹)	E _i (cm ⁻¹)	E _k (cm ⁻¹)
315,887	II	3,1.10 ⁸	25191	56839
370,607	II	8,8.10 ⁷	25191	52166
373,698	II	1,7.10 ⁸	25414	52166
854,205	II	9,9.10 ⁶	13710	25414
866,219	II	1,06.10 ⁷	13650	25191

Tableau 46. Raies de calcium utilisées pour l'analyse quantitative

Ces différentes raies, toutes ioniques, ont été utilisées pour l'étalonnage du calcium dans les différents matériaux plastiques. Les résultats, en termes de pente et de linéarité, sont présentés pour la raie Ca II 315,887 nm dans les matrices A, C, H et P dans le Tableau 47.

Matrice	Modèle	Pente	R ²
ABS	linéaire	28120	0,9867
ABS-PC	linéaire	24816	0,9802
HIPS	linéaire	22626	0,9904
PP	linéaire	16978	0,9594

Tableau 47. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du calcium dans les différents plastiques sur Ca II 315,887 nm. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 300 ns, 10 μs, gain 150, 120 tirs, somme de 4 spectres, 4 répétitions par étalon

Les résultats, en ce qui concerne la linéarité, sont plutôt bons pour les matrices A, C et H. Pour la matrice P cette linéarité est plus faible. Les pentes obtenues sont différentes d'une matrice à l'autre

avec cependant trois valeurs proches pour ABS, ABS-PC et HiPS. Les échantillons de plastiques sont composés de différents polymères et additifs, ce qui peut impliquer une variation de l'efficacité d'ablation et par conséquent des propriétés du plasma et éventuellement de sa stœchiométrie. Ces effets de matrice seront étudiés par la suite. Différentes techniques de normalisation ont été testées soit par une raie de la matrice C I 247,852 nm soit par une raie d'hélium He I 667,865 nm et les coefficients de détermination obtenus après normalisation sont présentés dans le Tableau 48.

Matrice	Sans normalisation	Normalisation C	Normalisation He
ABS	0,9867	0,9785	0,9963
ABS-PC	0,9802	0,9830	0,9160
HIPS	0,9904	0,9649	0,9940
PP	0,9594	0,9575	0,8912

Tableau 48. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du calcium dans les différents plastiques avec ou sans normalisation sur Ca II 315,887 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

La normalisation par la raie de carbone n'améliore pas les résultats, en effet les R^2 sont déjà proches de 0,99. De même, la raie d'hélium ne permet pas d'amélioration nette dans tous les cas, on observe une faible amélioration pour les plastiques de type A et H. D'autres raies de calcium ont été étudiées, donnant des résultats assez similaires à ceux obtenus sur Ca II 315,887 nm. Au contraire, la raie Ca II 854,153 nm donne de très bons résultats en termes de linéarité et les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 49.

Matrice	Modèle	Pente	R^2
ABS	linéaire	34894	0,9915
ABS-PC	linéaire	35195	0,9980
HIPS	linéaire	37155	0,9772
PP	linéaire	26226	0,9995

Tableau 49. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du calcium dans les différents plastiques sur Ca II 854,153 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

Les coefficients de détermination sont tous très proches de 1 pour cette raie de calcium. La zone spectrale étant libre de toute autre émission et le fond spectral étant également très faible, on peut supposer que les faibles variations du signal et du fond d'un plastique à l'autre conduisent à une pente mieux définie et par suite à une meilleure linéarité. Cependant, la variation de pente est également présente entre le groupe ABS/ABS-PC/HiPS et le PP. Comme sur la raie Ca II 315,887 nm, les pentes sont différentes d'un plastique à l'autre, surtout pour la matrice P qui présente une pente très inférieure aux autres.

Ces pentes, avec ou sans normalisation par le carbone ou l'hélium, ont été comparées. Pour cela, elles ont été normalisées par rapport à la pente moyenne obtenue sur les quatre plastiques étudiés. Les résultats sont présentés pour la raie Ca II 315,887 nm et Ca II 854,153 nm sur la Figure 62 et la Figure 63 respectivement.

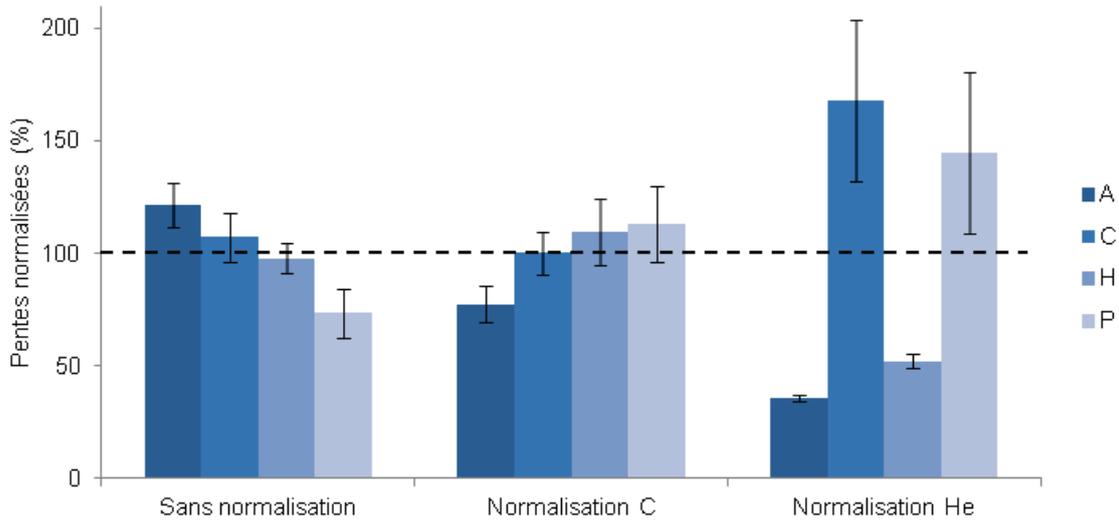


Figure 62. Pentas obtenues lors de l'étalonnage sur Ca II 315,887 nm en fonction de la nature du polymère (A, H, C, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 4 et le nombre de répliques par standard est de 4.

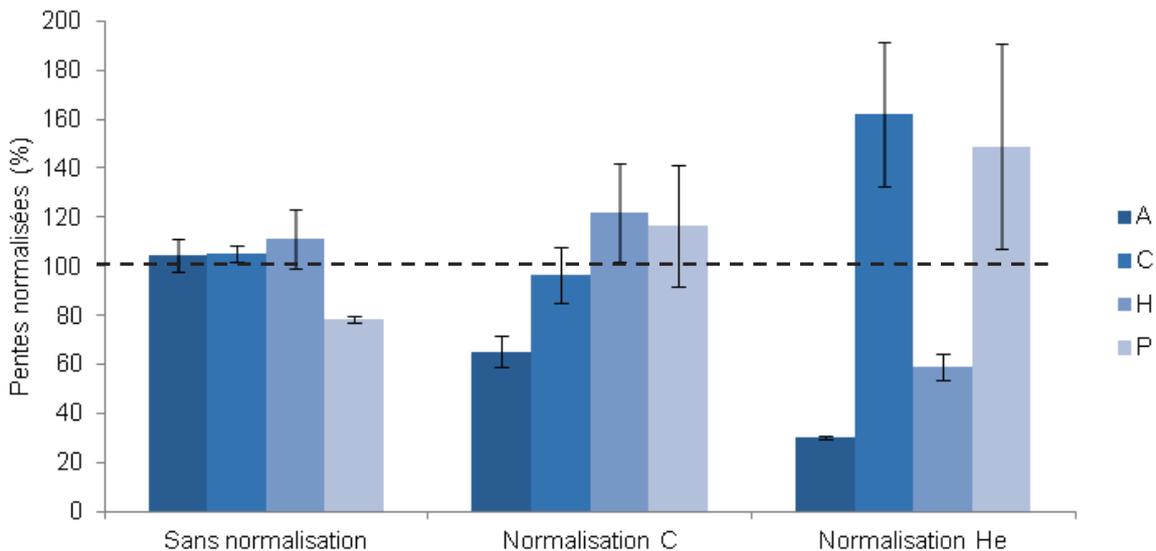


Figure 63. Pentas obtenues lors de l'étalonnage sur Ca II 854,153 nm en fonction de la nature du polymère (A, H, C, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 4 et le nombre de répliques par standard est de 4.

Pour les deux raies de calcium présentées, la normalisation ne réduit pas l'effet de la nature du plastique. La normalisation par la raie de carbone montre d'un côté, des différences liées à la composition en carbone des plastiques, ce qui peut expliquer ce résultat. D'un autre côté la normalisation par l'hélium accentue les différences entre les polymères. Le signal d'hélium est plus faible pour les fortes concentrations en calcium dans les matrices C et P, ce qui conduit à une sensibilité plus élevée dans ces matrices. La diminution du signal d'hélium pour les fortes teneurs dans ces échantillons amène donc à des linéarités très moyennes et la valeur moyenne n'est donc pas la meilleure référence pour la comparaison des pentes. Il existe un effet de matrice plus marqué pour les échantillons de plastique de type P, visible sur les deux raies de calcium lorsqu'aucune normalisation n'est appliquée. Cependant, pour la raie Ca II 854,153 nm, les pentes sont proches de 100 % pour A, C et H et seul P diffère de cette valeur. La sensibilité semble donc moins importante dans le polypropylène en comparaison avec les autres polymères étudiés. Les plasmas formés sur ces différentes matrices seront donc étudiés par la suite grâce à certains critères analytiques comme la température de plasma ou le rapport d'une raie II sur une raie I.

2.1.2. Phosphore

Les étalons de phosphore, de concentration allant de 1 à 13 %, ont été analysés par spectrométrie LIBS à 532 nm, dans les conditions optimisées. La raie utilisée pour l'analyse quantitative est P I 253,560 nm. Les résultats obtenus, en termes de pente et de linéarité sont présentés dans les matrices A, H et P dans le Tableau 50.

Matrice	Modèle	Pente	R ²
ABS	linéaire	12835	0,9707
HIPS	linéaire	11838	0,9600
PP	linéaire	11828	0,9865

Tableau 50. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques sur P I 253,560 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

Pour les trois types de plastiques, les linéarités obtenues sont assez moyennes et contrairement à l'étalonnage du calcium les pentes sont très proches. L'effet de matrice entre le groupe (ABS, HiPS) et PP est donc moins marqué sur le phosphore. Néanmoins, les différentes techniques de normalisation ont été employées, soit par une raie de la matrice (C I 247,852 nm) soit par une raie d'hélium (He I 667,865 nm) et les coefficients de détermination obtenus sont présentés dans le Tableau 51.

Matrice	Sans normalisation	Normalisation C	Normalisation He
ABS	0,9707	0,9761	0,9747
HIPS	0,9600	0,9922	0,9587
PP	0,9865	0,9906	0,9969

Tableau 51. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

Initialement, les linéarités sont voisines de 0,97 et dans ce cas là, la normalisation par la raie C I 247,852 nm améliore la linéarité sur les trois matrices pour obtenir un R^2 proche de 0,99. La raie de phosphore étudiée est une raie atomique très proche en longueur d'onde de la raie de carbone, ce qui peut expliquer que la normalisation améliore les résultats puisque ces deux raies semblent subir les mêmes variations au long de l'étalonnage. Les pentes obtenues pour les trois matrices sont assez similaires sans normalisation et elles ont été comparées en utilisant la valeur moyenne des trois pentes avec ou sans normalisation. Les résultats sont présentés sur la Figure 64.

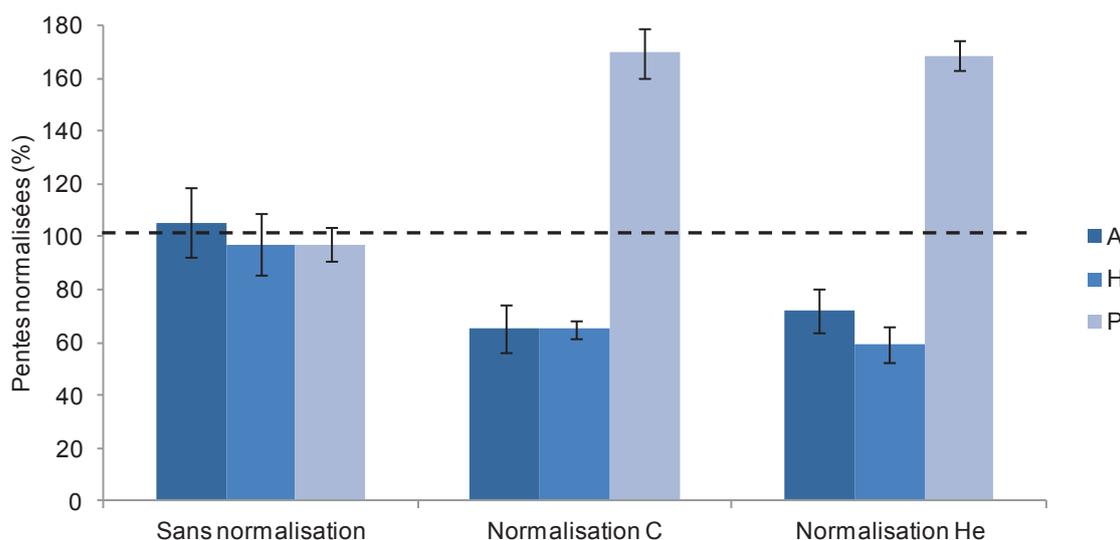


Figure 64. Pentes obtenues lors de l'étalonnage sur P I 253,560 nm en fonction de la nature du polymère (A, H, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 5 et le nombre de répliques par standard est de 4.

Les pentes obtenues pour les trois matrices étudiées sont très proches et aucun effet de matrice n'est observé pour le phosphore.

Si la normalisation avec la raie de carbone améliore la linéarité à l'intérieur d'une même matrice, les pentes sont très différentes suivant la matrice et la teneur en carbone. En effet, les sensibilités obtenues pour A et H sont similaires mais celle obtenue pour P est beaucoup plus importante une fois le signal normalisé par le carbone. Comme il avait été expliqué pour le calcium, la teneur en carbone est très différente d'un polymère à l'autre et cette normalisation accentue les effets de matrice observés. Dans

le cas du phosphore, la normalisation à l'hélium suit la même tendance que pour le carbone avec une réponse significativement différente pour le polypropylène.

2.1.3. Antimoine

Les étalons d'antimoine, de concentration allant de 0,5 à 6 %, ont été analysés par spectrométrie LIBS à 532 nm, dans les conditions optimisées pour cette longueur d'onde. Plusieurs raies sont « disponibles » pour l'analyse quantitative, c'est-à-dire libre d'interférences spectrales, sensibles et non auto-absorbées pour des concentrations élevées en calcium. Ces différentes raies sont présentées dans le Tableau 52.

Longueur d'onde	I/II	A (s ⁻¹)	E _i (cm ⁻¹)	E _k (cm ⁻¹)
252,848	I	1,77.10 ⁸	9854	49391
259,806	I	2,1.10 ⁷	8512	46991
276,986	I	1,9.10 ⁸	9854	45945
287,792	I	4,24.10 ⁷	8512	43289
302,976	I	2,6.10 ⁸	16395	49391
323,244	I	3,07.10 ⁷	18464	49391
326,754	I	4,95.10 ⁷	16395	46991

Tableau 52. Raies d'antimoine utilisées pour l'analyse quantitative

Ces différentes raies, toutes atomiques, ont été utilisées pour l'étalonnage de l'antimoine dans les différents plastiques. Les résultats obtenus, en termes de pente et de linéarité sont présentés dans les matrices A, C et P dans le Tableau 53 pour la raie Sb I 259,805 nm.

Matrice	Modèle	Pente	R ²
ABS	linéaire	18117	0,9651
ABS-PC	linéaire	11635	0,9982
PP	linéaire	17239	0,9998

Tableau 53. Résultats obtenus lors de l'étalonnage de l'antimoine dans les différents plastiques sur Sb I 259,805 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

La linéarité est très bonne pour les matrices C et P et nettement moins bonne pour A. Cette étude a été menée sur toutes les raies présentées dans le Tableau 52 et les résultats sont présentés dans le Tableau 54.

Longueur d'onde (nm)	A	C	P
252,848	0,9811	0,9892	0,9973
259,806	0,9651	0,9982	0,9998
276,986	0,9693	0,9889	0,9953
287,792	0,9589	0,9892	0,9981
302,976	0,9676	0,9955	0,9983
323,244	0,9686	0,9852	0,9996
326,754	0,9534	0,9894	0,9976

Tableau 54. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage de l'antimoine avec différentes raies pour les trois types de plastiques (A, C et P)

Le même comportement est retrouvé pour l'étalonnage de ces différentes raies d'antimoine. Pour la matrice A, les résultats sont assez moyens en terme de linéarité, un peu meilleurs pour la matrice C et très bon pour la matrice P. Comme pour les autres éléments étudiés, des techniques de normalisation ont été testées et les résultats sur la raie Sb I 259,805 nm sont présentés dans le Tableau 55.

Matrice	Sans normalisation	Normalisation C	Normalisation He
ABS	0,9651	0,9581	0,9537
ABS-PC	0,9982	0,9939	0,9353
PP	0,9998	0,9879	0,9501

Tableau 55. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage de l'antimoine dans les différents plastiques avec ou sans normalisation sur Sb I 259,805 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

Aucune amélioration de la linéarité n'est observée pour la matrice A en normalisant le signal par celui de la raie C I 247,852 nm et comme pour les autres éléments étudiés la normalisation avec la raie d'hélium n'améliore pas les résultats. Les pentes obtenues pour les droites d'étalonnage de l'antimoine sont peu différentes d'une matrice à l'autre. Comme précédemment, ces pentes ont été normalisées par rapport à la valeur moyenne et sont représentées sur la Figure 65.

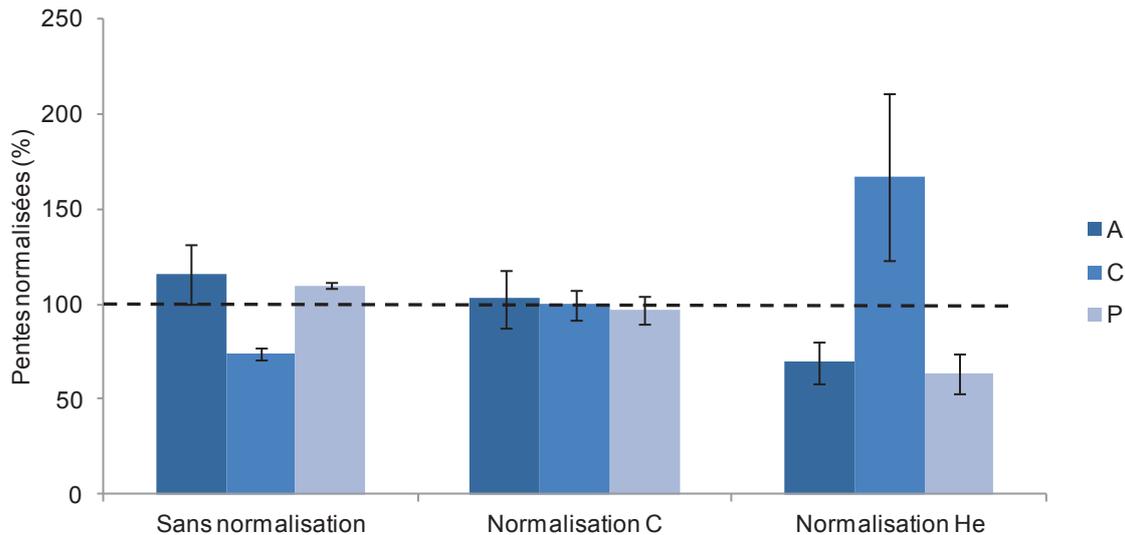


Figure 65. Pentés obtenues lors de l'étalonnage sur Sb I 259,805 nm en fonction de la nature du polymère (A, C, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 5 et le nombre de répliques par standard est de 4.

Dans ce cas aussi, une variation entre ABS (A) et ABS-PC (C) est observée et, au contraire des deux autres éléments, la matrice P (PP) ne présente pas une variation significative de sensibilité et cette variation est compensée par la normalisation au carbone. La pente obtenue, après normalisation, est proche de 100 %, c'est-à-dire la valeur moyenne des trois pentes, et cela pour A, C et P. Même si la composition en carbone est différente d'un plastique à l'autre, la normalisation par cet élément diminue l'influence de la matrice sur le signal d'antimoine.

2.1.4. Brome

Le brome est un élément présent à travers deux additifs : le TBBA et un mélange de TBBA et de trioxyde d'antimoine. Trois matrices contiennent donc du brome avec à chaque fois deux types d'additifs. Dans le lot 1 (TBBA) Br est présent à des concentrations allant de 1 à 20 % (m/m) et dans le lot 2 (TBBA + Sb₂O₃) sa concentration s'étend de 1 à 11 % (m/m). Les conditions de mesure sont celles qui ont été optimisées précédemment. Seule une raie sensible de brome est détectée à 827,244 nm. Les résultats en termes de linéarité pour les deux lots d'échantillons sont présentés dans le Tableau 56.

Lot	Matrice	Modèle	Pente	R ²
1	ABS	linéaire	2721	0,9703
2	ABS	linéaire	3747	0,9980
1	ABS-PC	linéaire	3756	0,8297
2	ABS-PC	linéaire	3545	0,9087
1	PP	linéaire	4813	0,9981
2	PP	linéaire	5087	0,9939

Tableau 56. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du brome dans les différents plastiques (2 lots) sur Br I 827,244 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

Les linéarités obtenues sont assez proches pour les matrices A et P, cependant dans le plastique de type C ces valeurs sont plus faibles (0,82 et 0,90). Pour améliorer la linéarité, le signal a été normalisé avec celui du carbone et de l'hélium. Les résultats sont présentés dans le Tableau 57.

Lot	Matrice	Sans normalisation	Normalisation C	Normalisation He
1	ABS	0,9703	0,8353	0,9360
2	ABS	0,9980	0,9821	0,9889
1	ABS-PC	0,8297	0,9922	0,9526
2	ABS-PC	0,9087	0,6894	0,9538
1	PP	0,9981	0,9930	0,9904
2	PP	0,9939	0,9876	0,9987

Tableau 57. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du brome dans les différents plastiques (2 lots) avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

La normalisation par la raie d'hélium apporte globalement une amélioration sur la linéarité, et en particulier pour les droites d'étalonnages réalisées sur le plastique de type C. En effet, une amélioration significative de la détection de Br étant possible par ajout d'hélium, les signaux de He et Br sont bien corrélés et une compensation des variations de Br est logique par division grâce à la raie d'hélium.

Pour ce qui est de la sensibilité, les pentes obtenues varient globalement en trois groupes. Quel que soit l'additif, le polypropylène conduit à une pente plus élevée avec des valeurs proches pour les deux additifs. Au contraire dans ABS, la sensibilité est faible pour l'additif 1. Les trois autres valeurs sont très proches (ABS et ABS-PC pour les deux additifs). Une comparaison, incluant les normalisations, a donc été faite en prenant pour référence la valeur moyenne de ces pentes pour les trois matrices dans les deux lots. Les résultats sont présentés sur la Figure 66.

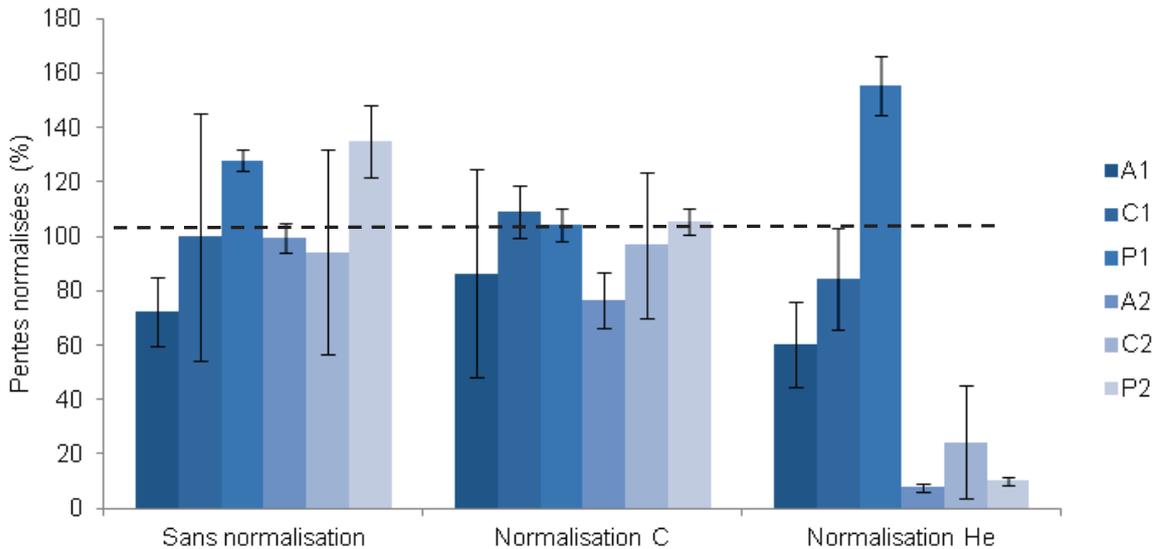


Figure 66. Pentés obtenues lors de l'étalonnage sur Br I 827,244 nm en fonction de la nature du polymère (A1, C1, P1 pour le lot 1 et A2, C2, P2 pour le lot 2) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 3 ou 4 et le nombre de répliques par standard est de 4.

Les pentés obtenues lors de l'étalonnage sont assez différentes lorsqu'aucune normalisation n'est appliquée. En normalisant par le signal du carbone, cet écart tend à se réduire avec des barres d'incertitude (s_{b1}) qui restent tout de même importantes. La normalisation par l'hélium donne là aussi des résultats contrastés avec un signal d'hélium très différent sur les matrices A2, C2 et P2. Pour les matrices A2 et C2 une diminution du signal de l'hélium est observé pour les plus fortes concentrations en Br, ce qui réduit fortement la sensibilité. Au niveau analytique, cette normalisation n'a pas d'intérêt pour réduire les effets de matrice observés, au contraire l'écart entre les pentés est très important et d'un lot à l'autre les résultats sont très différents. La normalisation par l'hélium permet, au contraire, de discriminer les deux lots d'échantillons. Le même phénomène a été rencontré lors de l'étalonnage du calcium dans la partie 2.1.1.

2.1.5. Chlore

Le chlore est présent uniquement dans deux matrices de plastiques (H et P), de plus ces échantillons ont été fournis très tard dans le cours de l'étude à des concentrations allant de 1 à 20 %. Cet élément est difficile à détecter, comme le brome, puisque la raie utilisée ici pour l'analyse quantitative est Cl I 837,594 nm et cette transition possède un niveau d'énergie élevée. L'utilisation d'une atmosphère d'hélium est donc utile. Les conditions de mesure sont celles qui ont été optimisés précédemment. Les résultats pour l'étalonnage du chlore en ce qui concerne les pentés et la linéarité obtenues sont présentées dans le Tableau 58.

Matrice	Modèle	Pente	R ²	LDD
HIPS	linéaire	8446	0,9220	6,40
PP	linéaire	5099	0,9739	3,32

Tableau 58. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du chlore dans les différents plastiques sur Cl I 837,594 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

Les linéarités obtenues pour les matrices H et P sont très moyennes. Le chlore est, en effet, très faiblement détecté pour une concentration de 1 %. La raie Cl I 837,594 nm est représentée sur la Figure 67 pour les différents standards ayant servis à l'étalonnage.

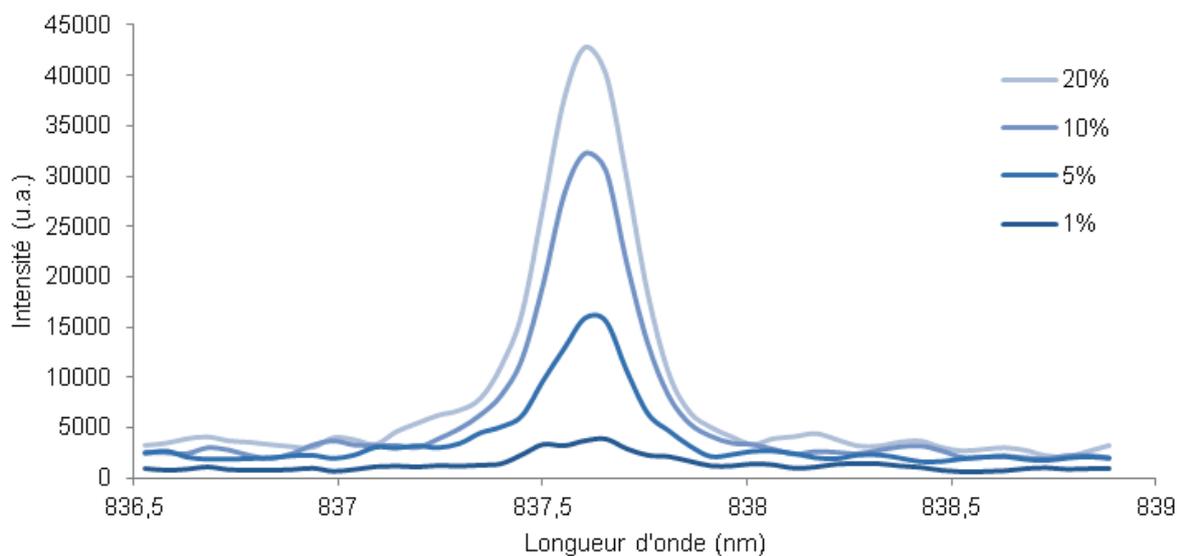


Figure 67. Spectres obtenus lors de l'étalonnage du chlore dans la matrice P pour différentes concentrations (1 à 20%) sur Cl I 837,594 nm. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

D'après les spectres obtenus, le signal de la raie de chlore est très faible pour une concentration de 1% (m/m) et inclure ce point dans la droite d'étalonnage ne semble pas très judicieux. En retirant ce point, la linéarité n'est pas améliorée et un étalonnage avec trois standards est délicat, l'incertitude sur la pente étant très importante. Comme pour la majorité des éléments étudiés les pentes sont très différentes entre les matrices H et P. La normalisation par une raie de carbone ou d'hélium a aussi été testé et les résultats sont présentés dans le Tableau 59.

Matrice	Sans normalisation	Normalisation C	Normalisation He
HIPS	0,9220	0,9333	0,7471
PP	0,9423	0,9122	0,6981

Tableau 59. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du chlore dans les différents plastiques avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 47.

La normalisation par le carbone ou l'hélium ne permet pas d'améliorer la linéarité, elle est même fortement dégradée lorsqu'on utilise He I 667, 865 nm. En effet, le signal d'hélium n'est pas corrélé avec l'augmentation du signal de chlore. Ce phénomène est visible sur la Figure 68.

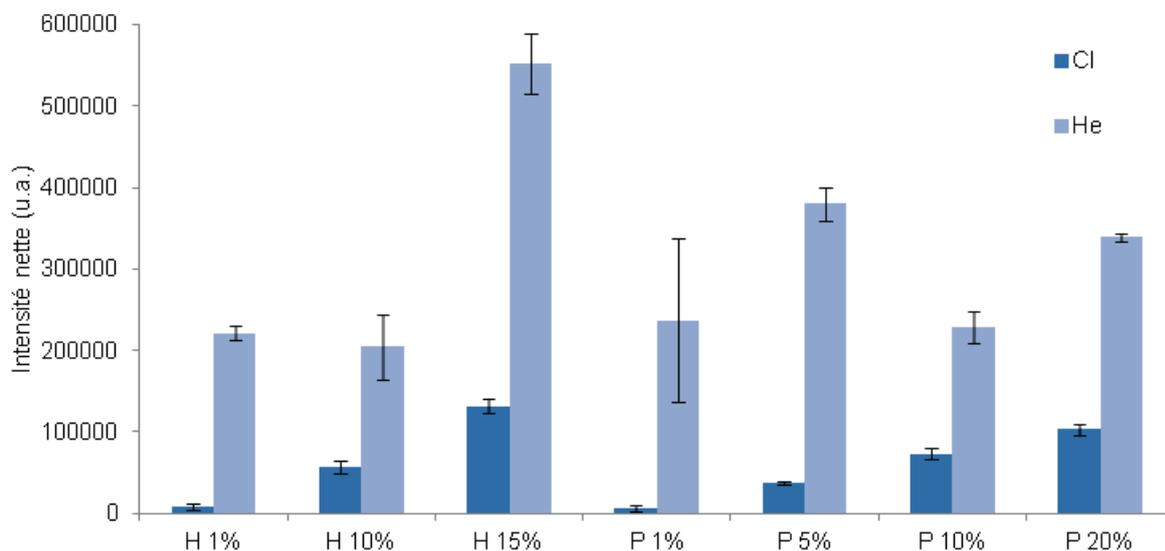


Figure 68. Intensités nettes obtenues pour Cl I 837,604 nm et He I 667,865 nm pour chaque étalon des matrices H et P

Le signal d'hélium fluctue d'un étalon à un autre, sans aucune corrélation avec le signal de chlore. Par exemple, pour P, le signal d'hélium est plus important pour l'étalon à 5 % (m/m) que celui à 1% (m/m) mais aussi que ceux à 10 et 20 % (m/m). La normalisation par l'hélium n'est donc pas judicieuse dans ce cas là, pour améliorer la linéarité de la droite d'étalonnage.

Cependant, l'écart entre les pentes est réduit grâce à la normalisation puisque, sans elle, il existe un facteur 1,7 entre les pentes des matrices H et P, alors qu'après normalisation par le carbone ou l'hélium le facteur est de 1,1.

2.2. Influence de la longueur d'onde sur l'étalonnage

Plusieurs systèmes LIBS, possédant des longueurs d'onde laser différentes, sont employés au laboratoire. La MobiLIBS, instrument commercial, possédait dans un premier temps un laser réglé à 266 nm. Un autre système LIBS, qui est un montage de laboratoire réalisé sur banc optique, a été utilisé initialement pour l'étalonnage avec une longueur d'onde du laser intermédiaire à 355 nm.

Dans cette partie les résultats obtenus pour le phosphore seront présentés à ces différentes longueurs d'onde et feront l'objet d'une comparaison avec les résultats obtenus à 532 nm. Il est à noter que les analyses effectuées sur la MobiLIBS (266 et 532 nm) ont été réalisées avec une atmosphère d'hélium contrairement à 355 nm où l'analyse s'est déroulée dans l'air.

2.2.1. Utilisation d'un laser à 266 nm

Les étalons de phosphore, de concentration allant de 1 à 13 %, ont été analysés par spectrométrie LIBS à 266 nm, dans les conditions optimisées pour cette longueur d'onde, c'est-à-dire une énergie laser de 6 mJ, un temps de délai de 200 ns, une porte de mesure de 3 µs et un nombre de tirs égal à 200. La raie utilisée pour l'analyse quantitative est P I 253,560 nm. Les résultats obtenus, en termes de pente, de linéarité et de limite de détection sont présentés dans les matrices A, H et P dans le Tableau 60.

Matrice	Modèle	Pente	R ²	LDD
ABS	linéaire	1848	0,9749	2,05
HIPS	linéaire	2099	0,9877	1,41
PP	linéaire	6833	0,9998	0,12

Tableau 60. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques sur P I 253,560 nm. Conditions : laser 266 nm, 6 mJ, 200 ns, 3 µs, gain 200, 200 tirs, 5 répétitions par étalon

La linéarité obtenue pour les droites d'étalonnage est très bonne pour la matrice P et plus moyenne pour les deux autres matrices étudiées, A et H. En comparaison avec l'analyse à 532 nm, les valeurs des coefficients de détermination obtenues à 266 nm sont meilleures ainsi que les limites de détection. Par exemple pour la matrice P, on obtient à 266 nm une limite de détection de 0,12 % alors qu'à 532 nm elle est de 1,13 %. La normalisation du signal de phosphore par C I 247,852 nm a, comme à 532 nm, été testé et les résultats sont présentés dans le Tableau 61 en termes de coefficients de détermination.

Matrice	Sans normalisation	Normalisation C
ABS	0,9749	0,9993
HIPS	0,9877	0,9921
PP	0,9998	0,9913

Tableau 61. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 60.

La normalisation du signal par une raie de la matrice améliore la linéarité pour toutes les matrices. Cependant, les pentes obtenues pour les étalonnages sont différentes selon les matrices alors qu'à 532 nm ces pentes étaient proches sans normalisation du signal. Ces pentes, avec ou sans normalisation par le carbone, ont été comparées. Pour cela, elles ont été normalisées par rapport à la pente moyenne obtenue sur les trois plastiques étudiés. Les résultats sont présentés sur la Figure 69.

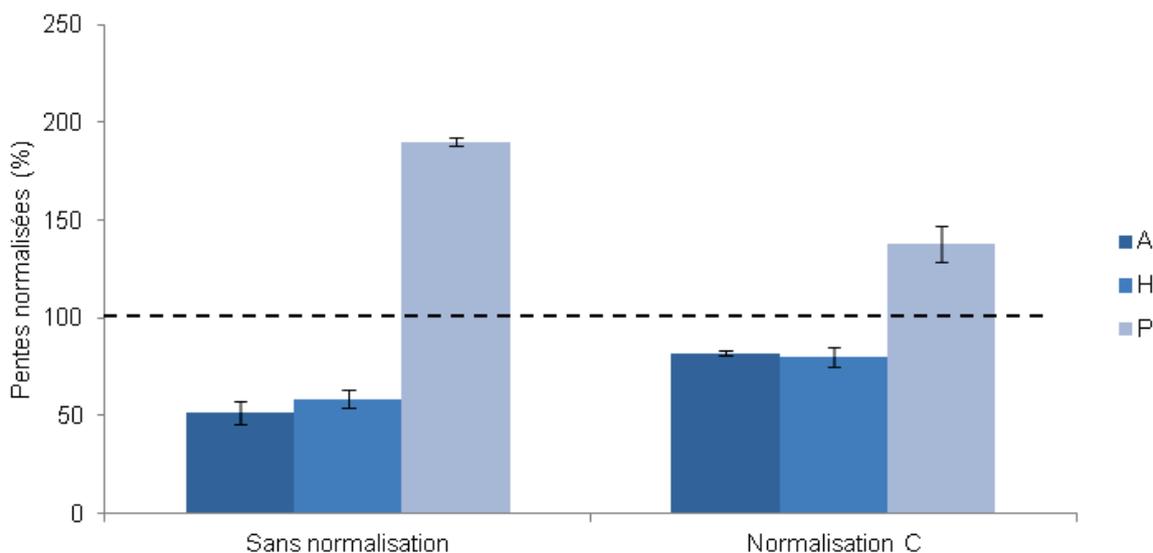


Figure 69. Pentés obtenues lors de l'étalonnage sur P I 253,560 nm en fonction de la nature du polymère (A, H, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 4 et le nombre de répliques par standard est de 5.

Les pentés sont très proches pour les matrices A et H et celle obtenue pour P est bien supérieure lorsqu'aucune normalisation n'est appliquée. Avec la normalisation par le carbone, une réduction de ces différences de sensibilité est observable, même si les pentés sont toujours significativement différentes. A 532 nm, ce phénomène n'a pas été observé puisque sans normalisation les pentés étaient similaires et différentes lorsque le signal était normalisé. Le phosphore est un des rares éléments étudiés où l'effet de matrice était assez faible à 532 nm, et l'interaction laser-matière, différente à 266 nm, mène donc à une influence différente de la matrice sur le signal.

2.2.2. Utilisation d'un laser à 355 nm

L'analyse quantitative du phosphore a aussi été réalisée sur un montage LIBS équipé d'un laser émettant à 355 nm. L'énergie du laser est de 4 mJ, le temps d'intégration de la mesure est de 2 ms et le délai de 3 μ s. Les mesures ont été réalisées dans l'air contrairement aux autres configurations où de l'hélium était utilisé. Les résultats obtenus, en termes de pente, de linéarité et de limite de détection sont présentés dans les matrices A, H et P dans le Tableau 62.

Matrice	Modèle	Pente	R ²	LDD
ABS	linéaire	1,33	0,9921	1,14
HIPS	linéaire	0,51	0,7356	5,72
PP	linéaire	0,85	0,9811	1,32

Tableau 62. Résultats obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques sur P I 253,560 nm. Longueur d'onde laser : 355 nm

Le détecteur Ocean Optics est non intensifiée, ce qui explique les valeurs très différentes de celles reportées grâce à la caméra intensifiée. Les linéarités obtenues sont assez bonnes pour les matrices A et P en opposition à H où la valeur du coefficient de corrélation est seulement de 0,7356. Pour ce type de plastique la limite de détection obtenue est donc plus importante. Une normalisation par la raie de carbone C I 247,852 nm présente dans la gamme spectrale du spectromètre a été réalisée pour tenter d'améliorer ces résultats. Les coefficients de détermination obtenus grâce à cette normalisation sont présentés dans le Tableau 63.

Matrice	Sans normalisation	Normalisation C
ABS	0,9921	0,9891
HIPS	0,7356	0,9944
PP	0,9811	0,9880

Tableau 63. Coefficients de détermination obtenus lors de l'étalonnage du phosphore dans les différents plastiques avec ou sans normalisation. Mêmes conditions que pour le Tableau 62.

La normalisation du signal par la raie de carbone permet ici d'améliorer la linéarité pour l'étalonnage dans les plastiques de type H où la valeur initiale de R^2 s'écarte fortement de 1 (le coefficient de détermination augmente de 0,7356 à 0,9944). La normalisation par une raie de la matrice est donc une nouvelle fois très efficace. Comme pour les autres longueurs d'onde de laser utilisées, une variation des pentes des droites d'étalonnage suivant le type de plastique est observée. Ces effets de matrice sont présentés sur la Figure 70 avec ou sans normalisation par C I 247,852 nm.

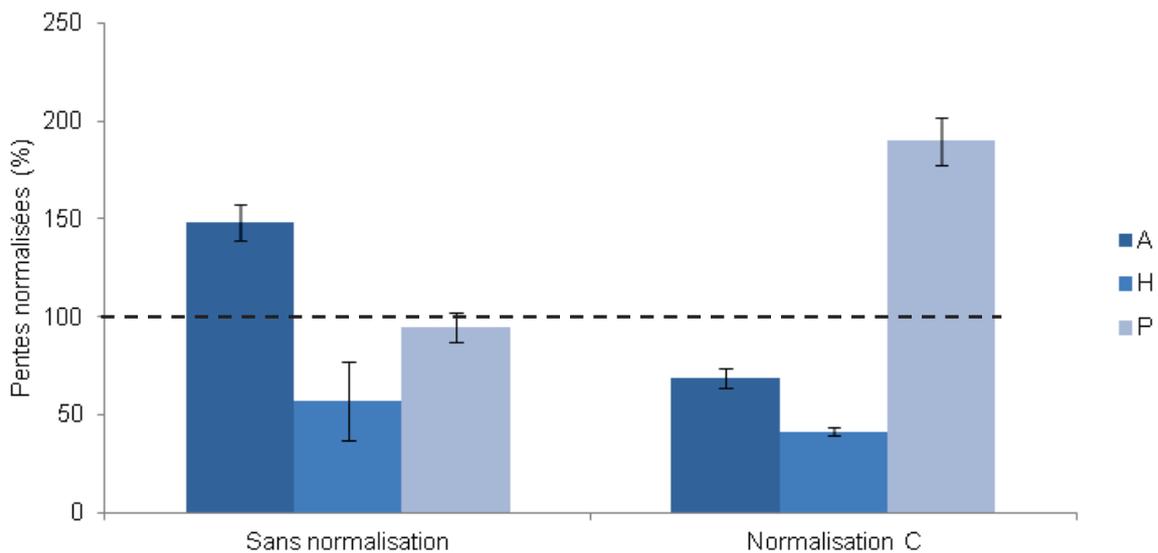


Figure 70. Pentes obtenues lors de l'étalonnage sur P I 253,560 nm en fonction de la nature du polymère (A, H, P) avec ou sans normalisation. Les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur moyenne. Le nombre de standards est de 5 et le nombre de répliques par standard est de 5.

Les effets dus à la matrice sur le signal du phosphore sont plus importants à 355 nm en comparaison avec les deux autres longueurs d'onde laser étudiées. On peut donc souligner que l'énergie et la longueur d'onde du laser ont bien un effet sur ces effets de matrice. Les résultats obtenus pour la matrice P sont souvent différents de ceux obtenus dans les autres types de matrice et il est important de noter que ces échantillons de polypropylène sont partiellement transparents et l'interaction laser-matière sera ainsi très différente. Selon la longueur d'onde ce phénomène sera plus marqué.

3. Caractérisation des effets de matrice

Lors de l'analyse quantitative, de nombreux effets de matrice ont été mis en évidence pour la plupart des éléments. En effet, suivant le type de polymère composant l'échantillon, les pentes des droites d'étalonnage varient pour le même élément. Différents critères ont été utilisés pour étudier les conditions d'excitation du plasma et tenter d'expliquer ces effets de matrice. Pour cela le rapport Mg II / Mg I a été utilisé ainsi que la température d'excitation du plasma. Cette étude a été réalisée d'après les spectres obtenus sur la MobiLIBS à 532 et 266 nm mais aussi sur le système à 355 nm.

3.1. Evaluation des effets liés aux matrices par des critères plasma

Comme dans la partie concernant l'analyse de terres rares (cf. Chapitre 3), nous avons choisi de reprendre le rapport Mg II / Mg I. Ce critère peut être utilisé pour étudier les plasmas formés sur les différents types de plastique. Un changement de ce rapport indique, en effet, un changement dans le plasma en termes de température et/ou de densité électronique. Le magnésium est présent dans les échantillons de plastiques contenant du calcium. Les rapports d'intensités entre la raie Mg II 279,469 nm et la raie Mg I 285,152 nm ont été calculés et présentés sur la Figure 71, la Figure 72 et la Figure 73 pour un laser émettant à 532 nm, 266 nm et 355 nm respectivement.

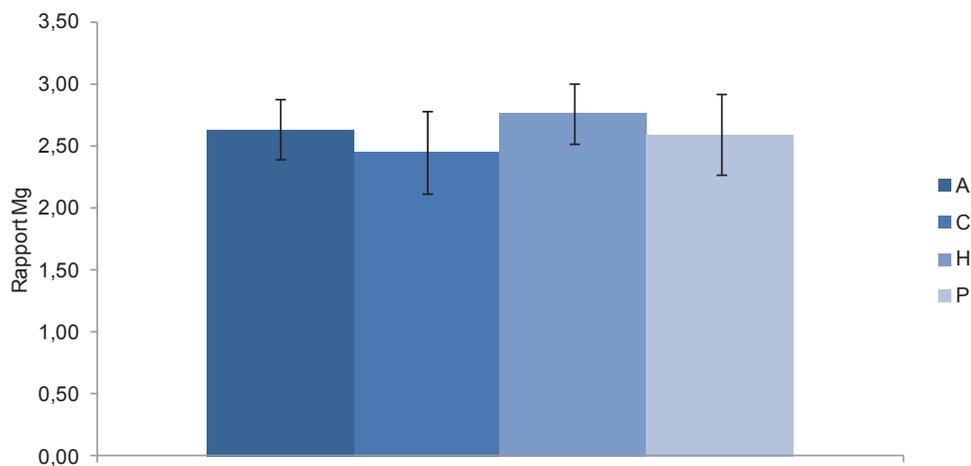


Figure 71. Rapports Mg II / Mg I obtenus pour les différents types de plastiques (A, C, H et P) contenant du calcium (20% m/m). Longueur d'onde laser : 532 nm.

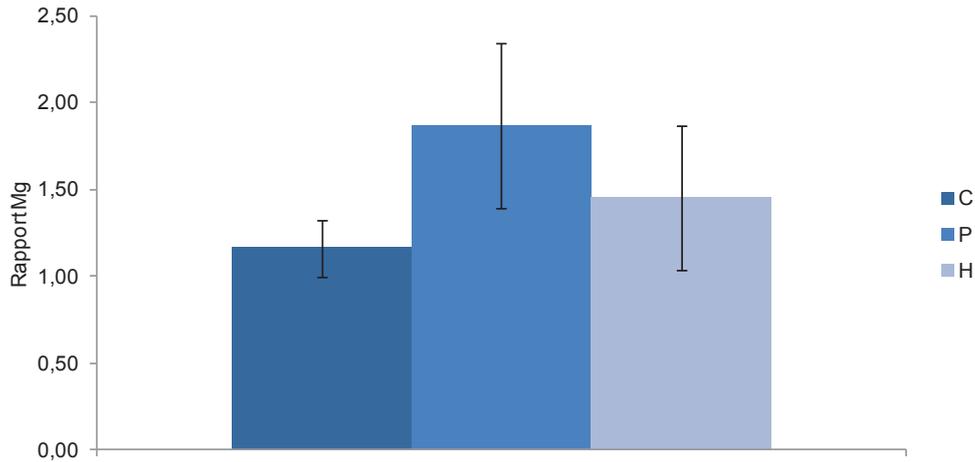


Figure 72. Rapports Mg II / Mg I obtenus pour les différents types de plastiques (C, H et P) contenant du calcium (20% m/m). Longueur d'onde laser : 266 nm.

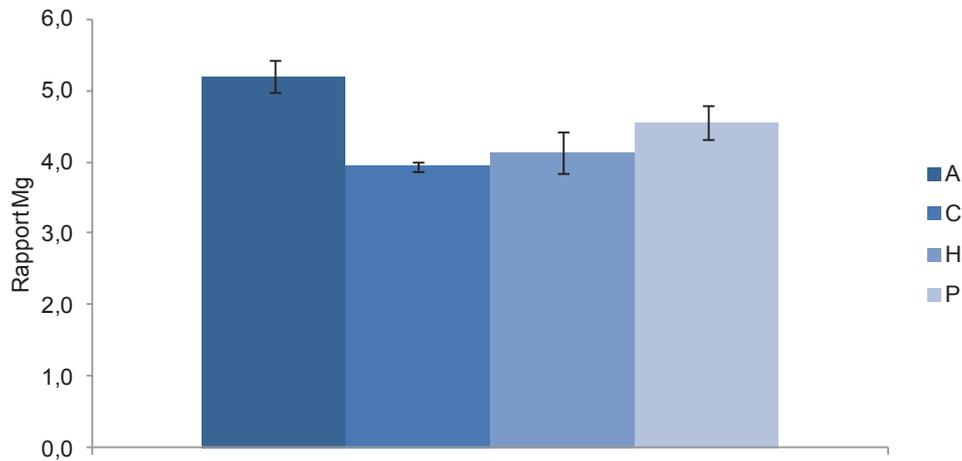


Figure 73. Rapports Mg II / Mg I obtenus pour les différents types de plastiques (A, C, H et P) contenant du calcium (20% m/m). Longueur d'onde laser : 355 nm.

A 532 nm, aucune différence significative n'est observée entre les rapports Mg obtenus pour les quatre matrices de plastique. A 266 nm, il existe une légère différence entre les types de plastiques avec un rapport Mg plus faible pour C et plus élevé pour P. Cela est en accord avec l'augmentation des effets de matrice observé à 266 nm sur l'analyse quantitative du phosphore. En effet, à cette longueur d'onde la pente obtenue pour P était beaucoup plus importante alors qu'à 532 nm les pentes étaient similaires entre les trois types de plastiques. La plupart des polymères contenus dans les plastiques absorbent mieux dans l'UV, la longueur d'onde de 266 nm est donc plus adapté pour l'analyse, cependant cette plus grande absorption du matériau implique des effets dus à la matrice plus importants sur le signal des éléments. A 355 nm, les résultats ne sont pas significativement différents pour les plastiques C, H et P. Le rapport Mg II / Mg I est plus important dans la matrice A à cette longueur d'onde. D'après les résultats obtenus lors de l'analyse quantitative du phosphore (cf. 2.2.2) les pentes étaient du même

ordre pour les matrices H et P et supérieure d'un facteur 2 pour A. Les valeurs du rapport magnésium semblent être corrélées à ce phénomène.

3.2. Température d'excitation du plasma

La température du plasma a été calculée dans les différents plastiques à l'aide de la méthode de Boltzmann en utilisant des raies ioniques du calcium. Ces calculs ont été réalisés à partir des échantillons les moins concentrés (1% m/m) pour éviter tout effet d'auto-absorption. En effet, les raies Ca II 393,302 nm et Ca II 396,852 nm sont très sensibles et sont souvent auto-absorbées pour des fortes teneurs. Les données nécessaires à la construction du tracé de Boltzmann sont disponibles dans le Tableau 64.

Elément	I/II	Longueur d'onde (nm)	E (cm ⁻¹)	log gf
Ca	II	315,9075	56839	0,27
Ca	II	317,8925	56858	0,52
Ca	II	370,6235	52166	-0,44
Ca	II	373,687	52166	-0,15
Ca	II	393,3025	25414	0,135
Ca	II	396,8525	25191	-0,18

Tableau 64. Caractéristiques spectroscopiques des transitions de calcium choisies pour la méthode de Boltzmann

La température d'excitation a été évaluée dans les quatre matrices contenant du calcium (A, C, H et P). Un exemple de tracé de la droite de Boltzmann pour l'échantillon AAA (matrice A, 1% m/m de Ca) est représenté sur la Figure 74.

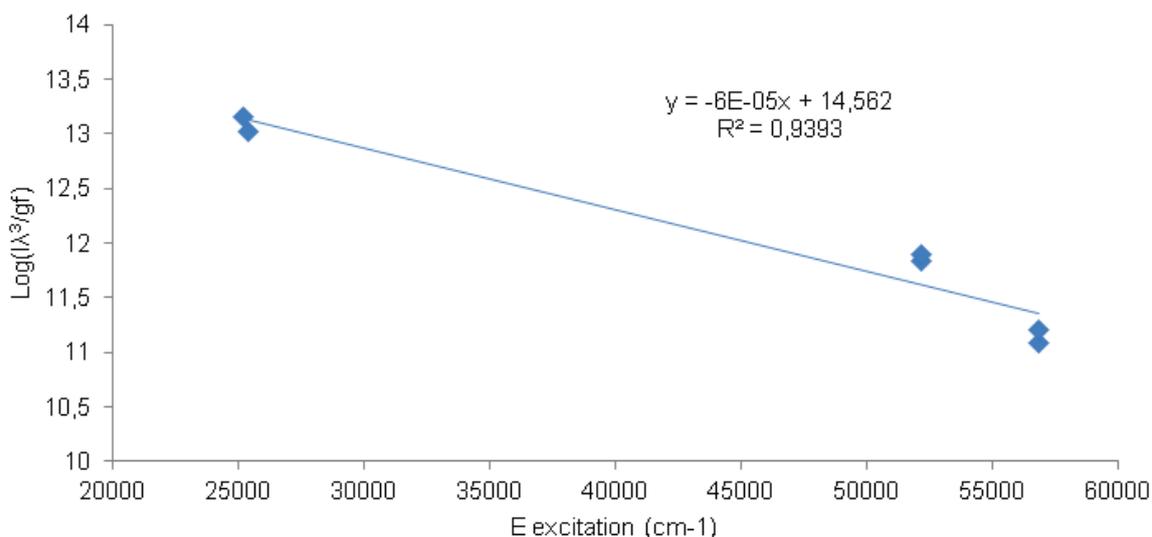


Figure 74. Tracé de Boltzmann pour l'échantillon AAA. Conditions : laser 532 nm, 12 mJ, 300 ns, 10 μ s, gain 150, 120 tirs, moyenne de 5 spectres

Lorsqu'on trace $\log(I\lambda^3/gf)$ en fonction de l'énergie d'excitation, on obtient une droite dont la pente est égale à $-0,625/T$. Pour l'échantillon AAA, la température calculée est de 11100 K. L'incertitude sur cette valeur est importante, elle est de ± 1000 K puisque la linéarité de la droite obtenue est assez moyenne. Les températures présentées dans la suite de l'étude devront donc être prises avec précaution, ces valeurs ne sont pas absolues mais leur évolution relative est intéressante. Les températures ont été calculées pour AAA, CAA, HAA et PAA à 532 nm et 266 nm sous une atmosphère d'hélium et sont présentées dans le Tableau 65.

Matrice	Longueur d'onde laser (nm)	Fluence ($J.cm^{-2}$)	T (K)
ABS	532	100	11100
ABS-PC	532	100	11700
HIPS	532	100	11200
PP	532	100	12600
ABS	266	300	11000
ABS-PC	266	300	11600
HIPS	266	300	11400
PP	266	300	14000

Tableau 65. Températures obtenues pour différents types de plastiques (A, C, H, P) contenant du calcium à 1% m/m

Les températures obtenues sont assez similaires pour les matrices A, C et H à 532 nm et 266 nm. Pour les deux longueurs d'ondes de laser utilisées, la valeur de température obtenue pour P est plus élevée. La matrice P est un polymère très différent des trois autres matrices. En effet, elle contient du

polypropylène, polymère qui n'est présent dans aucune autre matrice et comme il l'a été expliqué dans la partie 2.2.2 ce plastique est partiellement transparent, ce qui implique une interaction entre le laser et la matière différente. Ces températures sont élevées et ces valeurs peuvent s'expliquer en partie par le fait que le temps de délai utilisé lors de l'acquisition des spectres est court, en effet il est de 300 ns pour 532 nm et de 200 ns pour 266 nm.

4. Etude de l'information apportée par les espèces carbonées

Lors des étalonnages réalisés sur les différentes matrices, il a été observé que suivant le type de plastique dans lequel l'élément à doser était présent les pentes étaient différentes. En utilisant le signal du carbone et de l'hélium pour normaliser le signal et réduire ces écarts entre les différentes matrices, l'effet contraire a été observé. En effet, les signaux de C et He réagissent différemment suivant la matrice. Il a donc été envisagé, pour différencier et discriminer ces plastiques, d'utiliser ces différents signaux.

4.1. Optimisation de la réponse de C I, C II, CN et C₂

En théorie, les matériaux plastiques employés dans notre étude possèdent des ratios différents, il est donc possible de discriminer les différents types de plastiques par l'information élémentaire et moléculaire à l'aide de rapports entre les signaux obtenus pour les bandes CN et C₂ et les raies de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène [166, 184]. Ce type de discrimination est présenté dans le Chapitre 1. Dans notre étude, l'utilisation du signal d'hélium est aussi envisageable puisque les analyses LIBS sont réalisées sous atmosphère contrôlée de ce gaz.

Pour exploiter au mieux l'information moléculaire, il est indispensable de détecter l'ensemble des raies ou bandes moléculaires des espèces carbonées (C, CN, C₂). Aussi, leurs évolutions temporelles ont été étudiées en utilisant des temps d'intégration allant de 0,5 à 10 μ s et des temps de délais allant de 300 ns à 2000 ns et les résultats sont présentés sur la Figure 75. Les raies utilisées sont CN 388,34 nm, CN 419,72 nm, C₂ 473,33, C₂ 516,52 nm, C I 247,86 nm et C II 283,76 nm et les analyses ont été réalisées sur le plastique C (ABS-PC) contenant de l'antimoine et du brome. La longueur d'onde du laser est de 532 nm.

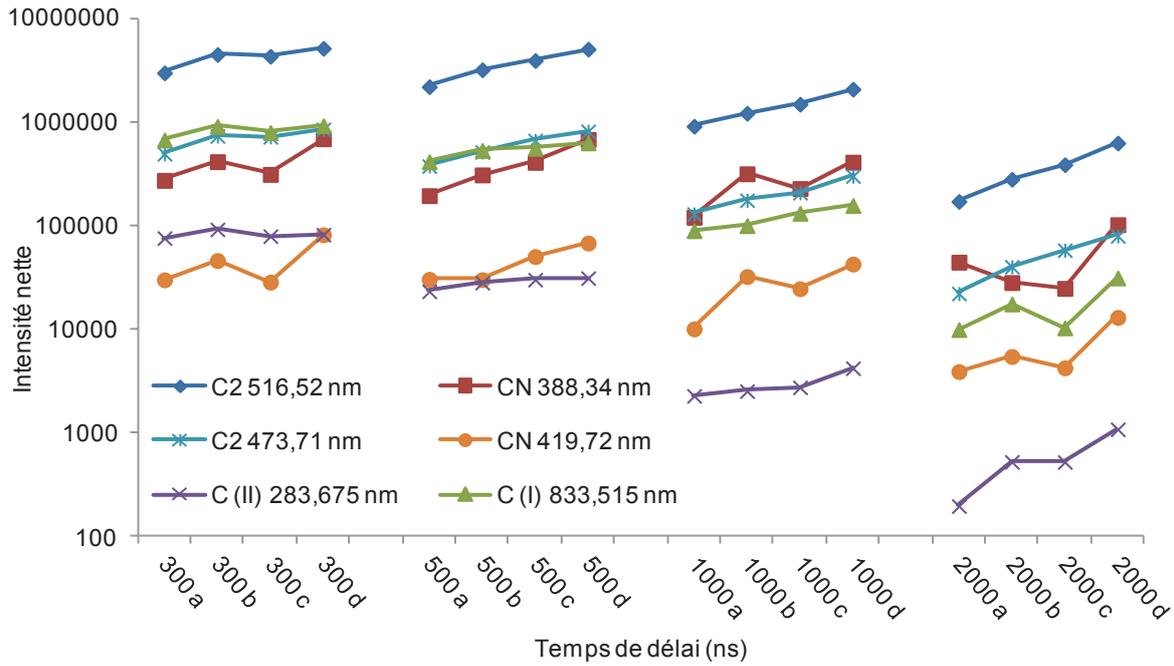


Figure 75. Intensités nettes des espèces du carbone en fonction du temps de délai (300 ns à 2000 ns) et du temps d'intégration (a : 0,5 µs, b : 1 µs, c : 1,5 µs, d : 10 µs). Conditions : laser 532 nm, He 1 L.min⁻¹

D'après les résultats observés sur la Figure 75, une forte diminution de l'intensité est observée pour C II 283,675 nm à mesure que le temps de délai augmente, cette raie ionique est seulement présente aux premiers instants de vie du plasma. Les conditions sélectionnées pour les éléments étudiés précédemment (Sb, Br, Ca, P, Cl), un temps de délai de 300 ns et une porte de mesure de 10 µs, permettent également d'obtenir l'intensité la plus élevée pour C I, C II, C₂ et CN.

Dans cette expérience, l'intensité des bandes CN est seulement apportée par l'azote contenu dans l'échantillon puisque le travail est réalisé sous atmosphère contrôlée d'hélium. Cela signifie que l'azote provenant des molécules de polymère est principalement impliqué dans l'émission des bandes CN soit par fragmentation directe de la molécule organique, soit par recombinaison avec le carbone présent dans la plume du plasma. Ces résultats sont en bon accord avec les expériences menées par Lucena et al. [185] qui portaient sur l'étude des composés organiques explosifs par LIBS à l'aide d'une atmosphère contrôlée d'hélium.

4.2. Etude du signal C I, CN et C₂ suivant les différentes matrices plastiques

Le signal obtenu pour les raies C I 247,86 nm et H I 656,279 nm et les bandes C₂ 471,72 nm et CN 388,34 nm a été étudié et comparé entre chaque matrice de plastique disponible. Cette expérience a été faite sous atmosphère d'hélium, pour un laser émettant à 266 nm et à 532 nm. L'intensité nette des signaux obtenus a été normalisée par rapport au maximum et les résultats sont présentés sur la Figure 76 pour 266 nm et la Figure 77 pour 532 nm.

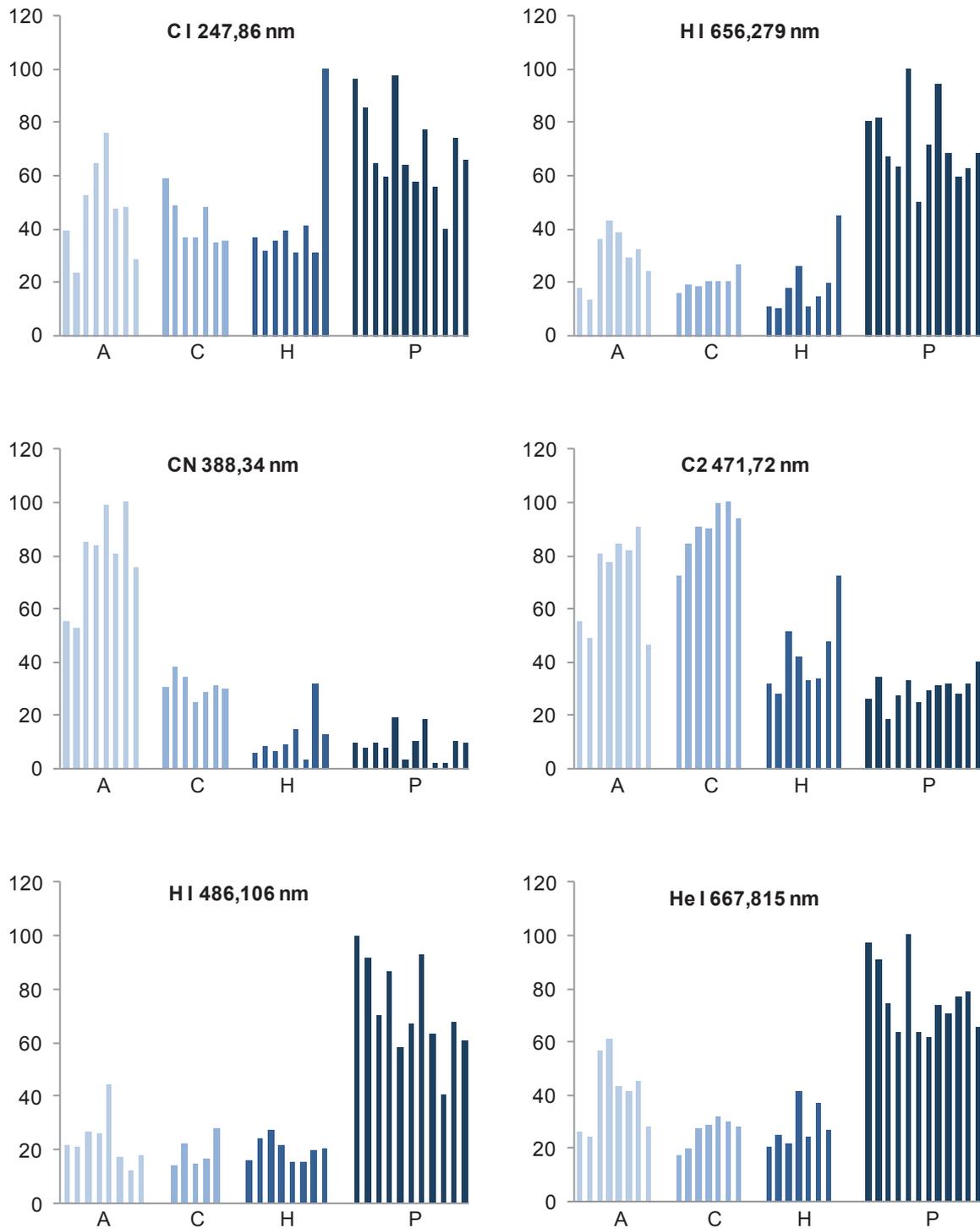


Figure 76. Intensités nettes (normalisées par rapport au maximum) obtenues pour les quatre types de plastiques (A, C, H, P) à 266 nm pour C I 247,86 nm, H I 656,279 nm, CN 388,34 nm, C₂ 471,72 nm, H I 486,106 nm et He I 667,815 nm

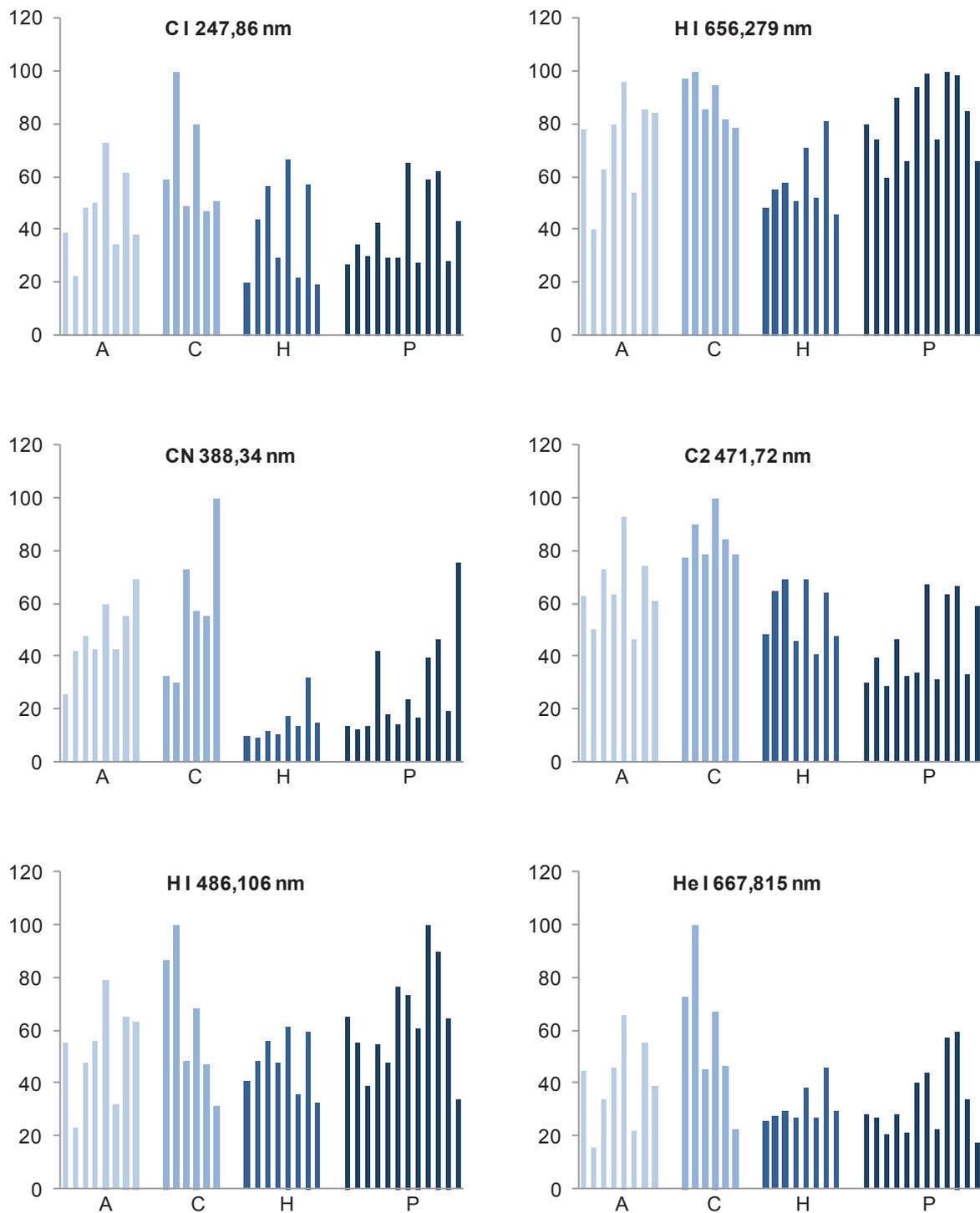


Figure 77. Intensités nettes (normalisées par rapport au maximum) obtenues pour les quatre types de plastiques (A, C, H, P) à 532 nm pour C I 247,86 nm, H I 656,279 nm, CN 388,34 nm, C₂ 471,72 nm, H I 486,106 nm et He I 667,815 nm

Les résultats obtenus à 266 nm et 532 nm sont très différents en termes de discrimination entre différents types de plastiques. En effet, pour un laser émettant à 266 nm on obtient des signaux différents suivant la matrice du polymère pour C I, C₂ et CN alors qu'à 532 nm, ces différences sont moins significatives.

A 266 nm, on observe globalement des réponses tranchées sur les raies d'hydrogène H_α et H_β, sur la raie de carbone ou encore la raie d'hélium permettant de différencier le polypropylène P des autres plastiques. Ainsi, le signal obtenu pour C I est plus important dans la matrice P, en termes de « rapport atomique » le polypropylène contient plus de carbone que les autres polymères étudiés.

Pour les bandes CN et C₂, les différences obtenues sont plus faibles. Ce sont les matrices A (pour CN) et A+C (pour C₂) qui présentent des intensités plus élevées pouvant donc être distinguées de HiPS et P. En ce qui concerne la bande C₂ étudiée, il existe une variation de l'intensité d'un plastique à l'autre, avec l'ordre suivant C-A > H-P. Le plastique C est un mélange du plastique A avec, en plus, du polycarbonate riche en liaisons C=C. On observe ainsi une corrélation entre la présence de doubles liaisons ou d'aromaticité dans le plastique et l'intensité des bandes C₂. Le plastique H, qui contient du polystyrène, possède aussi des liaisons C=C mais en plus petite quantité en termes de « rapport atomique » et le plastique P n'en contient pas. Le signal, obtenu pour P, montre qu'une partie des liaisons C₂ observées en LIBS proviennent d'une recombinaison de deux atomes de carbone dans le plasma [10]. Pour la bande CN étudiée, l'intensité obtenue pour le plastique A est très importante en comparaison avec les autres plastiques. Dans le plastique C, cette intensité est plus faible, en effet le rapport atomique des CN est plus faible dans C que dans A. Les plastiques H et P ne contiennent pas d'azote ni de fonction nitrile CN et l'intensité obtenue provient donc de traces d'azote contenues dans les impuretés de la matrice. Ces résultats sont différents de ceux obtenus par Grégoire et al. [6] puisque le signal mesuré pour C₂ était le même pour tous les polymères aromatiques incluant le polystyrène et ABS. C'est ici l'apport d'une atmosphère d'hélium qui conduit à un critère de choix sur la discrimination.

L'utilisation d'un laser émettant à 532 nm amène à des résultats différents. Aucune discrimination nette n'apparaît entre les quatre types de plastiques pour les signaux de carbone et d'hydrogène. Au niveau des bandes moléculaires on observe une diminution de l'intensité pour les matrices H et P sur le signal de CN et pour la matrice P sur le signal de C₂. Pour la raie d'hélium étudié le signal est plus élevé pour la matrice C. Ces résultats sont très différents de ceux obtenus à 266 nm. Seule l'utilisation de CN 388,34 nm permet de discriminer les plastiques en deux catégories : A+C et H+P. Les différences observées sont certainement dues à la longueur d'onde laser et à la fluence qui est supérieure d'un facteur 3 à 266 nm.

Une comparaison des signaux de H I 656,279 nm et He I 667,815 nm a été réalisée pour une longueur d'onde laser de 266 nm et est représentée sur la Figure 78. Si le signal d'hydrogène peut être lié à la

composition de l'échantillon, le signal provenant de la raie d'hélium indique clairement un plasma différent à partir du polystyrène en comparaison des autres matrices.

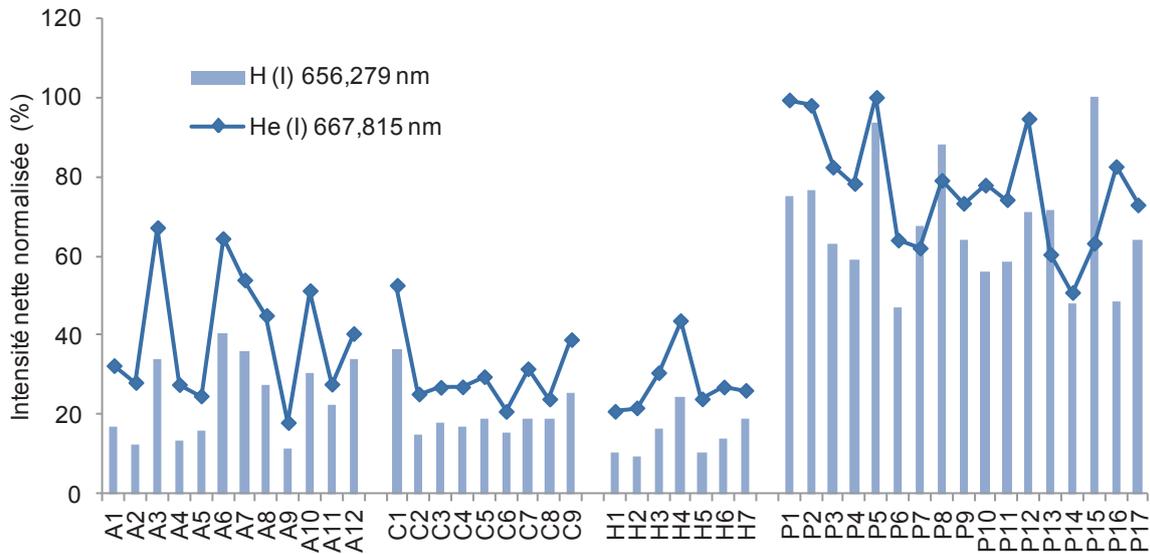


Figure 78. Intensités nettes obtenues pour H I 656,279 nm et He I 667,815 nm en fonction de la nature du plastique. Conditions : laser 266 nm, He 1 L.min⁻¹, 6 mJ, délai 200 ns, porte de mesure 3 μs

Pour les deux raies observées, le signal est plus élevé dans le polypropylène (P) que dans les autres matrices. En effet, les signaux obtenus dans A, C et H sont assez similaires. Le comportement de ces deux raies est similaire puisqu'elles possèdent une transition d'énergie du même ordre de grandeur (environ 15000 cm⁻¹) et sont situées dans la même zone spectrale.

Nous avons observé que les signaux obtenus pour C, H, C₂, CN et He permettent de différencier certaines matrices, une combinaison de ces critères peut donc améliorer la discrimination des différentes familles de plastique. Le fait de disposer de matrices modèles clairement identifiées et en plusieurs exemplaires permet d'effectuer plusieurs tests pour une matrice.

4.3. Tests de discrimination des différentes matrices plastiques

Pour la discrimination des plastiques il est possible d'utiliser des rapports de raies ou de bandes moléculaires. Anzano et al. [166] ont travaillé sur plusieurs ratios différents (H/C, O/N, C₂/C, CN/C, H/C₂) pour discriminer plusieurs plastiques (PET, PE, PP, PVC et PS). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour C₂/C et H/C. Les valeurs théoriques pour ces deux ratios sont de 2 (PP) et de 1 (PS) pour H/C et de 1,33 (PP) et 1,25 (PS). Ces deux ratios ont donc été testés sur les quatre familles de plastiques étudiées et les résultats sont présentés sur la Figure 79.

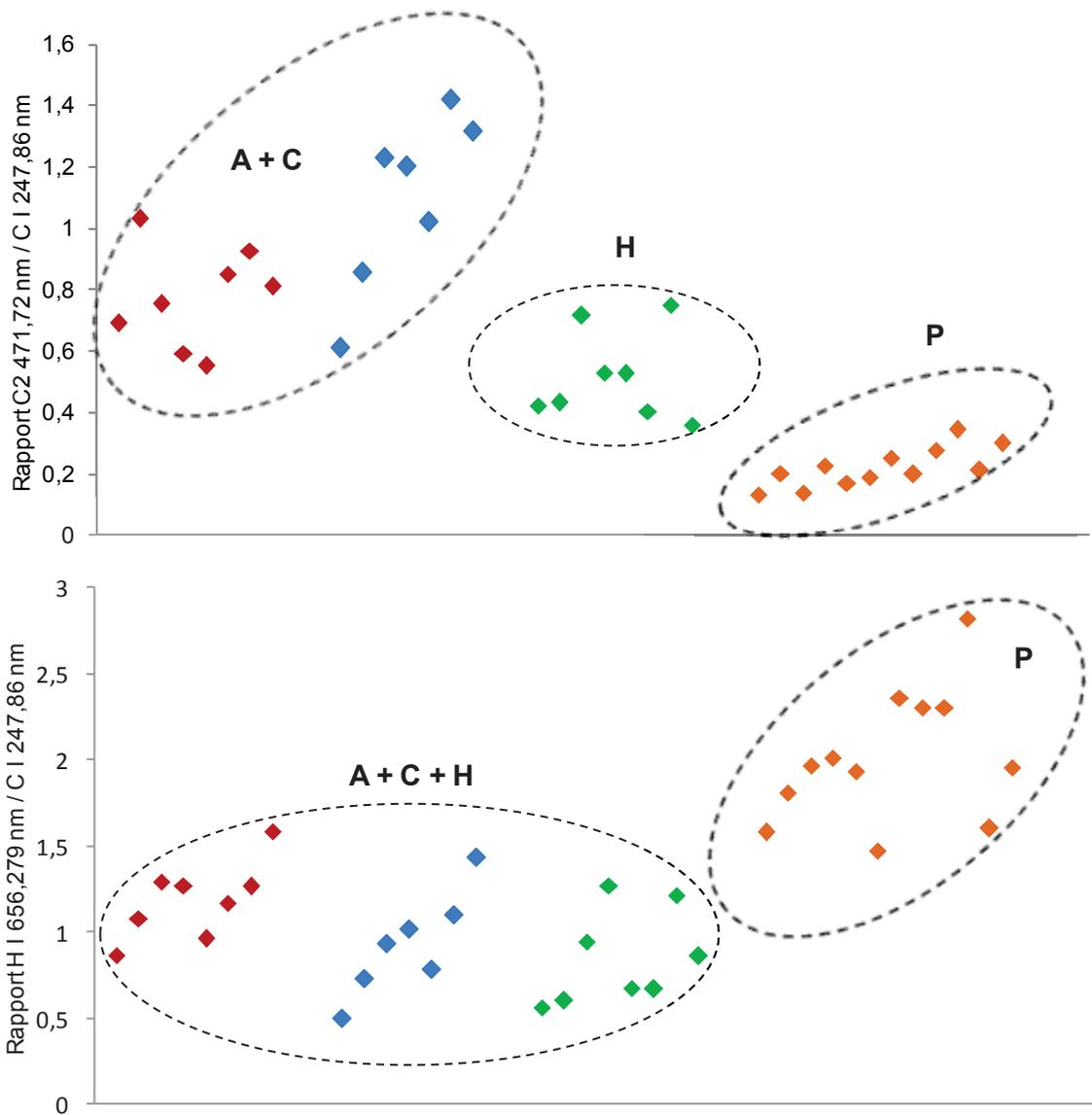


Figure 79. Rapports d'intensités, C_2 471,72 nm / C I 247,86 nm et H I 656,279 nm / C I 247,86 nm. Les conditions de mesure sont les mêmes que celles mentionnées dans la Figure 78.

Les ratios obtenus pour H/C sont proches des valeurs théoriques pour P et H, à l'inverse des valeurs obtenues pour C_2/C qui sont inférieures. Anzano et al. [166] obtiennent, eux aussi, des différences entre les valeurs théoriques et expérimentales.

Ces deux rapports d'intensités ne permettent pas de différencier les quatre familles de plastiques dans notre cas. En effet, le rapport C_2/C permet de séparer les échantillons analysés en trois groupes distincts mais les plastiques de type A et C restent groupés. En effet, d'après la Figure 76 les intensités de la bande C_2 et de la raie de carbone ne sont pas significativement différentes entre ces deux familles de plastiques. Le rapport H/C ne permet pas la discrimination des quatre types de polymères puisque

les intensités obtenues pour l'hydrogène et le carbone ne sont pas significativement différentes pour A, C et H. Si on trace H/C en fonction de C₂/C on obtient le résultat présenté sur la Figure 80.

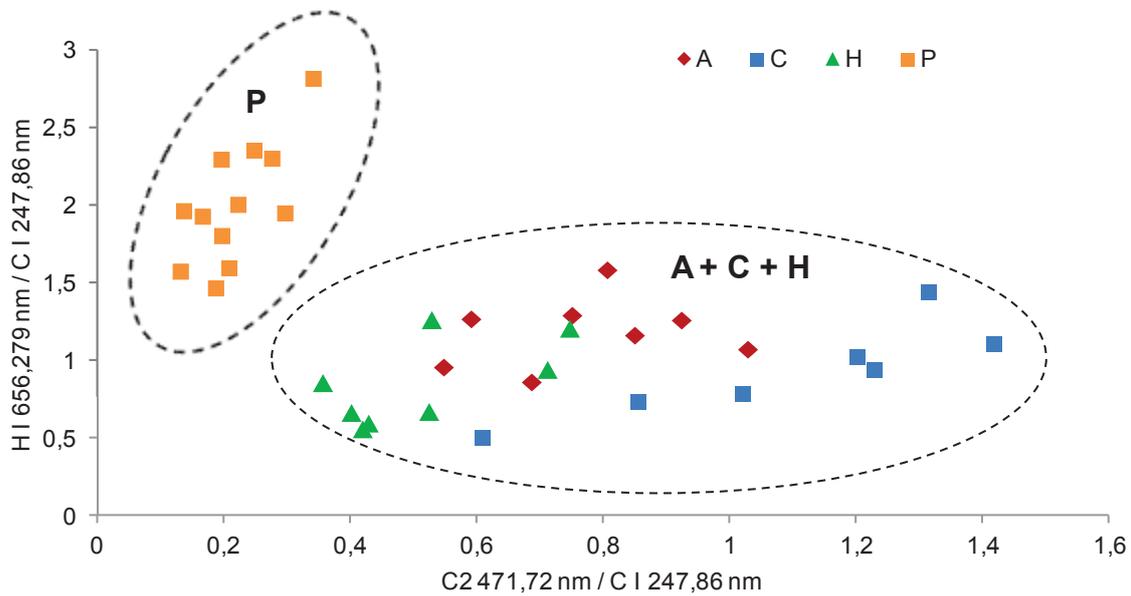


Figure 80. Tracé du rapport H I 656,279 nm / C I 247,86 nm en fonction de C₂ 471,72 nm / C I 247,86 nm pour les quatre types de plastiques (A, C, H et P). Les conditions de mesure sont les mêmes que celles mentionnées dans la Figure 78.

Comme attendu, seul le polypropylène est discriminé lorsqu'on réalise la projection sur deux axes de ces rapports. Les matrices C, H et P ne sont pas différenciées.

Les résultats obtenus par Anzano et al. ne sont donc pas applicables aux polymères étudiés ici dans ces conditions de mesure puisque seul le polypropylène est distingué des autres matrices. Il est important de noter que nos plastiques contiennent des additifs en forte concentration, jusqu'à 20% (m/m) et que leur forme n'est pas connue. Les échantillons utilisés dans notre étude ne sont donc pas directement comparables avec ceux utilisés dans la littérature.

D'autres rapports de raies ou de bandes moléculaires ont donc été envisagés. L'utilisation de la raie d'hélium, He I 667,815 combinée aux bandes moléculaires C₂ et CN a été utilisée et les résultats sont présentés dans la Figure 81.

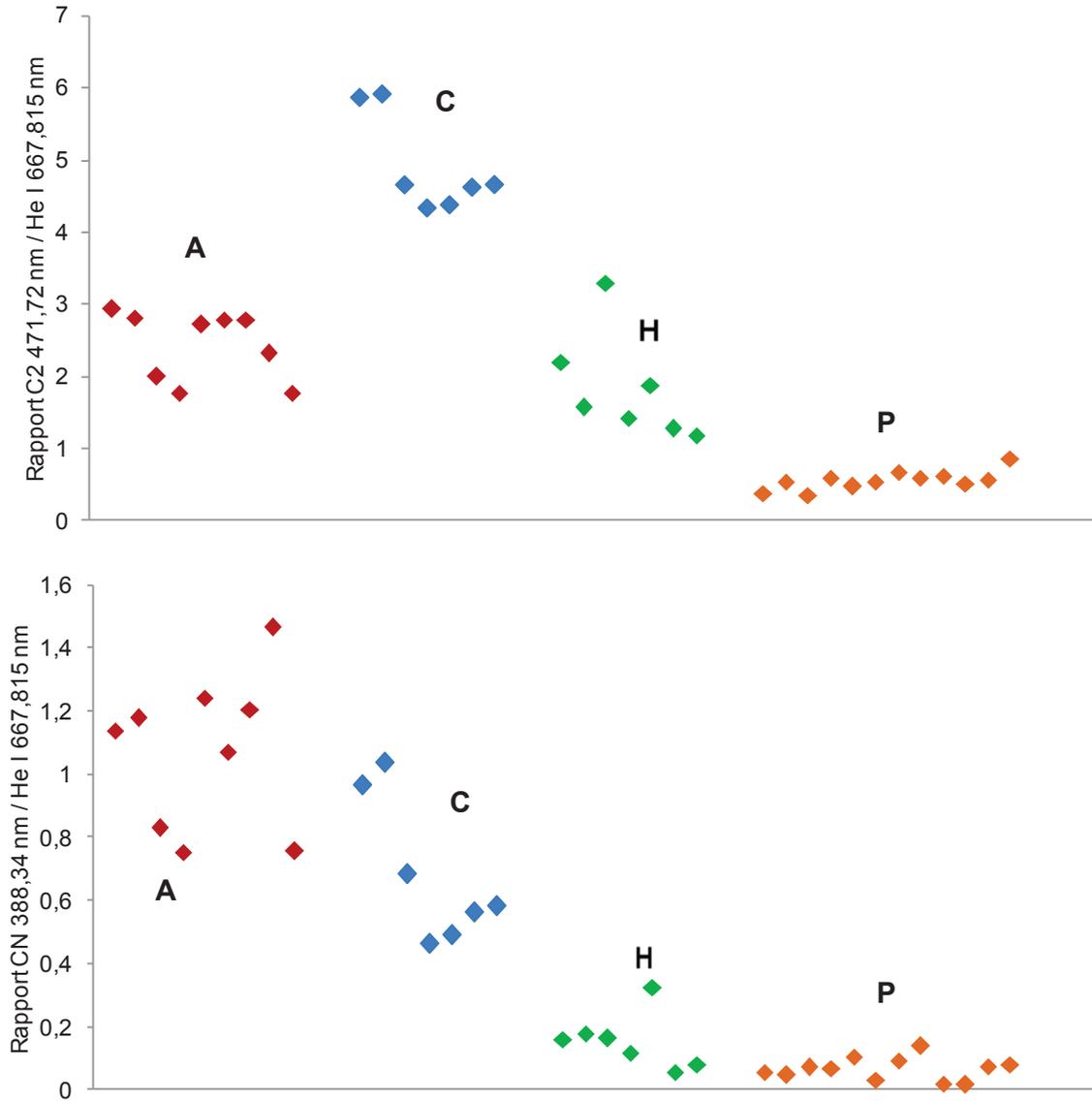


Figure 81. Rapports d'intensités, C_2 471,72 nm / He I 667,815 nm et CN 388,34 nm / He I 667,815 nm. Les conditions de mesure sont les mêmes que celles mentionnées dans la Figure 78.

D'après la Figure 81, le rapport C_2 471,72 nm / He I 667,815 nm permet de différencier trois groupes de plastiques : A + H, C et P. En utilisant seulement la bande C_2 , les plastiques A et C n'étaient pas différenciables et l'utilisation de la raie d'hélium permet donc de discriminer ces deux plastiques. En ce qui concerne le rapport CN 388,34 nm / He I 667,815 nm, deux groupes se distinguent : A + C et H + P. Dans ce cas-là la raie d'hélium ne permet pas une meilleure discrimination des plastiques en comparaison avec l'utilisation du signal de la bande CN seul. Cependant A et H sont significativement différents, il est donc possible que la combinaison du rapport C_2 471,72 nm / He I 667,815 nm et CN 388,34 nm / He I 667,815 nm permette de discriminer les quatre types de plastiques. Cette combinaison a donc été testée et le tracé de C_2/He en fonction de CN/He est représenté sur la Figure 82.

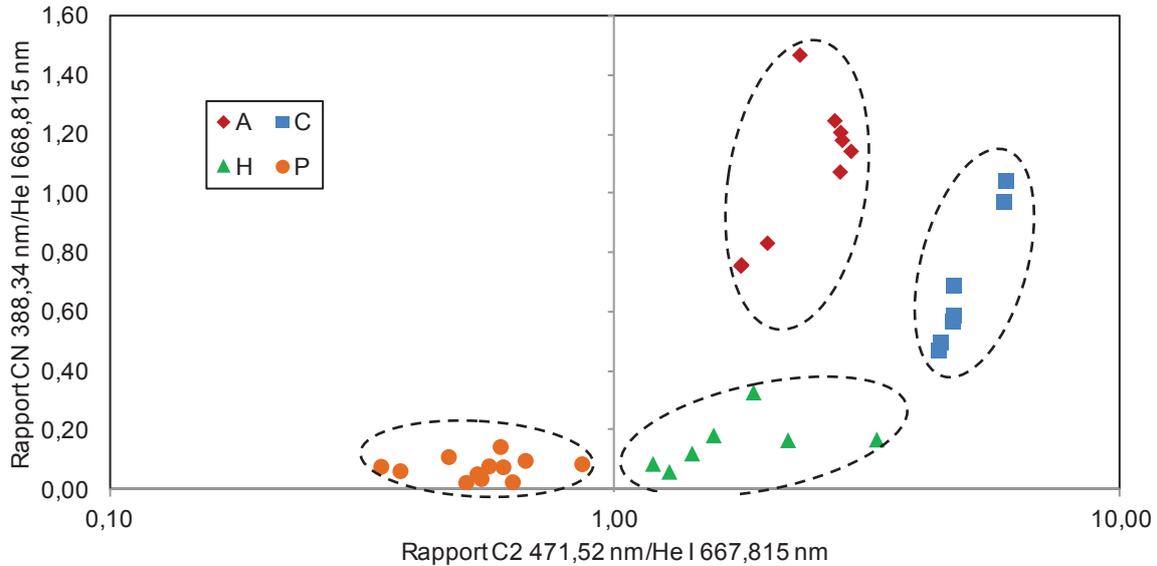


Figure 82. Tracé du rapport CN 388,34 nm / He I 667,815 nm en fonction de C₂ 471,72 nm / He I 667,815 nm pour les quatre types de plastiques (A, C, H et P). Les conditions de mesure sont les mêmes que celles mentionnées dans la Figure 78.

Ce tracé permet de discriminer les différentes familles de polymères étudiées, soit l'ABS, l'ABS-PC, le polystyrène et le polypropylène en quatre groupes distincts avec des incertitudes sur la valeur des rapports allant de 15 à 20 %. Ces travaux démontrent ainsi que le tri de matériaux plastiques en utilisant CN 388,34 nm, C₂ 471,72 nm et He I 667,815 nm est possible lorsqu'une atmosphère d'hélium est employée. Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de ceux réalisés par Sattman et al. [12] et Anzano et al. [5, 166] qui avaient montré l'intérêt d'utiliser des rapports de raies ou de bandes moléculaires pour différencier les polymères.

Conclusion

Une étude détaillée du signal LIBS obtenu sur des échantillons de plastiques en utilisant différentes conditions de plasma a pu être réalisée. L'analyse qualitative de plusieurs éléments (Ca, P, Sb, Br et Cl) dans différents types de plastiques est possible avec un laser émettant à 266 nm comme à 532 nm. La comparaison entre des atmosphères d'hélium et d'air a permis d'améliorer les résultats obtenus. En effet, grâce à l'utilisation d'une atmosphère contrôlée d'hélium, deux axes de travail ont pu être améliorés : la détection des halogènes (Br, Cl) et la capacité de discrimination de notre système. L'hélium améliore en effet la détection des halogènes souvent employés comme retardateurs de flamme dans les plastiques. D'une matrice à l'autre, des différences significatives ont été obtenues pour C₂/He et CN/He et ces rapports ont permis de discriminer les quatre types de plastique.

L'analyse quantitative des additifs du plastique (Ca, P, Sb, Br et Cl) a été réalisée dans les différents échantillons disponibles. Plusieurs systèmes LIBS ont été utilisés pour la quantification avec

différentes longueurs d'onde laser (266 nm, 355 nm et 532 nm). Un important effet de matrice a été observé à 266 nm en comparaison avec les résultats obtenus à 532 nm. La différence principale entre ces deux montages, en plus de la longueur d'onde du laser, est la fluence du laser qui est de 300 J.cm^{-2} à 266 nm et de 100 J.cm^{-2} à 532 nm. L'utilisation d'un laser émettant à 532 nm a permis l'obtention d'une analyse quantitative plus juste dans ces différents matériaux plastiques.

CONCLUSION GENERALE

Les différents échantillons étudiés, les terres rares et les matériaux plastiques, ont pu être analysés par spectrométrie LIBS. Les capacités de cette technique pour réaliser une analyse juste et répétable ont été démontrées à travers ces deux applications.

Tout d'abord, dans le cadre de l'analyse des terres rares, après une sélection de raies d'analyse non interférées et sensibles, une analyse quantitative a été réalisée sur des échantillons contenant un ou plusieurs éléments de la famille des terres rares. L'analyse quantitative est possible, à condition d'avoir des étalons possédant une matrice et un nombre d'éléments terres rares proches de ceux de l'échantillon. En effet, de nombreux effets de matrice ont été observés, dus à la fois à la quantité de terres rares présente dans l'échantillon mais aussi à la nature de l'échantillon. Trois matrices différentes ont été testées (carbonate de calcium, kaolinite et cellulose) et suivant leur nature, la différence de sensibilité entre l'étalonnage d'un élément dans un échantillon mono-élémentaire et dans un échantillon multi-élémentaire n'est pas la même. Ces effets sont par exemple très marqués dans le carbonate de calcium. Dans la plupart des cas, ils ont été compensés grâce à une normalisation par une raie de la matrice. Dans le cas du carbonate de calcium, cette normalisation a permis d'améliorer la linéarité des droites d'étalonnages mais aussi la justesse pour l'analyse semi-quantitative de différents échantillons. Les effets de matrice sont propres à chaque élément et à chaque matrice et sont à prendre en considération pour toute analyse LIBS d'un échantillon contenant plusieurs terres rares. La méthode développée lors de ces travaux de thèse pour quantifier les terres rares peut s'appliquer à tout type de matériaux et a été transposée sur plusieurs échantillons issus de l'industrie. Ces efforts sont à poursuivre mais les analyses sur le broyat de pile offrent des résultats encourageants en ce qui concerne l'analyse du lanthane et du cérium.

Pour la suite du travail, l'analyse qualitative et quantitative d'autres matériaux contenant des terres rares en quantité suffisante est à envisager. Des étalons certifiés devront aussi être utilisés pour s'assurer de la justesse des étalonnages réalisés. Une application pour le tri et le contrôle des matériaux pourrait ainsi être mise en place, hors ligne ou en ligne puisque les capacités de la LIBS le permettent (cadence de mesure, équipement peu lourd, etc.).

Dans le cadre de l'analyse LIBS des matériaux plastiques, une étude détaillée du signal en utilisant différentes conditions de plasma a été réalisée. L'analyse quantitative s'est portée sur plusieurs éléments dont certains difficiles à exciter comme le brome et le chlore. Grâce à l'utilisation d'une atmosphère contrôlée d'hélium, la détection des halogènes employés comme retardateurs de flamme dans les plastiques, a été possible. Plusieurs systèmes LIBS ont été utilisés pour la quantification avec différentes longueurs d'onde laser. Un important effet de matrice a été observé à 266 nm en

comparaison avec les résultats obtenus à 532 nm, ceci étant certainement dû à une interaction laser-matière très différente entre ces deux longueurs d'onde. La fluence du laser est aussi à prendre en compte puisqu'elle est de 300 J.cm^{-2} à 266 nm et de 100 J.cm^{-2} à 532 nm.

Cependant, ces différences marquées à 266 nm ont permis la différenciation des quatre familles de polymères étudiées. En présence d'hélium, des différences significatives ont été obtenues pour les rapports C_2/He et CN/He . En les traçant l'un en fonction de l'autre, cela a permis de discriminer les quatre types de plastiques.

Les conditions de mesures choisies pour cette étude, principalement l'utilisation d'une atmosphère contrôlée d'hélium, sont difficiles à mettre en œuvre pour le tri des plastiques en ligne mais la possibilité de discriminer les polymères a, ici, été améliorée. D'autres travaux sont à envisager en incluant des échantillons réels de plastiques mais aussi d'autres polymères qui n'étaient pas disponibles lors de cette étude (PTFE, PA, PVC, etc.).

ANNEXES

Annexe 1. Données spectroscopiques des raies de terres rares utilisées

Elément	λ (nm)	I / II	A (s^{-1})	E_i (cm^{-1})	E_k (cm^{-1})
Ce	413,23	II	$5,35 \cdot 10^6$	5716	29909
Dy	353,171	II	$1,04 \cdot 10^8$	0	28307
Er	275,562	II	$4,35 \cdot 10^8$	5404	41682
Er	291,036	II	$3,66 \cdot 10^8$	6825	41175
Er	312,186	II	$8,64 \cdot 10^7$	5133	37146
Er	323,058	II	$5,26 \cdot 10^7$	440	31385
Eu	372,493	II	$4,48 \cdot 10^7$	0	26838
Eu	381,967	II	$1,28 \cdot 10^8$	0	26172
Ho	339,895	II	$1,08 \cdot 10^9$	0	29412
Ho	347,423	II	$8,28 \cdot 10^8$	637	29412
Ho	381,074	II	$6,37 \cdot 10^8$	0	26234
La	324,512	II	$2,02 \cdot 10^7$	1394	32201
La	333,749	II	$1,12 \cdot 10^8$	3250	33204
La	338,091	II	$1,38 \cdot 10^8$	2592	32161
La	394,91	II	$1,22 \cdot 10^8$	3250	28565
La	398,851	II	$7,19 \cdot 10^7$	3250	28315
La	412,322	II	$7,38 \cdot 10^7$	2592	26838
La	423,837	II	$2,78 \cdot 10^7$	3250	26838
La	433,375	II	$5,03 \cdot 10^7$	1394	24463
La	465,548	II	$4,01 \cdot 10^7$	15699	37173
La	514,542	I	$2,29 \cdot 10^7$	3010	22439
La	521,185	I	$2,38 \cdot 10^7$	4122	23303
La	550,133	I	$7,79 \cdot 10^6$	0	18172
La	624,992	I	$7,64 \cdot 10^6$	4122	20117
La	728,235	II	$2,54 \cdot 10^5$	1971	15699
Sm	360,949	II	$3,95 \cdot 10^7$	2238	29935
Tb	332,549	II	$1,15 \cdot 10^7$	1016	31078
Tb	350,914	II	$2,21 \cdot 10^8$	0	28489
Tb	356,17	II	$2,64 \cdot 10^8$	3010	31078
Yb	286,705	II	$3,15 \cdot 10^7$	30224	65093
Yb	289,138	II	$1,35 \cdot 10^7$	0	34575

ANNEXES

Yb	297,056	II	$1,19.10^7$	0	33654
Yb	328,937	II	$2,36.10^7$	0	30392
Yb	555,648	I	$1,26.10^6$	0	17992
Gd	306,864	II	$5,47.10^7$	633	33211
Gd	336,224	II	$9,67.10^7$	633	30367
Gd	346,399	II	$1,03.10^8$	3444	32304
Gd	348,128	II	$8,59.10^7$	4841	33558
Gd	349,173	II	$5,71.10^7$	11084	39715
Gd	350,551	II	$7,13.10^7$	3972	32490
Pr	410,072	II	$8,31.10^7$	4437	28816
Pr	417,939	II	$5,19.10^7$	1649	25569
Pr	440,882	II	$1,55.10^7$	0	22675
Pr	511,037	II	$1,34.10^7$	4097	23660
Nd	378,424	II	$9,52.10^7$	3067	29485
Nd	415,608	II	$4,37.10^7$	1470	25524
Nd	495,478	II	$2,9.10^7$	0	20177

Annexe 2. Article publié dans Spectrochimica Acta Part B en 2013 sur l'analyse des plastiques



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

Technical note

Plastic identification based on molecular and elemental information from laser induced breakdown spectra: a comparison of plasma conditions in view of efficient sorting

Sophie Barbier^a, Sébastien Perrier^a, Pierre Freyermuth^b, Didier Perrin^c, Benjamin Gallard^c, Nicole Gilon^{a,*}^a Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, CNRS, Université de Lyon, Villeurbanne, France^b EFS Technologies, Montagny, France^c Centre des Matériaux de Grande Diffusion, Ecole des Mines d'Alès, Alès, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 July 2012

Accepted 21 June 2013

Available online 28 June 2013

Keywords:

LIBS

Polymer sorting

Element determination

Laser induced plasma conditions

ABSTRACT

This work is dedicated to a comparison of plasma conditions for the accurate determination of some elements: Br, Cl, Ca, P and Sb, in polymers. The comparison of the plasma conditions to sort plastics according to CN, C2 and element signals was also investigated. The comparison of a helium atmosphere and an air atmosphere led to improved results using helium as a buffer gas. The improvement is obtained in two areas, it increased the detection of halogens (Br, Cl) usually employed as flame retardants. It was also found to significantly improve the discrimination based on simple calculations of C2/He and CN/He ratios. Best conditions were based on a laser emitting at 266 nm, with a low 6 mJ energy focalized on a 50 μm spot and the helium buffer gas. A plot of C2/He against CN/He was efficient to identify the four groups of plastics employed in this study: polystyrene, polypropylene, acrylonitrile–butadiene–styrene and acrylonitrile–butadiene–styrene/polycarbonate.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The determination of the elemental composition of polymers and plastics is a topic of interest to improve waste management. Recycling consumer goods requires an efficient waste sorting to remove potentially toxic plastics from the recycling process, several strategies have been studied in the past decades [1,2]. The stage of sorting is performed mainly using vibrational spectroscopy including infrared and Raman spectroscopy. It is also a current issue of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). If LIBS remained long a technique strictly dedicated to the determination of the inorganic elements, some works deal now with the determination of organics employing the rich LIBS spectra [3–6].

Different emissions, including elementary and molecular information, are often combined to perform an efficient plastic sorting. Due to the particular composition of plastic additives [6], the detection of both flame retardants (Br, Cl ...) and toxic metals involved in pigments (Pb, Cd, Hg ...) is required. In addition, as the visible region of the spectrum is dominated by carbon and molecular emission, the identification of certain elements such as Zn or S is made through unusual low UV wavelength. Thus, Jasik [7] employed a laser-induced breakdown spectroscopy in the vacuum ultraviolet range (VUV, λ below 200 nm) for the detection of trace elements in polyethylene

(PE) that is difficult to detect in the UV/VIS range. For effective laser ablation of PE, they employed an excimer F₂ laser (wavelength $\lambda = 157$ nm) with a high pulse energy, of up to 50 mJ, they obtained a limit of detection (LOD) of 50 μg g⁻¹ for sulfur and 215 μg g⁻¹ for zinc, respectively, in polymer reference materials.

Bromine, used as a flame retardant in thermoplast is also one of the difficult-to-detect elements. A comparison of LIBS analytical criteria based on two Br lines: Br I 827.244 nm and Br I 130.991 nm, showed that the detection limit could be improved by a factor of three when using the low UV Br line [8]. To avoid oxygen, the sample is placed in an argon flushed cell and a vacuum monochromator is employed. An improved detection limit is also obtained using double pulse LIBS, this method was described for the detection of heavy metals (Cd, Hg, Pb) in the low 300–1100 μg g⁻¹ range [9].

With the benefit of rich spectral information, the need for discrimination between samples has also led to an abundant chemometric literature. The high amount of information provided by an LIBS spectra is efficiently simplified using Principal Component Analysis (PCA), it allows to classify plastics or to simply identify outliers [10]. Simple ratios determinations were also employed [6,11]. Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA) was also compared to linear correlation and PCA to discriminate different organic samples [12]. A complete analysis of many plastics: polyethylene (PE), polystyrene (PS), polypropylene (PP), and polyethylene terephthalate (PET), was made using hierarchical cluster analysis, the mentioned polymers could then be classified into two clusters and were further separated [13]. Methods of normalized

* Corresponding author.

E-mail address: gilon@univ-lyon1.fr (N. Gilon).

coordinates, linear and rank correlation were applied to identify polymers with a very similar chemical composition [14]. Best results were obtained using the linear correlation method. To control the occurrence of toxic elements in toys, Discriminant analysis, Soft independent modeling and K-Nearest Neighbor (KNN) were also compared [15]. The classification models were established and eleven organic materials including: PS, PP, PET, HDPE, LDPE (high- and low density polyethylene), PVC (polyvinyl chloride), and PTFE (polytetrafluoroethylene) were studied. The KNN method gave the best results with a correct prediction of 95% for Cd occurrence in toy sample, and 100% for Cr and Pb [15,16]. The work of Boueri [17] demonstrates a successful treatment of LIBS spectra with neural network for the identification of PP, PVC, PE, PTFE, POM (polyoxymethylene), PA (polyamide or nylon), PC (polycarbonate) and PMMA (poly-methylmethacrylate). The identification rates were ranging between 81 and 100% [17]. Using a careful temporal signal optimization Gregoire [18] also compared different statistical treatments of polymer spectra: line ratios, PCA and PLS (Partial least square). The discrimination was possible, even between polyethylene and polypropylene using this protocol [18].

This work is dedicated to select criteria based on LIBS spectra for plastic sorting. A comparison of plasma conditions for the accurate determination of some elements present in polymers as well as the validity of molecular information for plastic nature identification was made. A comparison of elements response in the different polymers was established. The careful evaluation of fluence and buffer gas nature was also discussed in view of lowering the detection limits for chlorine and bromine flame retardants. The plasma conditions were also investigated to establish best conditions to use CN/He and C₂/He ratio intensities to efficiently discriminate plastics investigated in our work: polystyrene, polypropylene, acrylonitrile, 1,3-butadiene-styrene (ABS) and a mixture of ABS with polycarbonate.

2. Experimental

2.1. Materials

Tested reference plastics were containing five different additives into four thermoplastic polymers used for electrical and electronic applications in controlled concentrations. The nature of each polymer and concentration of the additives are presented in Table 1.

Commercial grade ABS (Terluran GP22), HiPS (Escrimo KG2), ABS-PC (C2800) and PP (3400MA1) polymers were purchased from BASF (ABS and HiPS), Sabic and Appryl respectively. In the following text these polymers will be referred as A for ABS, H for HiPS, C for ABS-PC and P for PP.

The commercial additives employed were calcium carbonate for calcium addition (Socal), chloride flame retardant as 1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-dodecachloro-1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-dodecahydro-1,4,7,10-dimethanodibenzo[a,e]cyclooctene (Dechlorane C25 Plus),

phosphorus flame retardant as ammonium polyphosphate (Clariant AP423), bromide flame retardants as tetrabromobisphenol A (Aldrich) and as decabromodiphenylether in synergy with antimony oxide (FR1203). For each of the additives, four to five plastic pieces were available; these were containing increasing concentration of the additive from 1 to 20% w/w. For each of the concentrations, again four samples were available.

2.2. Extrusion and injection molding procedures for reference formulations

A CLEXTAL BC 21 twin-screw co-rotating extruder ($L = 1200$ mm, $L/D = 48$) was used for the introduction of additives into thermoplastic matrices. The extrusion was done at an adapted temperature of each formulation and with a rotation speed of 4.2 Hz using a 27 element screw profile with the rate of 5 kg h^{-1} . After exiting the extruder, the melted compounds were passed through a water bath and then chipped into pellet form. As in the extrusion step, the composites were dried for 12 h at 80°C under vacuum prior to injection molding in order that there was a polymer chain relaxation. After extrusion, 100×100 mm plates and pastilles of diameters 10, 20 and 30 mm respectively were injection molded using a SANDRETTO AT injection molding device. All the materials were 4 mm thick.

2.3. Instrument

The LIBS system was a commercial MobiLIBS (IVEA, France)[19]. The Nd:YAG laser (Quantel Brio) was employed at 266 nm and 532 nm delivering a maximum of 6 mJ and 33 mJ/pulse respectively. Pulse duration was 3 ns and a fixed frequency of 20 Hz. Spot diameters were measured at $50 \mu\text{m}$ for the 266 nm and $120 \mu\text{m}$ for the 532 nm. As the focusing system and the pulse duration are fixed on this system, the only parameter likely to change the irradiance was the energy selected by the operator. The light emitted by the resulting plasma was collected by a lens and an optical fiber and sent to an Andor echelle spectrometer (Mechelle 5000). This spectrometer has a resolving power of $\lambda / \Delta\lambda = 5000$. The diffracted light was then collected by an intensified charge coupled device (ICCD) camera (Andor iStar). The spectral range of this system was 200–975 nm. The Analibs™ software controlled the detection and laser firing. Argon (5.0 grade) and Helium (6.0 grade) were purchased from Linde gas.

The spectra were accumulated from 60 laser shots, a moderate number of laser shots was preferred in order to reduce the potential degradation of the polymer due to heat diffusion over the surface during measurement. All parameters: number of pulses, fluence, delay time, and integration time gate were optimized using classical univariate approach.

Table 1
Formulations of reference samples.

Matrix reference: polymer containing	Additives and concentration range				
	Br (bromide flame retardant) (1): TBBA (%) m/m	Cl (chloride flame retardant) (%) m/m	Ca (calcite) (%) m/m	P (phosphorus flame retardant) (%) m/m	Br (bromide flame retardant) (2):TBBA (73.3% mol)+ Sb ₂ O ₃ (26.7% mol) (%) m/m
ABS1 Terluran GP22: acrylonitrile, 1,3-butadiene and styrene (A)	1–20	1–20	1–20	1–12.5	1–11
ABS-PC Sabic C2800: acrylonitrile, 1,3-butadiene, styrene and polycarbonate (C)	1–20	1–20	1–20	1–12.5	1–11
PP Appryl 3400 MA1: polypropylene (P)	1–20	1–20	1–20	1–12.5	1–11
HiPS Escrimo KG2: polystyrene (H)	1–20	1–20	1–20	1–12.5	1–11

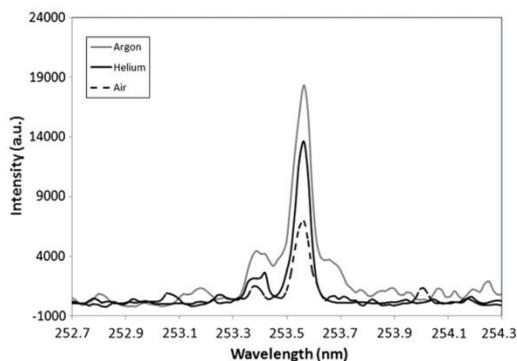


Fig. 1. Spectra of PI 253.560 nm obtained under helium (1 L min^{-1}), Argon (0.2 L min^{-1}) and air atmosphere. Measurement conditions: laser 532 nm, 12 mJ, delay time 300 ns and integration time gate 1.5 μs .

3. Results and discussion

Optimization of working parameters was carried out to detect and to quantify easily the elements employed as plastic additives such as Br, Cl, Sb, P and Ca.

The first two being difficult to detect, even in LIBS spectroscopy, as available lines correspond to high energy level transitions and low VUV lines (Cl I 134.344 nm) or near infrared lines (Br I 827.244 nm, Cl I 837.594 nm). Phosphorus and Antimony are more easily detected in laser induced plasmas, and opposite to the other elements the calcium lines are numerous, sensitive and often self-reversed. Using our system, the selection of working conditions was made in terms of gas nature and flow rate, then laser energy and wavelength. In LIBS spectroscopy, an argon atmosphere is often employed to improve signal, helium [20–22] is also advised to detect halogens at trace level. A comparison of spectra obtained in helium, argon and air atmosphere was made (Fig. 1). Signal was higher under an argon atmosphere for phosphorus. Even if a better sensitivity is provided for some lines, as the Br I 827.244 nm was interfered by an argon line, this gas is not adapted for our study. Furthermore, the helium buffer provides also a factor 2 improvement in line intensities when compared to air, similar improvement was also obtained for chlorine and antimony lines. Additionally, as it can be seen from Fig. 1 the line shape of the phosphorus line was improved in air or helium when compared to argon and background in helium buffer was significantly

Table 2

Calculated detection limits as a function of energy and fluence. Measurement conditions were: pulse duration 3 ns, $\lambda = 532 \text{ nm}$, delay time 300 ns, integration time gate 10 μs and helium flow rate from 0.2 to 1.4 L min^{-1} . Measurements were performed using the Br I 827.244 nm line and the Sb I 259.805 nm line.

Energy (mJ)	Fluence (J cm^{-2})	He (L min^{-1})	Sb	Br	Ca
			LOD (% w/w)	LOD (% w/w)	LOD (% w/w)
12	100	0.2	0.081	1.7	0.69
		0.6	0.065	1.0	0.32
		1	0.042	0.8	0.24
		1.4	0.069	0.9	0.36
20	164	0.2	0.065	1.8	0.27
		0.6	0.064	1.5	0.31
		1	0.071	1.0	0.28
		1.4	0.066	0.9	0.21
33	270	0.2	0.069	1.4	0.25
		0.6	0.068	1.5	0.14
		1	0.064	1.1	—
		1.4	0.057	1.0	0.19

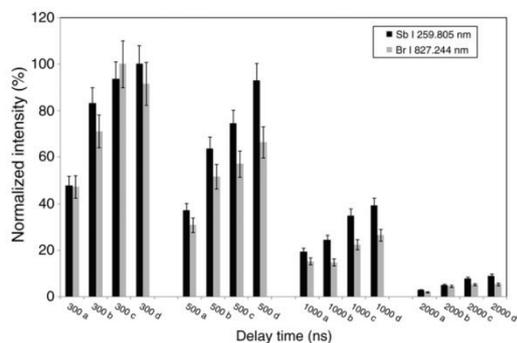


Fig. 2. Net signal of Sb I 259.805 nm (black) and Br I 827.244 nm (gray) as a function of delay time (300 ns to 2000 ns) and integration time gate (a: 0.5 μs , b: 1 μs , c: 1.5 μs and d: 10 μs). Signal (%) normalized to the maximum value (measurement conditions: helium 1 L min^{-1} , 532 nm Laser). The error bars correspond to a 95% confidence interval of the sample signal measured in five replicates.

reduced in comparison with air or argon and thus the uncertainty of the background was reduced as well. A comparison of helium, and air was made to evaluate benefit on signals and limits of detection ($\text{LOD} = 3\sigma / b_1$; where σ is the noise and b_1 is the line sensitivity). Different helium flow rates from 0.2 L min^{-1} to 1.4 L min^{-1} were evaluated (Table 2). Helium has the advantage, of a higher ionization

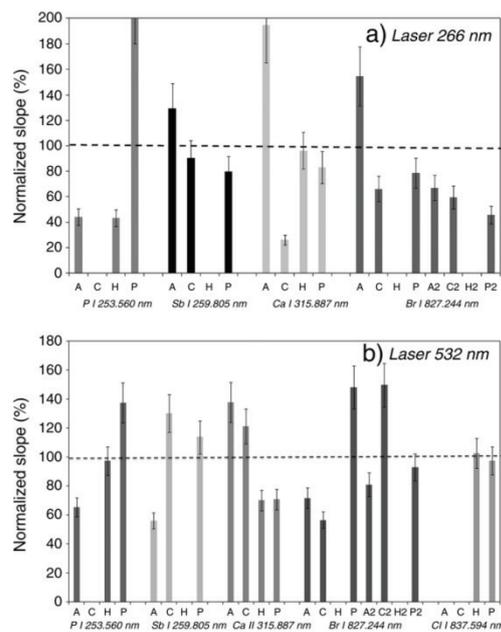


Fig. 3. Slopes (b_1) of the elements Sb, P, Ca, Br and Cl as a function of the plastic nature (A, H, C, P). Values are normalized to the maximum slope. The error bars represent the uncertainty of the calibration slope (S_{b1}) at a 95% confidence level. Number of standards was at least 4 and number of replicates for each standard was 4. (a) Laser 266 nm, helium buffer gas, (b) 532 nm laser, helium buffer gas.

Table 3

Concentration (% w/w) estimation in plastics A, P and C. Measurements were performed using the Br I 827.244 nm line and the Sb I 259.805 nm line. Uncertainty is reported at a 95% confidence level from 4 repetition of the determination.

	Prepared concentrations		Determined concentrations			
	Sb	Br	Sb (1)	Br (1)	Sb (2)	Br (2)
A(Br)1	1.0	0.1	2.1 (22)	0.3	0.4 (18)	
A(Br)2	5.0	0.0	3.6 (6)	0.3	2.1 (13)	
A(Br)3	10.0	0.0	8.7 (1)	0.3	6.2 (6)	
P(Br)1	1.0	0.0	0.5 (30)	0.4	1.0 (19)	
P(Br)2	5.0	-0.1	5.4 (5)	0.4	4.7 (5)	
P(Br)3	10.0	-0.1	5.3 (6)	0.4	10.8 (8)	
P(Br)4	20.0	-0.1	20.2 (1)	0.4	20.1 (3)	
C(Br)1	1.0	0.0	3.7 (11)	0.5	1.6 (16)	
C(Br)2	5.0	0.0	7.1 (3)	1.7	5.9 (7)	
C(Br)3	10.0	0.0	9.6 (2)	0.4	10.0 (0.5)	
A(Sb, Br)1	1.1	1	0.4 (19)	2.8 (19)	1.4 (14)	0.8 (23)
A(Sb, Br)2	5.6	5	7.8 (5)	6.7 (4)	4.5 (4)	4.7 (14)
A(Sb, Br)3	9.0	8	12.9 (3)	8.7 (3)	8.6 (2)	7.8 (8)
A(Sb, Br)4	12.3	11	17.0 (2)	12.7 (2)	14.0 (8)	10.9 (4)
P(Sb, Br)1	1.1	1	2.7 (9)	1.9 (16)	1.4 (20)	0.8 (6)
P(Sb, Br)2	5.6	5	4.3 (2)	3.3 (5)	6.6 (6)	6.1 (14)
P(Sb, Br)3	9.0	8	7.8 (2)	8.1 (2)	9.8 (17)	9.9 (12)
P(Sb, Br)4	12.3	11	12.4 (1)	9.1 (2)	13.3 (2)	15.2 (6)
C(Sb, Br)1	1.1	1	0.2 (13)	2.5 (38)	1.0 (9)	0.4 (14)
C(Sb, Br)2	5.6	5	5.0 (2)	2.0 (15)	4.2 (13)	5.4 (11)
C(Sb, Br)3	9.0	8	6.8 (2)	7.5 (3)	10.0 (3)	10.5 (7)
C(Sb, Br)4	12.3	11	12.3 (1)	11.1 (2)	9.3 (3)	10.4 (0.4)

(1) Laser 266 nm, helium buffer gas, 6 mJ, 200 ns delay time and 3 μ s integration time gate.
(2) Laser 532 nm, air atmosphere 33 mJ, 300 ns and 10 μ s integration time gate.

energy (23.5 eV) that implies more efficient ionization of elements not only with high ionization energy such as Br, Cl and P employed in this study but also: F, I, Hg, S, As, Se ... [23]. As it can be seen, the flow rate effect was moderate and a stable 1 L min⁻¹ flow was allowed to fill the ablation cell so that the element signals and signal-to-noise-ratios were stable and optimum.

A second essential parameter in LIBS spectroscopy is the fluence (energy density at the sample surface), the effects of both helium flow rate and fluence are shown on Table 2, with the examples of Sb, Ca and Br. The laser energy was moved from 12 to 33 mJ leading to a fluence ranging from 100 to 270 J cm⁻². The higher the fluence,

the higher the intensity, the improvement factor was 4 for Ca and Sb and only 2 for Br but the background increase led to lower signal to noise ratios. In air only the higher fluence allowed to detect Br with a calculated LOD of 3.6% w/w. The optimization of delay time and gate integration time is shown on Fig. 2, the trend obtained is presented only for Sb I 259.805 nm and Br I 827.244 nm. A short 300 ns delay and a long integration time gate gave best results for most lines, a 10 μ s integration time gate was selected. Similar study was achieved for three plasma conditions (i.e. laser emitting at 266 nm with helium atmosphere and laser emitting at 532 nm with air and helium atmosphere) and only the optimal integration gate time was significantly shorter for the 266 nm laser wavelength as the global emission was shorter.

Plastic sample with different polymers and additives could imply varying efficiency of the laser ablation, and therefore varying properties of the generated plasma and eventually its stoichiometry, from previous works it could be estimated from the rotational temperature and electron density from different spectra that the plasma is different from one matrix to the other [24,25]. In this work it was important to evaluate the risk of mis-identification or wrong estimation of the concentration of an element due to the matrix effect. In the experiments, the different polymer matrices (A, C, H or P) were provided with 4 or 5 samples containing different concentrations: 1 to 20% w/w depending on the element. For each matrix and element, a plot of the calibration curve: $I = b_0 + b_1[C]$ gave a slope b_1 for each element, b_0 is the y intercept, [C] the concentration and I the net intensity. The different slopes were normalized to the mean value, Fig. 3(a, b) exhibits the normalized slopes as a function of the sample matrices A, H, C and P. A departure from 100% indicates a matrix effect. The data were obtained for 532 nm in air and helium, and 266 nm under helium atmosphere, Fig. 3 only represents the results for 532 nm and 266 nm in helium. As it can be seen an important matrix effect was observed with slopes varying from 10% to a factor 2. A normalization procedure of the net intensities by an internal reference line: either the C I 247.856 nm or any other carbon or CN signal could not improve the results as the carbon content vary greatly from one polymer to the other. A mean calibration curve was established from the 3 to 4 slopes obtained in different plastics. An example of the concentrations found for Br and Sb is shown on Table 3. The identification of an element is correct in all case, the mis-identification of an element, i. e. present although it is not present, is seldom. This was especially obtained for

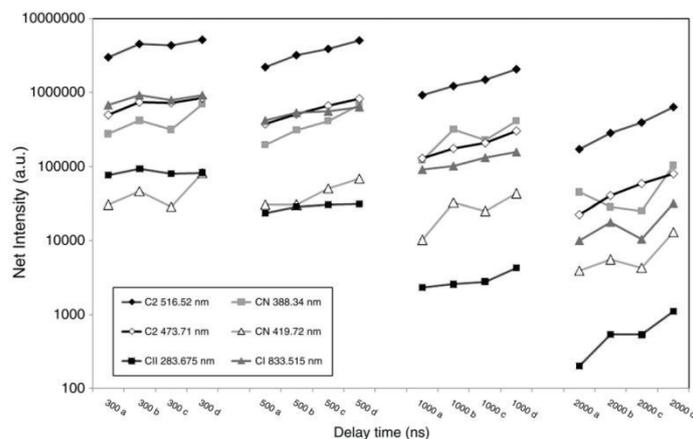


Fig. 4. Net signal of carbon species: C I, C II lines, CN and C2 bands as a function of delay time (300 ns to 2000 ns) and integration time gate (a: 0.5 μ s, b: 1 μ s, c: 1.5 μ s and d: 10 μ s). Signal (%) normalized to the maximum value (measurement conditions: helium 1 L min⁻¹, 532 nm Laser). The error bars correspond to a 95% confidence interval of the sample signal measured in five replicates.

calcium, it must be noticed that calcium could be present as a contamination of the additives employed. In the case of phosphorus, the y intercept of the calibration curves was strongly negative, no matter of the plastic matrix was investigated, and therefore, the 0.5% w/w concentration is not significant. Despite the observed matrix effects and the calculation procedure (mean slope), the trueness was fair and no false identification was obtained. Sb determination was more accurate than that of Br. Using an air atmosphere and a 532 nm emitting laser (condition 2), the bias is ranging from 5 to 16% with a mean value of 14%, for the three Sb containing plastics. Using the same conditions, for the six Br containing plastics, the bias is ranging from 0.5 to 60% with a mean value of 18%. A factor 2 error was often encountered for the low 1% w/w Br values.

The discrimination of plastics should also be based on molecular information, so that temporal evolution not only of CN and C2 bands but also of carbon, helium and hydrogen signals were evaluated to ensure reliable measurements. Using a time integration gate of 0.5 μ s, 1 μ s and 10 μ s and an increasing delay time, the temporal behavior of CN 388.34 nm, CN 419.72, C2 473.33 and C2 516.52 nm, C I 247.856 nm and C I 833.515 nm were followed together with C I 283.760 nm. As seen from Fig. 4, a strong intensity decrease is observed for C I 283.760 nm, the ionic carbon line is only present at the early stage of plasma. As for element intensities, the 10 μ s delay time allowed to

obtain higher signal intensity for the C I, C II, C2 and CN lines. In this experiment, the CN intensity was only provided by the N content of the sample as no nitrogen was present in the ablation cell. This means that the nitrogen provided by the polymer molecules was mainly involved in the CN emission either by direct fragmentation from the organic molecule or by reaction with the carbon in the plasma plume. This result is in good agreement with the experiments carried out by Lucena [26], as they studied organic explosives by LIBS under a helium buffer gas.

Optimized conditions were compared to improve "discriminant emissions". Nitrogen and oxygen signals were not appropriate, even the C I 247.856 nm and C I 833.515 nm gave no distinguishable signals between the four plastics. Finally when using the 266 nm emitting laser and a helium atmosphere, both the helium and hydrogen signals were significantly different between polystyrene and the other plastics (Fig. 5). Using the 532 nm emission, the discrimination disappeared, the different energy and laser wavelength should be responsible for this behavior. A further study was performed to explain this phenomenon, a correlation analysis was performed using excel™ statistical tool (Table 4). The correlation between the different molecular signals (CN, C2) was tested and showed that all the C2 lines gave equivalent information (correlation factors >0.9) and so did the CN bands. Furthermore, a good correlation between the CN and C2

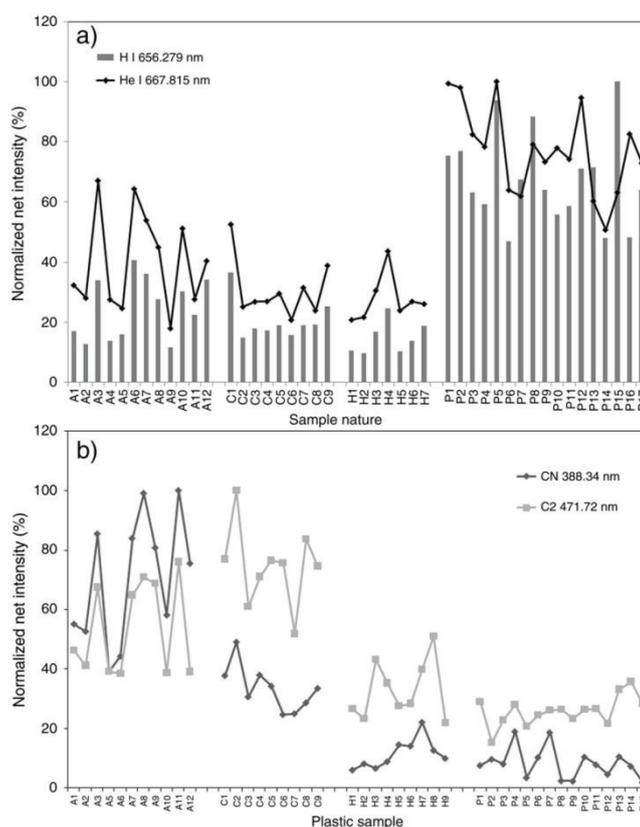


Fig. 5. Signal intensity of H I 656.279 nm, He I 667.815 nm (a) and CN 388.34 nm, C2 471.72 nm (b) as a function of the plastic nature. Measurement conditions: laser 266 nm, helium 1 L min^{-1} , energy 6 mJ, delay time 200 ns, integration time gate 3 μ s. Signals were normalized to the maximum value.

Table 4

Correlation analysis between CN band and C2 band intensities. Measurement conditions were: 532 nm, air atmosphere, 33 mJ, delay 300 ns and integration time gate 10 μ s and; 266 nm, helium atmosphere, 6 mJ, delay 200 ns and integration time gate 3 μ s. Wavelength (nm) is from reference [27].

	CN	CN	CN	CN	CN	CN	C2									
	388.34	387.14	386.19	421.60	419.72	418.10	436.52	437.14	473.71	471.52	469.76	516.52	512.93	563.55	558.55	
<i>Laser 532 nm, air atmosphere</i>																
CN	388.34	1.0														
CN	387.14	1.0	1.0													
CN	386.19	0.9	0.9	1.0												
CN	421.60	0.9	0.9	0.9	1.0											
CN	419.72	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0										
CN	418.10	0.4	0.4	0.4	0.6	0.4	1.0									
C2	436.52	0.9	0.9	0.8	0.8	1.0	0.3	1.0								
C2	437.14	0.9	0.9	0.8	0.8	1.0	0.4	1.0	1.0							
C2	473.71	0.9	0.9	0.8	0.8	1.0	0.4	1.0	1.0	1.0						
C2	471.52	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.4	0.9	1.0	1.0	1.0					
C2	469.76	0.9	0.9	0.9	0.8	1.0	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0				
C2	516.52	0.9	0.9	0.8	0.8	1.0	0.4	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0				
C2	512.93	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0			
C2	563.55	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.4	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0		
C2	558.55	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.3	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0
<i>Laser 266 nm, helium atmosphere</i>																
CN	388.34	1.0														
CN	387.14	1.0	1.0													
CN	386.19	1.0	1.0	1.0												
CN	421.60	0.5	0.5	0.6	1.0											
CN	419.72	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0										
CN	418.10	1.0	1.0	1.0	0.6	1.0	1.0									
C2	436.52	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	1.0								
C2	437.14	0.5	0.5	0.5	0.1	0.5	0.5	0.9	1.0							
C2	473.71	0.6	0.6	0.5	0.2	0.6	0.6	1.0	0.9	1.0						
C2	471.52	0.6	0.6	0.5	0.2	0.6	0.6	1.0	0.9	1.0	1.0					
C2	469.76	0.5	0.5	0.5	0.1	0.5	0.5	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0				
C2	516.52	0.6	0.6	0.5	0.2	0.6	0.6	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0			
C2	512.93	0.6	0.5	0.5	0.2	0.6	0.6	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
C2	563.55	0.6	0.6	0.5	0.1	0.6	0.6	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
C2	558.55	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

signals was observed when the LIBS signal was produced in air whereas these were not correlated (correlation factors <0.6) when a helium atmosphere was employed. From these results it could be concluded that the production of the CN and C2 radicals is governed by a specific pathway depending on the nature of the ambient atmosphere. This phenomenon can be employed to better control and improve discriminating information provided by LIBS spectra.

As presented on Fig. 5(b), the CN 388.34 nm and C2 471.72 nm signals as a function of the sample led to an apparent discrimination between A+C on the one hand and H+P on the other hand. In this experiment the helium buffer gas gave the opportunity to measure CN signal only when the plastic is containing a CN bond. The CN signal is high for the plastic A containing acrylonitrile, (Table 1) while it is lower for C containing a lower proportion of acrylonitrile. The only difference between A and C is the presence of polycarbonate in the C plastic, so it is logical to obtain a similar C2 signature and a different intensity of the CN band. This result differs from the conclusions of Grégoire et al. [18] as they measured a similar C2 signal for all the aromatic polymers including polystyrene and ABS. The LIBS system employed is very similar apart from the helium buffer gas. In our experiment, Polypropylene (P) and HiPS gave extremely low signals for CN as they do not contain nitrogen. Although a helium buffer was also employed when a higher energy and laser wavelength were employed for the same experiment, no discrimination could be observed. In our study, the 266 nm laser gave best results for plastic discrimination under a helium atmosphere.

Calculation of the ratios CN/He and C2/He could provide the discriminant measurements required to sort the plastic sample evaluated in this study. The plot of [C2 471.72 nm/He I 667.815 nm] against [CN 388.34 nm/He I 667.815 nm] exhibited a discrimination of the samples as four distinct groups (Fig. 6). The uncertainty of

the ratio measurements were ranging in the 15 to 20%, allowing to significantly distinguished the four groups corresponding to: A (ABS), C (ABS-PC), H (HiPS) and P (PP). Using similar emissions, Sattman [28] identified polymers with C2 516.52 nm emission and a [C I 247.856 nm/H I 486.135 nm] ratio, while Anzano [13] employed the [H I 656.271 nm/C I 247.856 nm] and [C2 516.52 nm/C I 247.856 nm] intensity ratios. The present work demonstrated that plastic sorting using CN 388.34 nm, C2 471.72 nm and He I 667.815 nm signals, available when using a helium atmosphere, could remarkably improve discrimination.

4. Conclusion

A detailed evaluation of the LIBS signals of plastic sample using different plasma conditions was made. The element identification in different plastic matrices was possible using 266 or 532 nm lasers. The comparison of a helium atmosphere and an air atmosphere led to improved results using helium as a buffer gas. The improvement is obtained in two areas, it increases the detection of halogens (Br, Cl) usually employed as flame retardants for plastics. Even if the signal does not improved for all the elements, due to specific objective i.e. detecting flame retardants in plastics, the buffer gas is preferred. It also increased the discrimination capacity of the system. On the one hand, matrix effects are reinforced but on the other hand, the significant differences obtained for C2/He and CN/He ratios allowed discriminating the different plastics.

A quantification of the plastic additives (P, Ca, Cl, Br and Sb) was made. When considering the different plasma conditions employed, a strong matrix effect was observed with the 266 nm laser and the helium buffer gas compared to the 532 nm laser employed with the same helium buffer but with a higher energy. The similar element

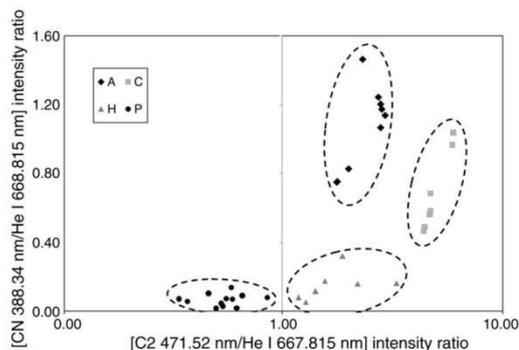


Fig. 6. Ratio plots, [C2 471.72 nm/He I 667.815 nm] against [CN 388.34 nm/He I 668.815 nm] intensity ratio. Identified groups (dotted lines) correspond to the nature of the plastic: A, H, C and P. Measurement conditions are the same as mentioned in Fig. 5.

response obtained in the last configuration led to a better trueness when determination of the element content in a specific matrix is required. As the main objective for plastic sorting is the identification of the presence of an element with a fair quantification UV laser could be preferred.

Even if the conditions selected are more difficult to obtain for on-line sorting the reliability of the polymer sorting was improved, this work will be continued including real plastic sample and polymers that were not available for this study (PTFE, PA, PVC ...).

Acknowledgments

This work was performed in the frame of the global project TRIPLE (FUJ-Fund). Labeled by the cluster Axelera, Triple gathers industrial and academic partners: the EFS technologies, the Armines, the Suez (environnement) -Sita group, the ARTS (association de recherche Technologie et Sciences), the Pelenc Society, the MTB Recycling group, and the BRGM (Bureau de recherche géologique et minier). It is supported by the French state, the urban communities of Lyon (Grand-Lyon), the Region Rhone-Alpes and the European Regional Development Fund (ERDF) of the European Union.

References

- [1] G. De Sena, C. Nardi, A. Cenedese, F. La Marca, P. Massacci, M. Moroni, The hydraulic separator Multidune: preliminary tests on fluid-dynamic features and plastic separation feasibility, *Waste Manage.* 28 (2008) 1560–1571.
- [2] S. Pongstabodee, N. Kunachitpimol, S. Damronglerd, Combination of three-stage sink-float method and selective flotation technique for separation of mixed post-consumer plastic waste, *Waste Manage.* 28 (2008) 475–483.
- [3] L. St-Onge, R. Sing, S. Bechar, M. Sabsabi, Carbon emissions following 1.064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air, *Appl. Phys. A: Mater.* 69 (1999) S913–S916.
- [4] M. Boueri, M. Baudet, J. Yu, X.L. Mao, S.S. Mao, R. Russo, Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9566–9571.
- [5] F.O. Leme, Q. Godoi, P.H.M. Kiyataka, D. Santos, J.A.M. Agnelli, F.J. Krug, Effect of pulse repetition rate and number of pulses in the analysis of polypropylene and

- high density polyethylene by nanoseconds Infra-Red laser induced breakdown spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3598–3603.
- [6] Anzano, R.-J. Lasheras, B. Bonilla, Classification of polymers by determining of C-1:C-2:CN:H:N:O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), *Polym. Test.* 27 (2008) 705–2008.
- [7] J. Jasiik, J. Heitz, J.D. Pedarnig, P. Veis, Vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy analysis of polymers, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 1128–1134.
- [8] I. Radivojevic, R. Niessner, C. Haisch, S. Florek, H. Becker-Ross, U. Panne, Detection of bromine in thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 59 (2004) 335–343.
- [9] R. Viskup, B. Praher, T. Linsmeyer, H. Scherndl, J.D. Pedarnig, J. Heitz, Influence of pulse-to-pulse delay for 532 nm double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of technical polymers, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 935–2010.
- [10] J. Anzano, M.E. Casanova, M.S. Bermudez, R.J. Lasheras, Rapid characterisation of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), *Polym. Test.* 25 (2006) 623–627.
- [11] M. Tran, S. Sun, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Determination of C:H:O:N ratios in solid organic compounds by laser-induced plasma spectroscopy, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 16 (2001) 628–632.
- [12] C.A. Munson, F.C. De Lucia, T. Piehler, K.L. McNesby, A.W. Miziolek, Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent stimulants, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 1217–1224.
- [13] J. Anzano, B. Bonilla, B. Montull-Ibor, J. Casas-Gonzalez, Plastic identification and comparison by multivariate techniques with laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.* 121 (2011) 2710–2716.
- [14] R.J. Lasheras, C. Bello-Galvez, J. Anzano, Identification of polymers by LIBS using methods of correlation and normalized coordinates, *Polym. Test.* 29 (2010) 1057–1064.
- [15] Q. Godoi, F.O. Leme, L.C. Trevizan, E.R. Pereira, I.A. Rufini, D. Santos Jr., F.J. Krug, Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics for classification of toys relying on toxic elements, *Spectrochim. Acta B* 66 (2011) 138–143.
- [16] Q. Godoi, D. Santos Jr., L.C. Nunes, F.O. Leme, I.A. Rufini, J.A.M. Agnelli, L.C. Trevizan, F.J. Krug, Preliminary studies of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of Ba, Cd, Cr and Pb in toys, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 573–581.
- [17] M. Boueri, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, Q.L. Ma, L.J. Zheng, H.P. Zeng, J. Yu, Identification of polymer materials using laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural networks, *Appl. Spectrosc.* 65 (2011) 307–314.
- [18] S. Gregoire, M. Boudinet, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, Y. Holl, Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 3331–3340.
- [19] Ivea, <http://www.ivea-solution.com> May 2013.
- [20] J.A. Aguilera, J. Bengochea, C. Aragon, Spatial characterization of laser induced plasmas obtained in air and argon with different laser focusing distance, *Spectrochim. Acta B* 59 (2004) 461–469.
- [21] J.A. Aguilera, C. Aragon, A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon and helium at atmospheric pressure, *Appl. Phys. A Suppl.* 69 (1999) S475–S478.
- [22] G. Asimellis, S. Hamilton, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 1132–1139.
- [23] W. Sdorra, K. Niemax, Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes, *Microchim. Acta* 107 (1992) 319–327.
- [24] N. Gilon, J. El-Haddad, A. Stankova, W.Q. Lei, Q.L. Ma, V. Motto-Ros, J. Yu, A matrix effect and accuracy evaluation for the determination of elements in milk powder by LIBS and laser ablation/ICP-OES spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 401 (2011) 2681–2689.
- [25] W.Q. Lei, J. El Haddad, V. Motto-Ros, N. Gilon-Delepine, A. Stankova, Q.L. Ma, X.S. Bai, L.J. Zheng, H.P. Zeng, J. Yu, Comparative measurements of mineral elements in milk powders with laser-induced breakdown spectroscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 3303–3313.
- [26] P. Lucena, A. Dona, L.M. Tobaría, J.J. Laserna, New challenges and insights in the detection and spectral identification of organic explosives by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 66 (2011) 12–20.
- [27] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, fourth ed. Chapman and Hall, New York, 1976.
- [28] R. Saltmann, I. Monch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatziaepostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri, R. Miguel, Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 456–461.

REFERENCES

1. Meslin, P.-Y., A. Cousin, G. Berger, O. Forni, O. Gasnault, J. Lasue, N. Mangold, S. Schröder, S. Maurice and R. Wiens. *ChemCam Analysis of Soil Diversity along Bradbury-Glenelg Traverse*. Dans *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 2013.
2. Wiens, R., S. Maurice, J. Lasue, O. Forni, R. Anderson, S. Clegg, S. Bender, D. Blaney, B. Barraclough and A. Cousin, *Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013. **82**, p. 1-27.
3. Radivojevic, I., R. Niessner, C. Haisch, S. Florek, H. Becker-Ross and U. Panne, *Detection of bromine in thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004. **59** (3), p. 335-343.
4. Anzano, J., M.E. Casanova, M.S. Bermudez and R.J. Lasheras, *Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)*. *Polymer Testing*, 2006. **25** (5), p. 623-627.
5. Anzano, J., B. Bonilla, B. Montull-Ibor and J. Casas-González, *Plastic identification and comparison by multivariate techniques with laser-induced breakdown spectroscopy*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **121** (5), p. 2710-2716.
6. Gregoire, S., M. Boudinet, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle and Y. Holl, *Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011. **400** (10), p. 3331-3340.
7. Ángel Aguirre, M., M. Hidalgo, A. Canals, J.A. Nóbrega and E.R. Pereira-Filho, *Analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE) using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and multivariate analysis*. *Talanta*, 2013. **117**, p. 419-424.
8. Beigbeder, J., D. Perrin, J.-F. Mascaro and J.-M. Lopez-Cuesta, *Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices*. *Resources, Conservation and Recycling*, 2013. **78**, p. 105-114.
9. Boueri, M., *Laser-induced plasma on polymeric materials and applications for the discrimination and identification of plastics*, 2010, Université Claude Bernard Lyon 1.
10. Grégoire, S., *Etude et optimisation de la méthode LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) pour l'identification de matériaux organiques appliquée au recyclage des plastiques et à la conservation du patrimoine*, 2013, Université de Strasbourg.
11. Anzano, J.M., I.B. Gornushkin, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification*. *Polymer Engineering and Science*, 2000. **40** (11), p. 2423-2429.
12. Sattmann, R., I. Monch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatziapostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri and R. Miguel, *Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification*. *Applied Spectroscopy*, 1998. **52** (3), p. 456-461.
13. Fortes, F.J., J. Moros, P. Lucena, L. Cabalin and J. Laserna, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. *Analytical Chemistry*, 2012. **85** (2), p. 640-669.
14. Pasquini, C., J. Cortez, L.M.C. Silva and F.B. Gonzaga, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2007. **18** (3), p. 463-512.

15. Cremers, D.A. and L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2006, John Wiley & Sons Ltd. 313 p.
16. Haglund, R.F., *Laser Ablation and Desorption*, dans *Experimental Methods in Physical Sciences*, 1998, Academic Press: San Diego.
17. Iida, Y. and E.S. Yeung, *Optical Monitoring of Laser-Induced Plasma Derived from Graphite and Characterization of the Deposited Carbon Film*. *Applied Spectroscopy*, 1994. **48** (8), p. 945-950.
18. St-Onge, L., R. Sing, S. Bécharde and M. Sabsabi, *Carbon emissions following 1.064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air*. *Applied Physics A*, 1999. **69** (1), p. S913-S916.
19. Baudelet, M., M. Boueri, J. Yu, S.S. Mao, V. Piscitelli, X. Mao and R.E. Russo, *Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007. **62** (12), p. 1329-1334.
20. Boueri, M., M. Baudelet, J. Yu, X. Mao, S.S. Mao and R. Russo, *Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer*. *Applied Surface Science*, 2009. **255** (24), p. 9566-9571.
21. Miziolek, A., V. Palleschi and I. Schechter, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Application*, 2006, Cambridge University Press. 615 p.
22. Vadillo, J., J. Fernandez Romero, C. Rodriguez and J. Laserna, *Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure*. *Surface and Interface Analysis*, 1999. **27** (11), p. 1009-1015.
23. Geertsen, C., A. Briand, F. Chartier, J.-L. Lacour, P. Mauchien, S. Sjöström and J.-M. Mermet, *Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure—implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1994. **9** (1), p. 17-22.
24. Mao, X., W. Chan, M. Shannon and R. Russo, *Plasma shielding during picosecond laser sampling of solid materials by ablation in He versus Ar atmosphere*. *Journal of Applied Physics*, 1993. **74** (8), p. 4915-4922.
25. Mao, X., W.-T. Chan, M. Caetano, M.A. Shannon and R.E. Russo, *Preferential vaporization and plasma shielding during nano-second laser ablation*. *Applied Surface Science*, 1996. **96**, p. 126-130.
26. Cowpe, J.S., R.D. Pilkington, J.S. Astin and A.E. Hill, *The effect of ambient pressure on laser-induced silicon plasma temperature, density and morphology*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009. **42** (16), p. 165-202.
27. Cristoforetti, G., G. Lorenzetti, S. Legnaioli and V. Palleschi, *Investigation on the role of air in the dynamical evolution and thermodynamic state of a laser-induced aluminium plasma by spatial- and time-resolved spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010. **65** (9-10), p. 787-796.
28. Shuaibov, A.K., L.V. Mesarosh and M.P. Chuchman, *Features of the formation of a laser flare from aluminum in the presence of a background gas*. *Journal of Optical Technology*, 2011. **78** (6), p. 358-361.
29. Chuchman, M.P., A.K. Shuaibov and L.V. Mesarosh, *Effect of air pressure on the spatial and emission characteristics of an aluminum laser torch under subthreshold conditions of ablation*. *Technical Physics*, 2011. **56** (1), p. 117-120.
30. George, S., A. Kumar, R.K. Singh and V.P.N. Nampoori, *Effect of ambient gas on the expansion dynamics of plasma plume formed by laser blow off of thin film*. *Applied Physics A*, 2010. **98** (4), p. 901-908.

31. Farid, N., S. Bashir and K. Mahmood, *Effect of ambient gas conditions on laser-induced copper plasma and surface morphology*. Physica Scripta, 2012. **85** (1), p. 015702.
32. Bashir, S., N. Farid, K. Mahmood and M. Shahid Rafique, *Influence of ambient gas and its pressure on the laser-induced breakdown spectroscopy and the surface morphology of laser-ablated Cd*. Applied Physics A, 2012. **107** (1), p. 203-212.
33. Aragon, C. and J.A. Aguilera, *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2008. **63** (9), p. 893-916.
34. Griem, H.R., *Plasma Spectroscopy*, 1964, McGraw-Hill
35. Aguilera, J.A., C. Aragón, V. Madurga and J. Manrique, *Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009. **64** (10), p. 993-998.
36. Bauer, H.E., F. Leis and K. Niemax, *Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1998. **53** (13), p. 1815-1825.
37. Mermet, J., *Spectroscopic diagnostics: basic concepts*. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part, 1987. **1**, p. 353.
38. Milán, M. and J.J. Laserna, *Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001. **56** (3), p. 275-288.
39. Aguilera, J.A. 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*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004. **59** (12), p. 1861-1876.
40. Benedetti, P.A., G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti and E. Tognoni, *Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005. **60** (11), p. 1392-1401.
41. Lochte-Holtgreven, W., *Plasma Diagnostics*, 1968, North Holland Publishing Company. 552 p.
42. Hatem, G., C. Colón and J. Campos, *Study of CN emission from a laser induced plasma of graphite in air*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1993. **49** (4), p. 509-516.
43. Hornkohl, J.O., C. Parigger and J. Lewis, *Temperature measurements from CN spectra in a laser-induced plasma*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1991. **46** (5), p. 405-411.
44. Houk, R.S. and N. Praphairaksit, *Dissociation of polyatomic ions in the inductively coupled plasma*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001. **56** (7), p. 1069-1096.
45. Gilon, N., J. El-Haddad, A. Stankova, W. Lei, Q. Ma, V. Motto-Ros and J. Yu, *A matrix effect and accuracy evaluation for the determination of elements in milk powder LIBS and laser ablation/ICP-OES spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011. **401** (9), p. 2681-2689.
46. Riviere, B., J.-M. Mermet and D. Deruaz, *Spectroscopic evaluation of a carbon dioxide and a helium-carbon dioxide microwave-induced plasma (surfatron)*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1988. **3** (4), p. 551-555.

47. Rusak, D.A., B.C. Castle, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Recent trends and the future of laser-induced plasma spectroscopy*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1998. **17** (8–9), p. 453-461.
48. Radziemski, L.J., T.R. Loree, D.A. Cremers and N.M. Hoffman, *Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy of aerosols*. Analytical Chemistry, 1983. **55** (8), p. 1246-1252.
49. Simeonsson, J.B. and A.W. Miziolek, *Time-resolved emission studies of ArF-laser-produced microplasmas*. Applied Optics, 1993. **32** (6), p. 939-947.
50. Mao, X.L., M.A. Shannon, A.J. Fernandez and R.E. Russo, *Temperature and Emission Spatial Profiles of Laser-Induced Plasmas during Ablation Using Time-Integrated Emission Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 1995. **49** (7), p. 1054-1062.
51. Griem, H.R., *Spectral Line Broadening by Plasmas*, 1974, Academic Press
52. El Sherbini, A.M., H. Hegazy and T.M. El Sherbini, *Measurement of electron density utilizing the H α -line from laser produced plasma in air*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006. **61** (5), p. 532-539.
53. Henry, C.A., P.K. Diwakar and D.W. Hahn, *Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007. **62** (12), p. 1390-1398.
54. Alonso-Medina, A., *Transition probabilities of 30 Pb II lines of the spectrum obtained by emission of a laser-produced plasma*. Physica Scripta, 1997. **55** (1), p. 49.
55. Mermet, J.M., J. Frayret and H. Paucot, *ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique*. Techniques de l'ingénieur Spectrométries, 2012, p. 2719.
56. Barreda, F.-A., *Étude expérimentale et modélisation des potentialités de la technique libs (ablation laser couplée à la spectroscopie) pour l'analyse directe des solides*, 2010, Université Claude Bernard-Lyon I.
57. Palanco, S. and J.J. Laserna, *Full automation of a laser-induced breakdown spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000. **15** (10), p. 1321-1327.
58. Ismail, M.A., H. Imam, A. Elhassan, W.T. Youniss and M.A. Harith, *LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004. **19** (4), p. 489-494.
59. Bulajic, D., 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*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. **57** (2), p. 339-353.
60. Quentmeier, A., W. Sdorra and K. Niemax, *Internal standardization in laser induced fluorescence spectroscopy of microplasmas produced by laser ablation of solid samples*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1990. **45** (6), p. 537-546.
61. Boumans, P.W.J.M., *Theory of Spectrochemical Excitation*, 1966. New York, Plenum Press. 383 p.
62. Hahn, D.W. and N. Omenetto, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields*. Applied Spectroscopy, 2012. **66** (4), p. 347-419.
63. Barnett, W., V. Fassel and R. Kniseley, *Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1968. **23** (10), p. 643-664.

64. Chaleard, C., 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*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997. **12** (2), p. 183-188.
65. Hrdlička, A., L. Zaorálková, M. Galiová, T. Čtvrtníčková, V. Kanický, V. Otruba, K. Novotný, P. Krásenský, J. Kaiser, R. Malina, and K. Páleníková, *Correlation of acoustic and optical emission signals produced at 1064 and 532 nm laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of glazed wall tiles*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009. **64** (1), p. 74-78.
66. Häkkänen, H.J. and J.E.I. Korppi-Tommola, *Laser-Induced Plasma Emission Spectrometric Study of Pigments and Binders in Paper Coatings: Matrix Effects*. Analytical Chemistry, 1998. **70** (22), p. 4724-4729.
67. Feng, J., Z. Wang, Z. Li and W. Ni, *Study to reduce laser-induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010. **65** (7), p. 549-556.
68. Lazic, V., R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone and V. Spizzichino, *Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004. **19** (4), p. 429-436.
69. Xu, L., V. Bulatov, V.V. Gridin and I. Schechter, *Absolute Analysis of Particulate Materials by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 1997. **69** (11), p. 2103-2108.
70. Gornushkin, I.B., B.W. Smith, G.E. Potts, N. Omenetto and J.D. Winefordner, *Some Considerations on the Correlation between Signal and Background in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Single-Shot Analysis*. Analytical Chemistry, 1999. **71** (23), p. 5447-5449.
71. Diwakar, P.K., P.B. Jackson and D.W. Hahn, *The effect of multi-component aerosol particles on quantitative laser-induced breakdown spectroscopy: Consideration of localized matrix effects*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007. **62** (12), p. 1466-1474.
72. Body, D. and B.L. Chadwick, *Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001. **56** (6), p. 725-736.
73. Ciucci, A., M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti and E. Tognoni, *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 1999. **53** (8), p. 960-964.
74. Tognoni, E., V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, N. Omenetto, I. Gornushkin, B. Smith and J. Winefordner, *From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis*, dans *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*, 2006, Cambridge University Press.
75. McWhirter, R.W.P., *Spectral intensities*, dans *Plasma Diagnostic Techniques*, 1965, R.H. Huddlestone. p. 201.
76. Chan, W.T. and R.E. Russo, *Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1991. **46** (11), p. 1471-1486.
77. Herrera, K.K., E. Tognoni, N. Omenetto, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009. **24** (4), p. 413-425.

78. Colao, F., R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, F. Fabbri, G.G. Ori, L. Marinangeli and A. Baliva, *Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration: An analysis on Martian rock analogues*. Planetary and Space Science, 2004. **52** (1–3), p. 117-123.
79. Burakov, V.S., V.V. Kiris, P.A. Naumenkov and S.N. Raikov, *Calibration-Free Laser Spectral Analysis of Glasses and Copper Alloys*. Journal of Applied Spectroscopy, 2004. **71** (5), p. 740-746.
80. Borgia, I., L.M.F. Burgio, M. Corsi, R. Fantoni, V. Palleschi, A. Salvetti, M.C. Squarcialupi and E. Tognoni, *Self-calibrated quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy: application to pigment analysis*. Journal of Cultural Heritage, 2000. **1**, **Supplement 1**, p. S281-S286.
81. Lanteri, P., *Chimiométrie et analyse de données*, 2011, Cours Master Analyse et Contrôle, Université Claude Bernard Lyon 1.
82. El Haddad, J., *Chimiométrie appliquée à la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) et à la spectroscopie terahertz*, 2013, Université Sciences et Technologies, Bordeaux I.
83. De Tilière, B., *Analyses statistiques multivariées*, 2009, Laboratoire de Probabilités et Modèles Aléatoires, Université Paris 6.
84. Bousquet, B., J.-B. Sirven and L. Canioni, *Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007. **62** (12), p. 1582-1589.
85. Samuels, A.C., F.C. DeLucia Jr, K.L. McNesby and A.W. Miziolek, *Laser-induced breakdown spectroscopy of bacterial spores, molds, pollens, and protein: initial studies of discrimination potential*. Applied Optics, 2003. **42** (30), p. 6205-6209.
86. Clegg, S.M., E. Sklute, M.D. Dyar, J.E. Barefield and R.C. Wiens, *Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009. **64** (1), p. 79-88.
87. Jantzi, S.C. and J.R. Almirall, *Characterization and forensic analysis of soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011. **400** (10), p. 3341-3351.
88. Amador-Hernández, J., L. García-Ayuso, J. Fernández-Romero and M.L. de Castro, *Partial least squares regression for problem solving in precious metal analysis by laser induced breakdown spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000. **15** (6), p. 587-593.
89. Garcia-Ayuso, L., J. Amador-Hernández, J. Fernández-Romero and M. Luque de Castro, *Characterization of jewellery products by laser-induced breakdown spectroscopy*. Analytica Chimica Acta, 2002. **457** (2), p. 247-256.
90. Jurado-Lopez, A. and M.L. de Castro, *Laser-induced breakdown spectrometry in the jewellery industry. Part I. Determination of the layer thickness and composition of gold-plated pieces*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002. **17** (5), p. 544-547.
91. Jurado-López, A. and M. Luque de Castro, *Laser-induced breakdown spectrometry in jewellery industry.: Part II: quantitative characterisation of goldfilled interface*. Talanta, 2003. **59** (2), p. 409-415.
92. Jurado-López, A. and M. Luque de Castro, *Chemometric approach to laser-induced breakdown analysis of gold alloys*. Applied Spectroscopy, 2003. **57** (3), p. 349-352.
93. Luque-García, J.L., 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*. Microchemical Journal, 2002. **73** (3), p. 355-362.

94. Sirven, J.-B., B. Bousquet, L. Canioni and L. Sarger, *Laser-induced breakdown spectroscopy of composite samples: comparison of advanced chemometrics methods*. Analytical Chemistry, 2006. **78** (5), p. 1462-1469.
95. Martin, M.Z., N. Labbé, T.G. Rials and S.D. Wullschleger, *Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005. **60** (7–8), p. 1179-1185.
96. Ishibashi, K., T. Arai, K. Wada, M. Kobayashi, S. Ohno, H. Senshu, N. Namiki, T. Matsui, S. Kameda and Y. Cho. *Analysis Method for Minerals with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for In-Situ Lunar Mineral Measurement*. dans *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, 2012.
97. Ferreira, E.C., D.M.B.P. Milori, E.J. Ferreira, R.M. Da Silva and L. Martin-Neto, *Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy system*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008. **63** (10), p. 1216-1220.
98. Motto-Ros, V., A.S. Koujelev, G.R. Osinski and A.E. Dudelzak, *Quantitative multi-elemental laser-induced breakdown spectroscopy using artificial neural networks*. Journal of the European Optical Society-Rapid Publications, 2008. **3**.
99. Sirven, J.-B., 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*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. **385** (2), p. 256-262.
100. Flahaut, J., *Les éléments des terres rares*, 1969, Masson et Cie p.
101. Maestro, P. and A. Lévêque, *Terres rares*. Techniques de l'ingénieur - Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie, 1993.
102. Maestro, P. and A. Lévêque, *Terres rares*. Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie, 1993.
103. Blasse, G., *Rare earth spectroscopy in relation to materials science*. Materials Chemistry and Physics, 1992 (31), p. 3.
104. Logiviere, X., *Terres rares : enjeux économiques et principales applications*. Techniques de l'ingénieur - Innovations en technologies de l'information, 2013.
105. Abdel-Haleem, A.S., A. Sroor, S.M. El-Bahi and E. Zohny, *Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis*. Applied Radiation and Isotopes, 2001. **55** (4), p. 569-573.
106. Berthoud, T., P. Decambox, B. Kirsch, P. Mauchien and C. Moulin, *Direct determination of traces of lanthanide ions in aqueous solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry*. Analytica Chimica Acta, 1989. **220**, p. 235-241.
107. Saleem, M., M. Afzal, J. Hanif, R. Qadeer and I. Hanif, *Determination of lanthanides in uranium solutions by X-ray fluorescence spectrometry*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1990. **142** (2), p. 393-402.
108. Cassidy, R.M., *Determination of rare-earth elements in rocks by liquid chromatography*. Chemical Geology, 1988. **67** (3–4), p. 185-195.
109. Hwang, J.-M., J.-S. Shih, Y.-C. Yeh and S.-C. Wu, *Determination of rare earths in monazite sand and rare-earth impurities in high-purity rare-earth oxides by high-performance liquid chromatography*. Analyst, 1981. **106** (1265), p. 869-873.
110. Walsh, J.N., F. Buckley and J. Barker, *The Simultaneous Determination of the Rare-Earth Elements in Rocks Using Inductively Coupled Plasma Source Spectrometry*. Chemical Geology, 1981. **33** (1-2), p. 141-153.

111. Crock, J.G. and F.E. Lichte, *Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry*. Analytical Chemistry, 1982. **54** (8), p. 1329-1332.
112. Date, A.R. and A.L. Gray, *Determination of trace elements in geological samples by inductively coupled plasma source mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1985. **40** (1-2), p. 115-122.
113. Jarvis, K.E., *Inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique for the rapid or ultra-trace level determination of the rare-earth elements in geological materials*. Chemical Geology, 1988. **68** (1-2), p. 31-39.
114. Dulski, P., *Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1994. **350** (4), p. 194-203.
115. Balaram, V., *Recent trends in the instrumental analysis of rare earth elements in geological and industrial materials*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 1996. **15** (9), p. 475-486.
116. Olive, V., R.M. Ellam and L. Wilson, *A Protocol for the Determination of the Rare Earth Elements at Picomole Level in Rocks by ICP-MS: Results on Geological Reference Materials USGS PCC-1 and DTS-1*. Geostandards Newsletter, 2001. **25** (2-3), p. 219-228.
117. Li, M., Z. Hu, S. Gao and Y. Liu, *Direct Quantitative Determination of Trace Elements in Fine-Grained Whole Rocks by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*. Geostandards and Geoanalytical Research, 2011. **35** (1), p. 7-22.
118. Pinto, F.G., R.E. Junior and T.D. Saint'Pierre, *Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review*. Analytical Letters, 2012. **45** (12), p. 1537-1556.
119. Harmon, R.S., R.E. Russo and R.R. Hark, *Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013. **87**, p. 11-26.
120. Longerich, H.P., B.J. Fryer, D.F. Strong and C.J. Kantipuly, *Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1987. **42** (1-2), p. 75-92.
121. Poussel, E., J.-M. Mermet and D. Deruaz, *Dissociation of analyte oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1994. **9** (2), p. 61-66.
122. Haider, A.F.M.Y., M.A. Rony, R.S. Lubna and K.M. Abedin, *Detection of multiple elements in coal samples from Bangladesh by laser-induced breakdown spectroscopy*. Optics and Laser Technology, 2011. **43** (8), p. 1405-1410.
123. Abedin, K.M., A.F.M.Y. Haider, M.A. Rony and Z.H. Khan, *Identification of multiple rare earths and associated elements in raw monazite sands by laser-induced breakdown spectroscopy*. Optics and Laser Technology, 2011. **43**, p. 45-49.
124. Brenner, I.B., J.M. Mermet, I. Segal and G.L. Long, *Effect of Nitric and Hydrochloric Acids on Rare-Earth Element (Ree) Intensities in Inductively-Coupled Plasma Emission-Spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1995. **50** (4-7), p. 323-331.
125. Brenner, I.B., I. Segal, M. Mermet and J.M. Mermet, *Study of the Depressive Effects of Nitric-Acid on the Line-Intensities of Rare-Earth Elements in Inductively-Coupled*

- Plasma-Atomic Emission-Spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1995. **50** (4-7), p. 333-340.
126. Chan, G.C.Y., W.T. Chan, X.L. Mao and R.E. Russo, *Investigation of matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy using laser ablation and solution nebulization - effect of second ionization potential*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2001. **56** (1), p. 77-92.
127. Hsieh, H.F., Y.H. Chen and C.F. Wang, *A magnesium hydroxide preconcentration matrix reduction method for the analysis of rare earth elements in water samples using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Talanta, 2011. **85**, p. 983-990.
128. Lach, P., L. Mercadier, J. Dubessy, M.C. Boiron and M. Cuney, *In Situ Quantitative Measurement of Rare Earth Elements in Uranium Oxides by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*. Geostandards and Geoanalytical Research, 2012.
129. Orihashi, Y. and T. Hirata, *Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266 nm UV laser ablation ICP-MS*. Geochemical Journal, 2003. **37** (3), p. 401-412.
130. Tanaka, K., Y. Takahashi and H. Shimizu, *Determination of rare earth element in carbonate using laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry: An examination of the influence of the matrix on laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry analysis*. Analytica Chimica Acta, 2007. **583** (2), p. 303-309.
131. Yokoyama, T.D., T. Suzuki, Y. Kon and T. Hirata, *Determinations of Rare Earth Element Abundance and U-Pb Age of Zircons Using Multispot Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2011. **83** (23), p. 8892-8899.
132. Ishizuka, T., *Laser Emission Spectrography of Rare Earth Elements*. Analytical Chemistry, 1973. **45** (3), p. 538-541.
133. Alamelu, D., A. Sarkar and S.K. Aggarwal, *Laser-induced breakdown spectroscopy for simultaneous determination of Sm, Eu and Gd in aqueous solution*. Talanta, 2008. **77**, p. 256-261.
134. Dwivedi, Y., S.N. Thakur and S.B. Rai, *Laser induced breakdown spectroscopy diagnosis of rare earth doped optical glasses*. Applied Optics, 2010. **49** (13), p. C42-C48.
135. Jung, E.C., D.H. Lee, J.I. Yun, J.G. Kim, J.W. Yeon and K. Song, *Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011. **66** (9-10), p. 761-764.
136. Gong, Y., D. Choi, B.-Y. Han, J. Yoo, S.-H. Han and Y. Lee, *Remote quantitative analysis of cerium through a shielding window by stand-off laser-induced breakdown spectroscopy*. Journal of Nuclear Materials, 2014. **453** (1-3), p. 8-15.
137. Unnikrishnan, V.K., R. Nayak, P. Devangad, M.M. Tamboli, C. Santhosh, G.A. Kumar and D.K. Sardar, *Calibration based laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for quantitative analysis of doped rare earth elements in phosphors*. Materials Letters, 2013. **107**, p. 322-324.
138. Wang, X., V. Motto-Ros, G. Panczer, D. De Ligny, J. Yu, J.M. Benoit, J.L. Dussossoy and S. Peugot, *Mapping of rare earth elements in nuclear waste glass-ceramic using micro laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013. **87**, p. 139-146.

139. Chirinos, J.R., D.D. Oropeza, J.J. Gonzalez, H. Hou, M. Morey, V. Zorba and R.E. Russo, *Simultaneous 3-dimensional elemental imaging with LIBS and LA-ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014. **29** (7), p. 1292-1298.
140. Europe, P., *Plastics-the Facts 2013. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*. 2013.
141. Carvalho, M.T., E. Agante and F. Durão, *Recovery of PET from packaging plastics mixtures by wet shaking table*. Waste Management, 2007. **27** (12), p. 1747-1754.
142. Carvalho, T., F. Durão and C. Ferreira, *Separation of packaging plastics by froth flotation in a continuous pilot plant*. Waste Management, 2010. **30** (11), p. 2209-2215.
143. Hearn, G.L. and J.R. Ballard, *The use of electrostatic techniques for the identification and sorting of waste packaging materials*. Resources, Conservation and Recycling, 2005. **44** (1), p. 91-98.
144. Bezati, F., D. Froelich, V. Massardier and E. Maris, *Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics: Proposal for selecting some relevant tracers*. Resources, Conservation and Recycling, 2011. **55** (12), p. 1214-1221.
145. Bezati, F., D. Froelich, V. Massardier and E. Maris, *Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry*. Waste Management, 2010. **30** (4), p. 591-596.
146. Hu, B., S. Serranti, N. Fraunholz, F. Di Maio and G. Bonifazi, *Recycling-oriented characterization of polyolefin packaging waste*. Waste Management, 2013. **33** (3), p. 574-584.
147. Ulrici, A., S. Serranti, C. Ferrari, D. Cesare, G. Foca and G. Bonifazi, *Efficient chemometric strategies for PET-PLA discrimination in recycling plants using hyperspectral imaging*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2013. **122**, p. 31-39.
148. Safavi, S., H. Masoumi, S. Mirian and M. Tabrizchi, *Sorting of polypropylene resins by color in MSW using visible reflectance spectroscopy*. Waste Management, 2010. **30** (11), p. 2216-2222.
149. Allen, V., J.H. Kalivas and R.G. Rodriguez, *Post-consumer plastic identification using Raman spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 1999. **53** (6), p. 672-681.
150. Tachwali, Y., Y. Al-Assaf and A. Al-Ali, *Automatic multistage classification system for plastic bottles recycling*. Resources, Conservation and Recycling, 2007. **52** (2), p. 266-285.
151. Taurino, R., P. Pozzi and T. Zanasi, *Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling*. Waste Management, 2010. **30** (12), p. 2601-2607.
152. Anzano, J., R.-J. Lasheras, B. Bonilla and J. Casas, *Classification of polymers by determining of C1: C2: CN: H: N: O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)*. Polymer Testing, 2008. **27** (6), p. 705-710.
153. Leme, F.O., Q. Godoi, P.H. Kiyataka, D. Santos Jr, J.A. Agnelli and F.J. Krug, *Effect of pulse repetition rate and number of pulses in the analysis of polypropylene and high density polyethylene by nanosecond infrared laser induced breakdown spectroscopy*. Applied Surface Science, 2012. **258** (8), p. 3598-3603.
154. Ministère de l'écologie, *Déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)*. 2012; Disponible sur: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Dechets-d-equipements-electriques,12039.html>.
155. Viskup, R., B. Praher, T. Linsmeyer, H. Scherndl, J. Pedarnig and J. Heitz, *Influence of pulse-to-pulse delay for 532nm double-pulse laser-induced breakdown*

- spectroscopy of technical polymers*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010. **65** (11), p. 935-942.
156. Cremers, D.A. and L.J. Radziemski, *Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry*. Analytical Chemistry, 1983. **55** (8), p. 1252-1256.
157. Tran, M., Q. Sun, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Determination of F, Cl, and Br in solid organic compounds by laser-induced plasma spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 2001. **55** (6), p. 739-744.
158. Asimellis, G., S. Hamilton, A. Giannoudakos and M. Kompitsas, *Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005. **60** (7), p. 1132-1139.
159. Dudragne, P.L. and A.J. Amouroux, *Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Application for Qualitative and Quantitative Detection of Fluorine, Chlorine, Sulfur, and Carbon in Air*. Applied Spectroscopy, 1998. **52** (10), p. 1321-1327.
160. St-Onge, L., E. Kwong, M. Sabsabi and E. Vadas, *Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. **57** (7), p. 1131-1140.
161. Anzano, J., M.-E. Casanova, M.-S. Bermúdez and R.-J. Lasheras, *Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)*. Polymer Testing, 2006. **25** (5), p. 623-627.
162. Ferrero, A., P. Lucena, R.G. Herrera, A. Doña, R. Fernández-Reyes and J.J. Laserna, *Libraries for spectrum identification: Method of normalized coordinates versus linear correlation*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008. **63** (3), p. 383-388.
163. Lopez-Moreno, C., S. Palanco, J.J. Laserna, F. DeLucia, A.W. Miziolek, J. Rose, R.A. Walters and A.I. Whitehouse, *Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006. **21** (1), p. 55-60.
164. Tran, M., Q. Sun, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Determination of C: H: O: N ratios in solid organic compounds by laser-induced plasma spectroscopy*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001. **16** (6), p. 628-632.
165. Munson, C.A., *Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005. **60** (7), p. 1217-1224.
166. Anzano, J., R.J. Lasheras, B. Bonilla and J. Casas, *Classification of polymers by determining of C-1 : C-2 : CN : H : N : O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)*. Polymer Testing, 2008. **27** (6), p. 705-710.
167. Boueri, M., V. Motto-Ros, W.-Q. Lei, L.-J. Zheng and H.-P. Zeng, *Identification of polymer materials using laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural networks*. Applied Spectroscopy, 2011. **65** (3), p. 307-314.
168. *MobiLIBS et ses options*. Disponible sur: http://www.ivea-solution.com/libs/product_info.php?cPath=25&products_id=38.
169. Charfi, B. and M.A. Harith, *Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. **57** (7), p. 1141-1153.
170. Alloncle, G., *Analyse directe de catalyseur par couplage ablation LASER - spectrométrie d'émission atomique dans un plasma à couplage induit*, 2008, Université Claude Bernard Lyon 1.

171. Russo, R.E., X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez and S.S. Mao, *Laser ablation in analytical chemistry—a review*. *Talanta*, 2002. **57** (3), p. 425-451.
172. Potin-Gautier, M. and H. Paucot, *ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse*. Techniques de l'ingénieur Spectrométries, 2010.
173. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
174. Mermet, J.-M., *Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010. **65** (7), p. 509-523.
175. El Haddad, J., L. Canioni and B. Bousquet, *Good practices in labs analysis: Review and advices*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*.
176. Stankova, A., *Nouvelles méthodes de déterminations des métaux dans des déchets solides valorisables*, 2010, Université Claude Bernard Lyon 1.
177. Chan, G.C.Y., W.T. Chan, X.L. Mao and R.E. Russo, *Investigation of matrix effect on dry inductively coupled plasma conditions using laser ablation sampling*. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2000. **55** (3), p. 221-235.
178. NIST. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*. Disponible sur: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
179. Gottfried, J.L., R.S. Harmon, F.C. De Lucia Jr and A.W. Miziolek, *Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009. **64** (10), p. 1009-1019.
180. Chan, G.C.Y. and G.M. Hieftje, *Investigation of plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry caused by matrices with low second ionization potentials - identification of the secondary factor*. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2006. **61** (6), p. 642-659.
181. St-Onge, L., R. Sing, S. Bechard and M. Sabsabi, *Carbon emissions following 1.064 μ m laser ablation of graphite and organic samples in ambient air*. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 1999. **69**, p. S913-S916.
182. Boueri, M., M. Baudalet, J. Yu, X.L. Mao, S.S. Mao and R. Russo, *Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer*. *Applied Surface Science*, 2009. **255** (24), p. 9566-9571.
183. Sdorra, W. and K. Niemax, *Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes*. *Microchimica Acta*, 1992. **107** (3-6), p. 319-327.
184. Tran, M., S. Sun, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Determination of C : H : O : N ratios in solid organic compounds by laser-induced plasma spectroscopy*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001. **16** (6), p. 628-632.
185. Lucena, P., A. Doña, L.M. Tobarria and J.J. Laserna, *New challenges and insights in the detection and spectral identification of organic explosives by laser induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011. **66** (1), p. 12-20.

