HAL
open science

Étude de la spectrométrie de plasma induit par laser pour l'analyse en ligne de liquides

Florian Trichard

To cite this version:

Florian Trichard. Étude de la spectrométrie de plasma induit par laser pour l'analyse en ligne de liquides. Chimie analytique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10311 . tel-02428669

HAL Id: tel-02428669

https://theses.hal.science/tel-02428669

Submitted on 6 Jan 2020

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

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

N° d'ordre : 311 - 2014 Année 2014

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Présentée devant

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

École doctorale de chimie 206

Pour l'obtention

Du DIPLÔME DE DOCTORAT

Spécialité chimie

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue le 04/12/2014

par

Florian TRICHARD

Étude de la spectrométrie de plasma induit par laser pour l'analyse en ligne de liquides

Mme Nicole GILON-DELEPINE	Maître de Conférences, UCBL	Directrice de thèse
M. Pierre LANTERI	Professeur des Universités, UCBL	Président de jury
M. Daniel MORVAN	Professeur des Universités, ENSCP	Rapporteur
M. Bruno BOUSQUET	Maître de Conférences, Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Vincent MOTTO-ROS	Maître de Conférences, UCBL	Examinateur
M. Franck BACO-ANTONIALI	Ph.D, IDEEL Factory	Invité
M. Charles-Philippe LIENEMANN	Ph.D, IFPEN	Invité

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 Faculté d'Odontologie	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
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
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. Franck BACO-ANTONIALI (Institut Français du Pétrole et Énergies Nouvelles) et Monsieur Hervé THIEBAUT (Arkema), directeurs du projet INnovAL, d'avoir permis le financement de ces travaux de thèse.

Je voudrais remercier ma directrice de thèse Madame Nicole GILON-DELEPINE (Université Claude Bernard Lyon 1) pour son accueil, ses conseils et sa confiance tout au long de ces travaux.

S'il est vrai qu'une thèse est le fruit d'un travail personnel, c'est aussi le fruit de la collaboration de toute une équipe. La contribution de chaque personne à la réalisation de cette thèse, que ce soit au niveau de l'Institut des Sciences Analytiques qu'au niveau des différents partenaires du projet INnovAL (industriels et fabricants) ont permis de mener au mieux ce sujet de recherche.

Je tiens particulièrement à remercier Valérian FORQUET pour toute l'aide apportée au cours de cette thèse.

Je transmets également l'expression de ma sympathie et mes remerciements à toutes les personnes de l'Institut des Sciences Analytiques, de la communauté LIBS France et des industries partenaires du projet INnovAL pour leur accueil, leur soutien et leur disponibilité.

Pour terminer, je remercie l'ensemble de ma famille et de mes amis pour leur soutien incontestable pendant ces années de thèse.

« Les batailles de la vie ne sont pas gagnées par les plus forts, ni par les plus rapides, mais par ceux qui n'abandonnent jamais. »

À la mémoire de mon frère Kévin TRICHARD…

Table des matières

Introduction générale 27

Partie I : Contexte et étude bibliographique 29

Chapitre 1 : L'analyse en ligne : un enjeu majeur pour l'industrie 31

I - Contexte et généralités 31

II - Comparaison de l'analyse en ligne et de l'analyse en laboratoire 32

III - Les grandes étapes de l'analyse en ligne 32

IV - Analyseurs en ligne classiques et analyseurs miniaturisés 33

Chapitre 2 : La spectrométrie de plasma induit par laser 37

I - Principe 37

II - Mécanismes et phénomènes physiques du plasma 38

II.1 - Interaction laser-matière et initiation du plasma 38

II.2 - Effet des paramètres laser sur le plasma 39

II.2.1 - La longueur d'onde du laser 39

II.2.2 - La durée d'impulsion 40

II.2.3 - L'énergie laser 40

II.3 - Evolution du plasma jusqu'à son extinction 41

II.3.1 - Phénomène d'écrantage 42

II.3.2 - Gaz ambiant 42

III - Caractérisation du plasma 45

III.1 - Notion de températures 45

III.2 - Equilibre Thermodynamique Local 46

III.3 - Mesures de la densité électronique et de la température du plasma 47

IV - Analyse quantitative 48

IV.1 - Phénomène d'auto-absorption 49

IV.2 - Effets de matrice 51

IV.3 - Normalisation 52

V - Application à l'analyse des liquides 53

V.1 - Généralités 53

V.2 - Modes d'analyse 53

V.2.1 - Analyses en surface de liquide 53

V.2.1.1 - Liquide en mode statique 53

V.2.1.2 - Liquide en mode jet liquide 55

V.2.1.3 - Liquide sur substrat 57
V.2.2 - Analyses dans le volume de liquide 58
VI - Application de la LIBS au contrôle en ligne 60
VI.1 - Exemple de l'analyse en ligne de minerai de charbon 60
VI.2 - Exemple de l'analyse in-situ d'alliages fondus 62
Chapitre 3 : Problématiques industrielles abordées 65
I - Valorisation du platine dans les huiles silicones 65
I.1 - Le Platine 65
I.2 - Sources, applications et évolution du coût 65
I.3 - Techniques analytiques pour le dosage du Pt 66
I.3.1 - Méthodes d'absorption atomique 67
I.3.2 - Méthodes de plasmas à couplage inductif 68
I.3.3 - Méthodes de fluorescence X 68
I.3.4 - Spectrométrie LIBS 69
II - Problématique de la présence de Ni, V et S dans les produits pétroliers 70
II.1 - Le pétrole 70
II.2 - Origine et impact de la présence de Ni, V et S dans les produits pétroliers 71
II.3 - Procédés d'hydrotraitement lors du raffinage 72
II.4 - Méthodes pour la détermination de Ni, V dans les produits pétroliers 73
II.5 - Méthodes pour la détermination du S dans les produits pétroliers 74
II.6 - Spectrométrie LIBS 76
II.6.1 - LIBS pour la détection et la quantification des métaux 76
II.6.2 - LIBS pour la détection et la quantification du soufre 79
Conclusion 83
Partie II : Matériel et méthodes 85
I - Instrumentation LIBS 87
I.1 - Laser 87
I.2 - Systèmes de collection 89
I.2.1 - Télescope Cassegrain (MobiLIBS) 89
I.2.2 - Collection angulaire 90
I.2.3 - Lentille-fibre 91
I.3 - Spectromètres et détecteurs 91

I.3.1 - Mechelle 5000 (MobiLIBS) 91
I.3.1 - Spectromètre iHR320 92
I.3.2 - Caméras ICCD utilisées dans ce travail 93
I.3.3 - Spectromètre microHR 94
I.3.4 - Photomultiplicateur 95
I.3.5 - Spectromètre HR 2000+ 96
I.3.6 - CCD non intensifié 97
II - Description des échantillons 98
II.1 - Solutions aqueuses et saumures 98
II.2 - Huiles silicones 99
II.3 - Produits pétroliers 100
III - Modes d'analyse LIBS pour liquide 101
III.1 - Mode statique 101
III.2 - Mode jet liquide 101
III.3 - Mode écoulement de liquide 104
IV - Acquisition et traitement des données 105
IV.1 - Méthodologie de traitement des données LIBS 105
IV.2 - Traitement des signaux PMT 106
IV.3 - Courbe d'étalonnage et validation des modèles 107
IV.4 - Estimation des limites de détection et des limites de quantification 108
IV.4.1 - À partir du bruit de fond 108
IV.4.2 - À partir des bandes de prédiction 108
V - Techniques analytiques classiques utilisées 110
V.1 - Spectrométrie d'absorption UV-Visible 110
V.2 - Mesures d'angles de contact 110
V.2.1 - Principe 110
V.2.2 - Appareillage et mode opératoire 111
Conclusion 111
Partie III : Résultats et discussion 113
Chapitre 1 : Étude de plusieurs éléments en matrice aqueuse et en matrice saline 115
I - Optimisation des paramètres LIBS 115
I.1 - Energie laser 115

I.2 - Paramètres temporels 119
I.2.1 - Le délai avant le déclenchement de l'acquisition 119
I.2.2 - La largeur de la porte de mesure 121
I.3 - Nombre de tirs laser 122
II - Critères analytiques 124
II.1 - Construction des courbes d'étalonnage 124
II.2 - Limites de détection et de quantification 124
II.3 - Évaluation de la justesse 127
III - Effet matrice 128
IV - Normalisation 133
Conclusion 138
Chapitre 2 : Étude du platine dans des huiles silicones 141
I - Étude d'un plasma produit sur les huiles silicones 141
I.1 - Sélection des raies d'analyses 141
I.2 - Optimisation des conditions de mesure 143
I.3 - Influence de l'énergie laser 144
I.4 - Optimisation des paramètres temporels 145
I.5 - Influence du nombre de tirs laser employé 147
II - Comparaison des deux modes d'échantillonnage : écoulement et jet 148
II.1 - Mode écoulement 148
II.2 - Mode jet liquide 149
III - Courbes d'étalonnage, effet de matrice et normalisation 152
III.1 - Construction des courbes d'étalonnage et limites de détection 153
III.1.1 - Mode écoulement 153
III.1.2 - Mode jet liquide 154
III.2 - Dosage des catalyseurs 12070 et 11091M 155
IV - Modes d'analyse et analyseur LIBS en ligne envisagés 156
Conclusion 159
Chapitre 3 : Optimisation pour l'analyse du Ni, V et S dans les produits pétroliers 161
I - Introduction 161
II - Étude du nickel et du vanadium dans les produits pétroliers 161
II.1 - Sélection de la région spectrale d'intérêt dans les produits pétroliers 161
II.2 - Optimisation des différents paramètres LIBS en mode statique 163
II.2.1 - Laser opérant à 266 nm 163

II.2.2 - Laser opérant à 532 nm 167
II.3 - Résultats analytiques obtenus sur le système de laboratoire : MobiLIBS 173
II.4 - Évaluation de différents spectromètres pour l'analyse en ligne 176
III - Étude du soufre dans les produits pétroliers 178
III.1 - Cas particulier de la détection du soufre 179
III.2 - Sélection d'un montage pour la détection du soufre dans les produits pétroliers 180
III.3 - Optimisation des paramètres LIBS 182
III.3.1 - Nature du gaz environnant l'échantillon 182
III.3.2 - Énergie laser 183
III.3.3 - Débit du gaz balayant la cellule 184
III.3.4 - Test d'un mélange He-Air pour la détection du soufre 184
III.3.5 - Caractérisation des aérosols formés dans la cellule 186
III.4 - Étalonnage et normalisation 188
III.5 - Étude d'un laser adapté à l'analyse en ligne 192
Conclusion 196
Chapitre 4 : Adaptation à l'analyse en ligne 199
I - Échantillonnage 199
I.1 - Description de la cellule initiale développée en laboratoire 199
I.2 - Optimisation de la géométrie de la cellule 200
I.3 - Étude de l'écoulement 203
I.4 - Description de la cellule d'analyse LIBS en ligne 206
II - Tests en laboratoire de l'analyseur 207
II.1 - Optimisation des débits d'hélium dans la cellule 208
II.2 - Résumé des paramètres optimisés 209
II.3 - Étalonnage 210
II.4 - Évaluation de la justesse et de la répétabilité des mesures de soufre 211
II.5 - Stabilité des mesures LIBS au cours du temps 212
III - Suivi du soufre par LIBS sur pilote industriel 212
III.1 - Présentation du pilote industriel et de la partie échantillonnage 213
III.2 - Tests LIBS en ligne du soufre et comparaison avec la méthode de référence 214
III.3 - Bilan du suivi en ligne de la concentration soufre 217
Conclusion 219
Conclusion générale 221

Références **223**

Annexes **237**

Abréviations

AAS : Atomic Absorption Spectrometry

ATEX : ATmosphere EXplosibles

CCD : Charged-Coupled Device

CF-LIBS : Calibration Free – Laser Induced Breakdown Spectroscopy

e^- : électron

Ec : Énergie cinétique

ED-XRF : Energy Dispersive X-Ray Fluorescence

EIE : Easily Ionized Element

ET-AAS : Electro Thermal – Atomic Absorption Spectrometry

ETC : Equilibre Thermodynamique Complet

ETL : Equilibre Thermodynamique Local

F-AAS : Flame – Atomic Absorption Spectrometry

FCC : Fluid Catalytic Cracking

FT-IR : Fourier Transform InfraRed (Spectroscopy)

FX : Fluorescence X

GC : Gas Chromatography

HDM : Hydrodemetallization

HDS : Hydrodesulfurization

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

ICCD : Intensified Charged-Coupled Device

IFPEN : Institut Français du Pétrole et Energies Nouvelles

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy

IR : InfraRed

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LA-ICP-AES : Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

LA-ICP-MS : Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

LA-ICP-IDMS : Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Isotope Dilution Mass Spectrometry

LDD : Limite De Détection

LDQ : Limite De Quantification

LIBS : Laser Induced Breakdown Spectroscopy

LIBS-ANNs : Laser Induced Breakdown Spectroscopy – Artificial Neural Networks

LIPS : Laser Induced Plasma Spectroscopy

MCP : MicroChannel Plate

NeSSI : New Sampling/Sensor Initiative

Nd : Non Déterminé

Nd:YAG : Neodymium Yttrium Aluminum Garnet

NIR : Near InfraRed

NIST : National Institute of Standards & Technology

PID : Piping & Instrumentation Diagram

PMT : PhotoMultiplier Tube

ppm : partie par million

RA : Résidu Atmosphérique

RF : Radio Fréquence

RNAA : Radiochemical Neutron Activation Analysis

RSD : Relative Standard Deviation

RSDb : Relative Standard Deviation of Background

RSV : Résidu Sous Vide

SBR : Signal-to-Background Ratio

SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry

SMA : SubMiniature version A

SNR : Signal-to-Noise Ratio

TXRF : Total X-Ray Fluorescence

u.a. : Unité Arbitraire

UV : Ultra-Violet

UVF : Ultra-Violet Fluorescence

VUV : Vacuum Ultra-Violet

WD-XRF : Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence

XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy

XRF : X-Ray Fluorescence

Figures

Figure 1 : Étapes d'un contrôle de procédé par une analyse de laboratoire. 31
Figure 2 : Grandes étapes de l'analyse en ligne. 33
Figure 3 : MicroGC avec un système d'échantillonnage NeSSI. 34
Figure 4 : Schéma d'un dispositif LIBS expérimental classique. 37
Figure 5 : Étapes de l'initiation d'un plasma induit par laser. 38
Figure 6 : Émissions des différentes espèces du plasma au cours du temps. 41
Figure 7 : Évolution (a) de la température et (b) de la densité électronique d'un plasma sur un acier sous air, argon et hélium [19]. 43
Figure 8 : (a) Température et (b) densité électronique de plasma de 17 échantillons de charbon bitumineux [20]. 44
Figure 9 : Expansion d'un plasma produit sur un film mince LiF-C sous hélium et sous argon à différentes pressions (10^{-5} à 3 Torr) [21]. 44
Figure 10 : Exemple de droites de Boltzmann d'atomes et d'ions de fer [32]. 48
Figure 11 : Illustration du phénomène d'auto-absorption au sein du plasma. 50
Figure 12 : Conséquence du phénomène d'auto-absorption sur l'étalonnage du fer dans des alliages Fe-Ni [42]. 50
Figure 13 : Spectres LIBS obtenus sur l'eau (Water) et sur l'eau congelée (Ice) [48]. 52
Figure 14 : Montage en mode statique développé par Fichet et al. 54
Figure 15 : Illustration d'un liquide analysé en mode jet. 55
Figure 16 : Intensité d'émission de la raie Ca(II) 393 nm en fonction de la position de focalisation du faisceau laser à 100 mJ (losanges), 50 mJ (carrés) et 25 mJ (triangles) [64]. 56
Figure 17 : Illustration d'un liquide analysé sur un substrat. 58
Figure 18 : Illustration de l'analyse d'un liquide dans le volume. 59
Figure 19 : Taille et luminosité d'un plasma (a) analysé en surface du liquide et (b) dans le volume de liquide [77]. 59
Figure 20 : Schéma et photographies de l'analyse en ligne de charbon sur un convoyeur [3]. 61
Figure 21 : Suivi en ligne de la concentration des cendres durant 4 semaines déterminée par LIBS (points gris et bleus) comparée aux résultats de routine de laboratoire (triangles rouges) [3]. 62
Figure 22 : Montage expérimental comprenant le système LIBS et le four à induction [55]. 63
Figure 23 : Suivi du rapport $I_{Element}/I_{Réf}$ pour les éléments Cr, Cu, Mn et Ni dans des alliages en fusion [55]. 64
Figure 24 : Répartition de la production mondiale de platine en 2012. 66
Figure 25 : Différents composés d'un pétrole brut [123]. 70

Figure 26 : Schéma de principe de l'hydrotraitement d'une charge pétrolière avec les concentrations en Ni, V et S associées. 72
Figure 27 : Spectres LIBS du soufre sous He, Ar et sous air sur un ciment [175]. 82
Figure 28 : Schéma du dispositif expérimental de l'appareil LIBS commercial de laboratoire. 88
Figure 29 : Principe du télescope de Cassegrain. 90
Figure 30 : Collection angulaire avec une fibre optique. 90
Figure 31 : Système lentille-fibre pour la collection à distance des émissions du plasma. 91
Figure 32 : Dispositif optique du spectromètre Mechelle 5000 [188]. 92
Figure 33 : Composants d'une caméra ICCD. 93
Figure 34 : (a) échellogramme et (b) spectre LIBS correspondant. 94
Figure 35 : Composants du microHR et trajet optique de la lumière. 95
Figure 36 : Principe du photomultiplicateur. 95
Figure 37 : Signal PMT d'un plasma induit sur liquide [189]. 96
Figure 38 : Composants du HR2000+ et trajet optique de la lumière. 97
Figure 39 : Photographies du dispositif expérimental du mode jet liquide. 103
Figure 40 : Photographie du dispositif expérimentale du mode écoulement. 104
Figure 41 : Schéma du dispositif expérimental du mode écoulement de liquide dans un canal. 104
Figure 42 : Informations issues du spectre LIBS. 105
Figure 43 : Signaux LIBS obtenus avec un PMT : (a) échantillon et blanc analysés à λ_{max} et (b) échantillon analysé à λ_{max} et λ_{fond}. 106
Figure 44 : Différentes possibilités pour déduire la limite de quantification à partir des bandes de prédiction et de la droite d'étalonnage : (1) LDD obtenue par la méthode de Mocak, (2) LDQ obtenue par la méthode d'Hubaux et Vos et (3) LDQ obtenue par la méthode de Mocak. 109
Figure 45 : Différents cas d'étalement d'une goutte de liquide sur un solide. 111
Figure 46 : Intensités nettes des raies de (a) Cr, (b) Ni et (c) Mn et (d) le fond en fonction de l'énergie laser. 116
Figure 47 : RSDb en fonction de l'énergie laser. 117
Figure 48 : Rapport signal sur bruit (a) des raies de longueur d'onde supérieure à 400 nm et(b) de longueur d'onde inférieure à 400 nm en fonction de l'énergie laser. 118
Figure 49 : Spectres d'une solution de Mn à 1000 mg/L correspondant à : (a) analyse mono-tir et (b) somme de 20 mono-tirs. 122
Figure 50 : Courbe de l'intensité nette (a), du RSDb (b) et de la limite de détection (c) d'une raie de chaque élément en fonction du nombre de tirs laser. 123
Figure 51 : Spectre LIBS d'une solution contenant Cr, Mn, Ni, Ba, Al, Sr et Mo dans les conditions optimales. 125

Figure 52 : Limites de détection calculées en jet liquide dans les conditions optimales d'analyse.... 126
Figure 53 : (a) Limites de détection et (b) limites de quantification obtenues par les différentes méthodes d'estimation. 126
Figure 54 : Taux de récupération calculés à partir du dosage de la solution inconnue. 128
Figure 55 : Effet de la concentration en Na sur le signal des éléments (a) raies atomiques et (b) raies ioniques. 132
Figure 56 : Effet de la concentration en Na sur le signal des éléments (a) sans normalisation et avec normalisation par (b) H(I) 656 nm, (c) N(I) 821 nm et (d) O(I) 844 nm. 135
Figure 57 : Reproductibilité de la normalisation par différentes raies de gaz et sans étalonnage interne (sans EI) sur les éléments Al, Sr et Cr sur trois jours. 136
Figure 58 : Raies de sodium détectées sur le spectre LIBS d'une solution de Cr, Ni et Mn contenant 40 g/L en Na. 137
Figure 59 : Spectre LIBS d'une huile silicone de 200 à 800 nm avec un zoom sur la zone d'intérêt pour la détection du Pt et du Si. 142
Figure 60 : Spectres d'absorbance UV-visible des huiles silicones étudiées. 143
Figure 61 : Comparaison des spectres LIBS obtenus avec le laser émettant à 266 nm et 532 nm sur une huile de silicone contenant 2009 mg/kg en Pt. 144
Figure 62 : Intensité nette et SNR des trois raies d'émission du Pt détectées en fonction de l'énergie laser. 145
Figure 63 : Signal Pt(I) 306 nm, fond et SNR en fonction du délai avec une largeur de porte de mesure fixe de 1,5 µs et en fonction de la largeur de la porte de mesure avec un délai fixe de 500 ns à 8 mJ en mode jet liquide. 146
Figure 64 : Intensité nette, fond et SNR de la raie Pt(I) 306 nm en fonction du nombre de tirs employé par spectre en mode jet liquide. 147
Figure 65 : Spectre de la raie de Pt(I) 306,471 nm avec différents gaz et sans gaz de gainage. 150
Figure 66 : Intensité normalisée et SNR de la raie Pt(I) 306 nm en fonction du délai et de la largeur de porte en mode jet liquide avec un gaz de gainage (a) d'azote, (b) d'hélium et (c) d'argon. 151
Figure 67 : Étalonnage du Pt dans les huiles silicones avec et sans normalisation en mode écoulement. 154
Figure 68 : Étalonnage du Pt dans les huiles silicones avec et sans normalisation en mode jet liquide. 155
Figure 69 : Taux de recouvrement de la teneur en Pt dans différents catalyseurs analysés en mode jet liquide et en mode écoulement. 156
Figure 70 : Effet de la focalisation sur le signal Pt, le signal Si et le rapport Pt/Si en mode jet liquide. 158

Figure 71 : Spectre LIBS d'une charge pétrolière : (a) 300-400 nm, (b) 400-480 nm et (c) 480-580 nm. 162
Figure 72 : Influence de l'énergie laser sur les signaux nets et SNR des raies V(II) 309 nm et Ni(I) 341 nm avec un laser émettant à 266 nm..... 164
Figure 73 : Evolution temporelle (a) du SNR de la raie Ni(I) 341 nm, (b) du fond spectral adjacent à la raie Ni(I) 341 nm, (c) du SNR de la raie V(II) 309 nm et (d) du fond spectral adjacent à la raie V(II) 309 nm..... 165
Figure 74 : Influence du nombre de tirs laser sur l'intensité nette, le fond et le SNR des raies V(II) 309 nm et Ni(I) 341 nm. 166
Figure 75 : (a) zone spectrale du vanadium et (b) zone spectrale du nickel des spectres LIBS obtenus avec le laser émettant à 266 nm et à 532 nm sur un asphaltène (produit pétrolier solide avec [V] = 628 mg/kg et [Ni] = 204 mg/kg). 168
Figure 76 : Cœfficients du premier degré, du second degré et termes d'interactions du modèle..... 170
Figure 77 : Surfaces de réponses du SNR de la raie V(II) 309 nm prédites par le modèle : (a) en fonction du nombre de tirs laser et de l'énergie avec des paramètres temporels fixés au milieu de leur gamme, (b) en fonction du délai et de la largeur de porte de mesure pour une énergie laser de 32 mJ et un nombre de tirs de 200. 171
Figure 78 : Surface de réponse de l'intensité nette V(II) 309 nm en fonction du délai et de la largeur de porte de mesure pour une énergie de 32 mJ et un nombre de tirs de 200..... 172
Figure 79 : (a) Intensité nette et (b) SNR de la raie V(II) 309 nm obtenus dans les conditions du plan d'expériences et dans les conditions optimales..... 172
Figure 80 : Etalonnage du vanadium (a) sans normalisation et (b) avec normalisation CN 419 nm. . 173
Figure 81 : Cercle de corrélation des différentes raies détectées sur le spectre pour la normalisation de la raie V(II) 309 nm. 174
Figure 82 : Zoom spectral sur les raies V(II) 309 nm et Ni(I) 341 nm d'un spectre du RSV analysé en mode statique. 175
Figure 83 : Limites de détection du nickel et du vanadium obtenues avec différents spectromètres. 177
Figure 84 : Signaux PM en fonction de l'augmentation des concentrations de Ni et V, enregistrés respectivement à 309,316 nm et 341,416 nm pour la détection du vanadium et du nickel..... 178
Figure 85 : Signal PM d'un verre contenant du bore sur une gamme de 170 à 200 nm. 179
Figure 86 : Montage sélectionné pour la détection du soufre dans les produits pétroliers..... 181
Figure 87 : Limites de détection du soufre sur la galène et sur une charge pétrolière avec différents montages..... 181

Figure 88 : Spectres LIBS d'une charge pétrolière analysée sous (a) air, (b) azote, (c) argon et (d) hélium. 182
Figure 89 : Influence de l'énergie laser sur l'intensité nette, le SNR et le RSD de la raie S(I) 921 nm. 183
Figure 90 : Influence du débit d'hélium sur le fond, l'intensité nette et le SNR de la raie S(I) 921 nm. 184
Figure 91 : Effet des proportions He – Air employées dans la cellule sur (a) l'intensité nette normalisée, (b) le SNR, (c) le fond et (d) le bruit. 185
Figure 92 : Photographies de l'intérieur de la cellule (a) avant la mesure et (b) après la mesure. 186
Figure 93 : Absorbance des aérosols formés après la mesure, en fonction de (a) l'énergie laser et (b) le nombre de tirs laser.(c) Évolution de l'absorbance en fonction du temps après une série de 20 tirs laser. 187
Figure 94 : Spectre LIBS de la charge pétrolière dans les conditions optimisées. 189
Figure 95 : Courbes d'étalonnages du soufre sans et avec normalisation par la raie atomique He(I) 706 nm. 190
Figure 96 : Distribution des espèces dans le plasma produit sur la charge pétrolière avec un laser visible. 191
Figure 97 : Courbes d'étalonnage du soufre obtenues avec une fibre seule placée à 8 mm du plasma et avec un système de collection fibre+lentille placé à 20 cm du plasma. 192
Figure 98 : Rapports C(II) 723 nm/C(I) 833 nm des différents échantillons pétroliers à température ambiante analysés avec un laser visible et avec un laser infrarouge. 193
Figure 99 : Rapports C(II) 723 nm/C(I) 833 nm des différents échantillons pétroliers à température ambiante et chauffés à 70°C analysés avec un laser infrarouge. 194
Figure 100 : Effet de la focalisation du laser par rapport à la surface du liquide sur les signaux nets du soufre et de l'hélium et sur le ratio S(I) 921 nm/He(I) 706 nm. 195
Figure 101 : Taux de récupération de la concentration en soufre d'un produit pétrolier avec et sans normalisation. 196
Figure 102 : Cellule d'analyse initiale en écoulement développée en laboratoire. 200
Figure 103 : Schéma de la cellule prototype en plexiglas fabriquée par l'IFPEN. 201
Figure 104 : Photographie du « casse-goutte » ajouté en entrée de canal. 202
Figure 105 : Photographies d'une goutte de liquide pétrolier (a) état initial sur plexiglas, (b) état final sur plexiglas, (c) état initial sur inox et (d) état final sur inox. 205
Figure 106 : Profils cinétiques d'un produit pétrolier sur des substrats en inox et en plexiglas. 205
Figure 107 : Plan de la cellule finale en inox fabriquée par l'IFPEN. 206
Figure 108 : Montage de mise en circulation des liquides pétroliers chauffés à 70 °C comportant la cellule d'analyse et le prototype LIBS. 207

Figure 109 : Influence du débit d'hélium injecté dans l'entrée X de la cellule sur (a) le signal de la raie de soufre, (b) le signal de la raie d'hélium, (c) le fond et (d) le SNR associé à la raie de soufre..... 208
Figure 110 : État du hublot suite à une série de 1000 tirs laser avec un débit d'hélium de 1,4 L/min et 0,8 L/min. 209
Figure 111 : Courbe d'étalonnage du soufre avec normalisation obtenue sur des liquides pétroliers analysés en mode statique avec le prototype LIBS. 210
Figure 112 : Comparaison des concentrations en soufre déterminées par fluorescence X et par LIBS en mode écoulement et en mode statique. 211
Figure 113 : Suivi de la concentration en S d'un liquide pétrolier analysé en circulation dans la cellule sur 6 jours. 212
Figure 114 : PID de l'échantillonnage de liquide sur pilote industriel de l'IFPEN. 213
Figure 115 : Photographie du pilote industriel de l'IFPEN et de l'analyseur LIBS en ligne. 214
Figure 116 : Comparaison des spectres LIBS obtenus sur un liquide pétrolier analysé dans les conditions de laboratoire et dans les conditions de pilote industriel. 215
Figure 117 : Dosage du soufre en ligne à partir de (a) l'étalonnage construit dans les conditions de laboratoire et (b) l'étalonnage construit dans les conditions de pilote industriel. 216
Figure 118 : Droite d'étalonnage du soufre avec normalisation construite à partir des mesures LIBS en ligne et des concentrations mesurées par fluorescence X. 217
Figure 119 : Suivi en ligne de la concentration en soufre par spectrométrie LIBS et de la concentration déterminée par fluorescence X en laboratoire. 218
Figure 120 : Photographies du hublot et du cône de protection après les essais du soufre en ligne. 219

Tableaux

Tableau 1 : Comparaison de l'analyse en ligne et de l'analyse en laboratoire. 32
Tableau 2 : Points faibles et points forts des technologies employées pour le contrôle de procédé et exemples d'analyseurs en ligne..... 35
Tableau 3 : Propriétés des gaz employés en spectrométrie LIBS..... 42
Tableau 4 : Comparaison des limites de détections (LDD=2σ/s) obtenues en mode statique dans deux matrices liquides différentes : eau et huile [57]..... 54
Tableau 5 : Comparaison des limites de détection obtenues en mode statique et en mode jet liquide [59]. 57
Tableau 6 : Comparaison des principales caractéristiques de la LIBS et de la fluorescence X. 60
Tableau 7 : Techniques analytiques et gammes de concentration associées pour la détermination du Pt. 67
Tableau 8 : Gammes de composition élémentaire d'un pétrole brut..... 71
Tableau 9 : Configurations LIBS et performances analytiques associées pour la détermination des métaux dans les produits pétroliers par spectrométrie LIBS. 77
Tableau 10 : Liste des raies d'émission atomiques et ioniques du soufre du VUV au NIR [180]. 80
Tableau 11 : Caractéristiques du laser (Brio, Quantel) 89
Tableau 12 : Caractéristiques de la caméra ICCD (iStar, Andor Technology)..... 94
Tableau 13 : Résumé des caractéristiques des différents spectromètres employés..... 98
Tableau 14 : Concentrations des solutions étalons aqueuses. 99
Tableau 15 : Concentrations en platine et compositions des huiles silicones et des catalyseurs employés. 99
Tableau 16 : Concentrations en Ni et V et compositions des produits pétroliers. 100
Tableau 17 : Concentrations en soufre et viscosité des produits pétroliers..... 101
Tableau 18 : Seuil de claquage de différents matériaux. 116
Tableau 19 : Résultats de l'influence du délai sur les différents critères analytiques. 120
Tableau 20 : Résultats de l'influence de la largeur de la porte de mesure sur les différents paramètres analytiques..... 121
Tableau 21 : Paramètres de la régression des droites d'étalonnage. 124
Tableau 22 : Paramètres des raies de Cr et de Ba sélectionnées pour le double ratio..... 131
Tableau 23 : Température et densité électronique du plasma estimées par la méthode du double ratio en fonction de la teneur en sodium. 131
Tableau 24 : Etalonnage interne des éléments Sr, Al et Cr par le sodium. 137
Tableau 25 : Reproductibilité de l'étalonnage interne des éléments Sr, Al et Cr par le sodium. 138

Tableau 26 : Caractéristiques des raies de platine et de silicium dans la zone d'intérêt. 142
Tableau 27 : Paramètres LIBS sélectionnés après optimisation et performances analytiques pour les trois modes d'analyse..... 148
Tableau 28 : Influence de la nature du gaz de gainage sur le signal net de la raie Pt(I) 306 nm et le fond. 149
Tableau 29 : Comparaison des SNR obtenus sous argon, hélium et azote. 152
Tableau 30 : Gamme de concentrations élémentaires des produits pétroliers..... 161
Tableau 31 : Caractéristiques des raies Ni et V sélectionnées. 163
Tableau 32 : Influence du nombre de spectres sommés. 167
Tableau 33 : Gammes d'études des facteurs du plan d'expériences. 169
Tableau 34 : Matrice de Doelhert du plan d'expériences. 169
Tableau 35 : Différents montages LIBS pour la détection des éléments Ni et V dans les produits pétroliers (Partie II p. 89-92). 176
Tableau 36 : Caractéristiques des raies d'émission sensibles du soufre..... 179
Tableau 37 : Caractéristiques des montages étudiés pour la détection du soufre dans l'infrarouge (Partie II p. 87-94)..... 180
Tableau 38 : Concentrations en soufre des différents produits pétroliers étudiés. 188
Tableau 39 : Cœfficients de détermination obtenus à partir de différents étalons internes. 188
Tableau 40 : Résumé des observations effectuées sur l'écoulement de liquide. 203
Tableau 41 : Résultats de la mouillabilité des huiles et d'un produit pétrolier sur des supports inox et plexiglas. 204
Tableau 42 : Paramètres optimisés sur le prototype LIBS et la cellule d'analyse. 210
Tableau 43 : Comparaison des performances analytiques en laboratoire et sur pilote industriel..... 215

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un grand projet d'innovation nommé « INnovAL ». Ce projet recouvre plusieurs champs de l'analyse chimique, notamment celui de l'analyse élémentaire. Une partie de ce projet concerne l'analyse élémentaire en ligne, domaine actuellement peu investigué. L'analyseur, fondé sur la spectrométrie LIBS, permettrait l'analyse *in situ* d'éléments présents dans des matrices liquides. Les liquides étudiés dans ce travail sont des saumures, des huiles silicones ou bien encore des produits pétroliers. Dans le but de créer cet analyseur LIBS en ligne, l'ISA (Institut des Sciences Analytiques) et plus particulièrement l'équipe ANALISS a été sollicité pour étudier la spectrométrie LIBS « Laser Induced Breakdown Spectroscopy » pour plusieurs applications industrielles. Cette ambition a fait naître le projet de cette thèse intitulée : « étude de la spectrométrie de plasma induit par laser pour l'analyse en ligne de liquides ».

De nos jours, le contrôle des procédés représente un enjeu majeur pour l'industrie chimique afin de garantir la qualité des produits, le contrôle des coûts, le maintien de la productivité et la maîtrise des risques. L'analyse menée directement au cœur des procédés constitue la voie la plus efficace, cependant le marché se heurte à l'absence de solutions analytiques capables d'offrir un spectre large d'applications. En effet, dans la majorité des applications, les analyses élémentaires sont actuellement réalisées en laboratoire ou très rarement en ligne par la mise en œuvre de différentes technologies, le plus souvent lourdes et onéreuses (Fluorescence X, ICP-AES, ICP-MS, Fluorescence UV, F-AAS, ET-AAS, etc.). À l'heure actuelle, il n'existe donc que peu de techniques d'analyse élémentaire en ligne et aucun appareil commercial pouvant réaliser, directement au cœur du procédé, une analyse élémentaire en ligne sur des liquides avec un spectre très large d'applications.

La spectrométrie de plasma induit par laser, plus communément appelée LIBS, a connu une forte évolution lors des dernières décennies. De la planète Mars [1] au fond marin [2], en passant par l'industrie [3], l'environnement et la santé [4], et bien d'autres encore, son domaine d'application est très vaste. Le principe de cette technique consiste à focaliser une impulsion laser à la surface d'un matériau. Ce dernier va alors subir un échauffement local brutal, vaporisant ainsi la matière et créant un plasma à sa surface. L'analyse de la lumière émise par le plasma permet alors d'obtenir un spectre comportant des raies d'émissions caractéristiques des éléments de l'échantillon. L'avantage évident de simplicité et d'analyse directe de l'échantillon s'accompagne cependant d'effets liés à la nature de l'échantillon et à son interaction avec le faisceau laser incident. Aussi, les principes physiques sur lesquels elle repose, tels que l'interaction laser-matière ou bien encore l'interaction laser-plasma, restent relativement complexes. De nombreux paramètres laser (longueur d'onde, durée de l'impulsion, fluence du laser), ainsi que les paramètres temporels d'acquisition (délai et temps

d'intégration) influent sur le signal LIBS et doivent être par conséquent optimisés pour chaque application. La spectrométrie LIBS comporte de nombreux avantages. En effet, sa rapidité de réponse (quelques secondes), son application à tout état de la matière (liquide, solide et gaz) sans ou avec peu de préparation d'échantillon et la possibilité de faire des analyses à distance, sont autant de caractéristiques qui offrent à la spectrométrie LIBS un potentiel unique pour l'analyse en ligne et la rendent applicable à des problématiques dans des conditions extrêmes, où aucune autre technique ne peut être appliquée.

Ce manuscrit se décompose en trois parties. La première présente le contexte dans lequel s'inscrit ce sujet de thèse ainsi qu'une étude bibliographique visant à démontrer l'intérêt d'appliquer la spectrométrie LIBS à l'analyse en ligne des liquides. Dans cette partie, la spectrométrie LIBS et les problématiques industrielles abordées sont également présentées en détails. La deuxième partie est consacrée à la description des différents matériels et des différentes techniques employées au cours de ce travail de thèse. Dans une dernière partie, les résultats obtenus sur les différentes problématiques abordées sont présentés et discutés. Dans ce mémoire, trois matrices liquides sont étudiées ; le choix s'est limité à ces applications car elles couvrent trois types de liquide différents que la spectrométrie LIBS permet d'investiguer : un milieu aqueux, une huile de silicone et un liquide carboné (pétrole). La partie 3 est ainsi divisée en quatre chapitres. Le premier est dédié à une application visant à déterminer des métaux dans des solutions aqueuses de type saumure. La seconde problématique industrielle est la quantification du platine dans des huiles de silicones. Dans les chapitres trois et quatre, nous présenterons une application visant à déterminer les éléments nickel, vanadium et soufre dans des produits pétroliers, avec une attention particulière au transfert d'un prototype à l'analyse en ligne. Enfin, nous conclurons sur l'ensemble des travaux réalisés dans ce travail et des perspectives seront également présentées.

Partie I : Contexte et étude bibliographique

Chapitre 1 : L'analyse en ligne : un enjeu majeur pour l'industrie

I - Contexte et généralités

Les industries de la chimie, de la pétrochimie et annexes doivent satisfaire des marchés dont les propriétés d'usage des produits sont définies, et doivent également appréhender à la fois des contraintes économiques, sociales et environnementales changeantes. Pour répondre à ces besoins en respectant des règlementations de plus en plus lourdes, la demande en analyse conduit à développer des technologies capables d'apporter des informations pertinentes pour le suivi et le contrôle des procédés, de l'industrie chimique et pétrochimique en particulier.

Dans la plupart des cas, le contrôle de procédé s'effectue par une analyse réalisée en laboratoire pour laquelle le cheminement de l'échantillon est présenté sur la Figure 1.

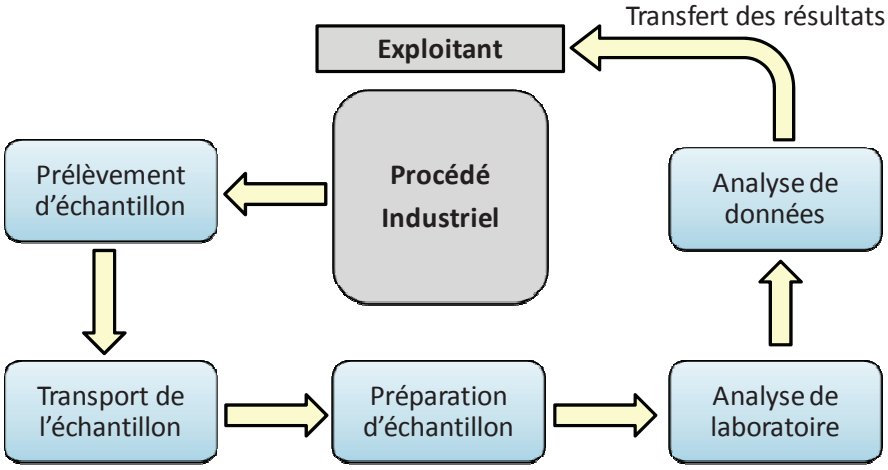

Figure 1 : Étapes d'un contrôle de procédé par une analyse de laboratoire.

Les étapes de ce protocole sont nombreuses et comportent chacune des aléas ; on peut citer les risques d'accident et de pollution environnementale lors du prélèvement sur le procédé et lors du transport au laboratoire de l'échantillon. Par ailleurs, l'échantillon a une forte probabilité d'être dénaturé au cours du temps lors des étapes de prélèvement, de transport et de préparation. Suivant la technique analytique, au temps de mesure doit s'ajouter un temps de préparation de l'échantillon et d'exploitation des données pouvant varier de quelques heures à quelques jours. Ainsi, entre le prélèvement sur le procédé et la réaction de l'exploitant, la production peut être non conforme.

Afin de réduire ce temps de transfert, un laboratoire proche des unités industrielles peut être installé, on parlera alors d'analyse délocalisée. Ce protocole réduisant uniquement le temps de transport de l'échantillon conduit à une légère réduction du temps de transfert du résultat.

Cependant, les inconvénients liés au prélèvement et à l'éventuelle préparation de l'échantillon demeurent.

L'analyse menée directement au cœur des procédés, appelée « analyse en ligne », constitue la voie la plus efficace pour le contrôle des procédés et représente donc un enjeu majeur pour l'industrie chimique afin de garantir la qualité des produits, le contrôle des coûts, le maintien de la productivité et la maîtrise des risques.

II - Comparaison de l'analyse en ligne et de l'analyse en laboratoire

Il n'existe pas de définition précise de l'analyse en ligne. C'est avant tout l'intégration sur le procédé industriel d'une technique analytique dans le but d'obtenir des informations en temps réel de ce qui a lieu sur le procédé. L'analyseur en ligne est alors un outil qui permet, s'il est bien implanté, de délivrer des informations plus ou moins fréquentes dans le temps sans aucune intervention humaine.

L'analyse en ligne offre de nombreux avantages, présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Comparaison de l'analyse en ligne et de l'analyse en laboratoire.

	Analyse en laboratoire	**Analyse en ligne**
Prélèvement d'échantillon	Intervention humaine/risque de dénaturation	Aucun
Transport de l'échantillon	Intervention humaine	Automatique
Préparation de l'échantillon (Si nécessaire)	Intervention humaine	Automatique
Aspect sécurité	Présence d'un opérateur	Pas d'opérateur
Analyse	Intervention humaine	Automatique
Traitement de données	Intervention humaine	Automatique
Transfert des résultats	Long/Intervention humaine	Immédiat
Performances analytiques	Elevées	Modérées
Prélèvement d'échantillon	Intervention humaine/risque de dénaturation	Aucun

La plupart des étapes de l'analyse en ligne sont automatisées, réduisant considérablement le temps de transfert du résultat mais également les risques d'accidents et de dénaturation de l'échantillon. Il est toutefois important de noter que l'analyse en ligne nécessite un investissement lourd et que les performances analytiques sont généralement inférieures à celles obtenues en laboratoire.

III - Les grandes étapes de l'analyse en ligne

L'analyse en ligne se décompose en plusieurs étapes : l'échantillonnage qui s'effectue sur le procédé, le traitement de l'échantillon (filtration/dilution si nécessaire) et la mesure effectuée par l'analyseur.

À la suite de la mesure, le résultat est transféré automatiquement à l'exploitant et l'effluent peut être réinjecté dans le procédé, assurant ainsi une absence de rejets. La Figure 2 illustre ces grandes étapes de l'analyse en ligne.

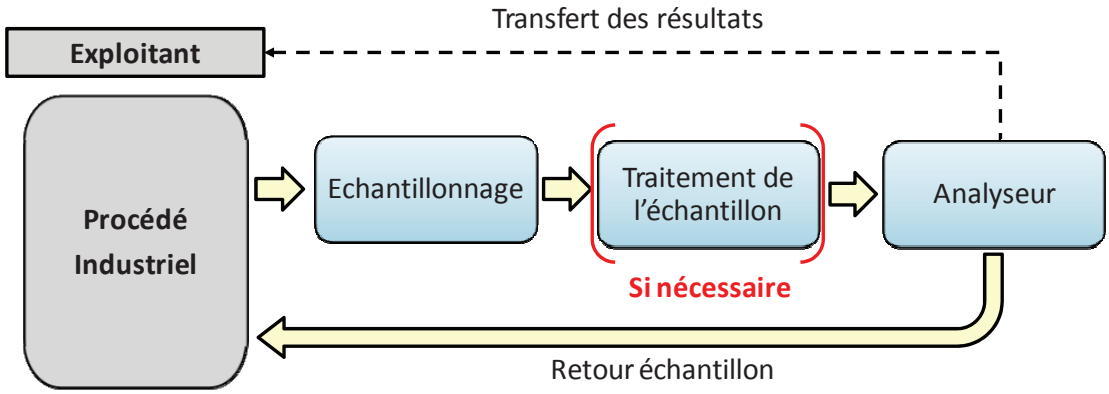

Figure 2 : Grandes étapes de l'analyse en ligne.

L'échantillonnage réalisé en boucle fermée sur les lignes du procédé est une étape primordiale de l'analyse en ligne. Celle-ci doit être parfaitement maitrisée dans le but d'éviter toute perturbation au niveau du procédé et de sa réaction mais également d'éviter toute dénaturation de l'échantillon avant l'analyse. Plusieurs moyens d'échantillonnage sur liquide peuvent être mis en œuvre. Le moins coûteux consiste à utiliser une différence de pression (ΔP) assurée par les conditions de procédé. Une circulation forcée peut être également utilisée à l'aide de compresseurs dans le cas des gaz ou de pompes pour des liquides. En fonction des besoins, un même appareillage d'analyse peut servir pour plusieurs effluents. Dans ce cas, un multiplexage est alors possible à l'aide d'une vanne multi-positions.

IV - Analyseurs en ligne classiques et analyseurs miniaturisés

Le Tableau 2 présente quelques techniques analytiques employées pour le contrôle de procédé ainsi que des exemples d'analyseurs en ligne commerciaux. Les points forts et les points faibles de ces différentes technologies ont été listés pour mettre en avant les difficultés inhérentes à chaque technique en plus des contraintes industrielles [5].

L'évolution des procédés et la volonté des industriels d'effectuer des analyses de plus en plus proches, voire même au cœur du procédé, obligent les fabricants d'analyseurs à évoluer vers des systèmes de plus en plus performants afin d'améliorer la qualité de la mesure et de diminuer le temps de réponse, tout en réduisant les coûts. La miniaturisation de ces analyseurs en ligne, souvent très volumineux, représente l'un des grands enjeux de l'analyse industrielle de ces dernières et de

ces prochaines années. Par ailleurs, l'échantillonnage représente une des principales sources d'erreur de mesure. Dubois *et al.* ont proposé en 2002 un concept nommé NeSSI pour « New Sampling Sensors Initiative » élaboré dans le cadre du groupe de travail SP 76 et conduisant à la création de la norme ANSI/ISA SP76.00.02-2002 [6]. La technologie NeSSI est une technologie miniature et modulable standardisée d'échantillonnage et de traitement d'échantillon sur lesquels des capteurs et/ou microanalyseurs peuvent être intégrés.

Un exemple d'un analyseur moléculaire comportant un micro-GC et un système d'échantillonnage de type NeSSI est présenté sur la Figure 3.

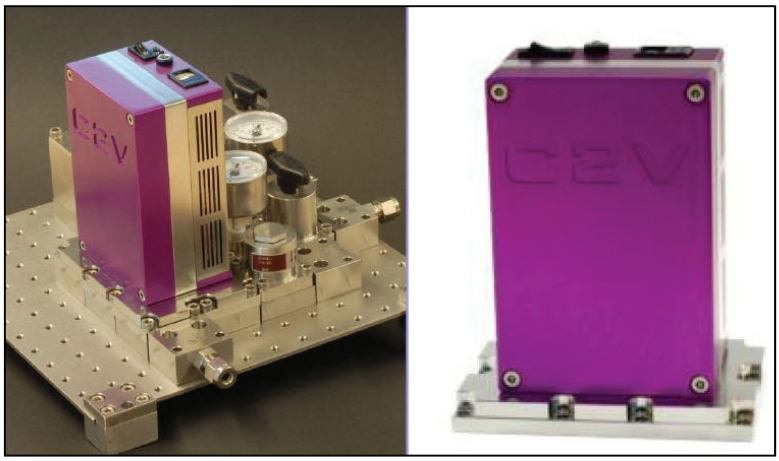

Figure 3 : MicroGC avec un système d'échantillonnage NeSSI.

Des améliorations significatives ont été apportées par ce nouveau concept, en termes de miniaturisation et de maîtrise du processus d'échantillonnage à travers la standardisation des pièces mécaniques servant à l'échantillonnage mais également à l'intégration des analyseurs. Cependant, les conditions des procédés industriels sont souvent difficiles. À l'heure actuelle, le contrôle en ligne est limité par l'absence de technologies et de solutions analytiques capables de répondre aux besoins comme par exemple dans l'analyse élémentaire en ligne de liquides.

La spectrométrie LIBS est une technique actuellement évaluée afin de répondre aux exigences de l'analyse en ligne. C'est une technique simple et rapide, et de nombreux constructeurs s'intéressent à son adaptation au contrôle de production afin de pallier aux défauts des technologies présentées au Tableau 2 [7].

Tableau 2 : Points faibles et points forts des technologies employées pour le contrôle de procédé et exemples d'analyseurs en ligne.

Technologies	Points forts	Points faibles	Exemples d'analyseurs	Modèles et fabricants
Chromatographie en phase gazeuse (GC)	Technique de référence Justesse des mesures et sensibilité Pratiquement tous les composés Possibilité d'optimiser la mesure	Temps d'analyse Maintenance Étape de combustion pour le dosage du S dans les produits pétroliers		PGC2005 ABB
Spectrométries IR et NIR	Très grand nombre de composés Généralement pour les gaz	Interférence H_20 Sensibilité moindre par rapport à la GC Demande une expertise		NR800 Yokogawa Global
FT-IR ou FT-NIR	Extension du domaine spectral Fiabilité de la mesure Rapidité par rapport à l'IR classique	Coût élevé		Analect SmartSystem™ Applied Instrument Technologies
Spectrométrie UV-Visible	Pas d'interférence avec H_2O, CO_2 et CO Coût faible	Nombre limité de composés (SO_2, NO, NO_2, NH_3, O_3, etc.) Sensibilité moindre par rapport à l'IR		OMA-300 Applied Analytics
Fluorescence X (ED-XRF et WD-XRF)	Sensibilité Répétabilité	Eléments légers (Z<11) non détectables Préparation d'échantillon		ASOMA Model 682T-HP Ametek Process Instruments

Chapitre 2 : La spectrométrie de plasma induit par laser

I - Principe

La spectrométrie de plasma induit par laser, ou plus couramment « LIBS » pour « Laser Induced Breakdown Spectroscopy », consiste à focaliser une impulsion laser de quelques pico- à quelques nanosecondes et d'énergie allant de la centaine de micro Joules à quelques centaines de milli Joules à la surface d'un matériau. Le matériau va alors subir un échauffement local brutal vaporisant ainsi la matière et créant un plasma à sa surface.

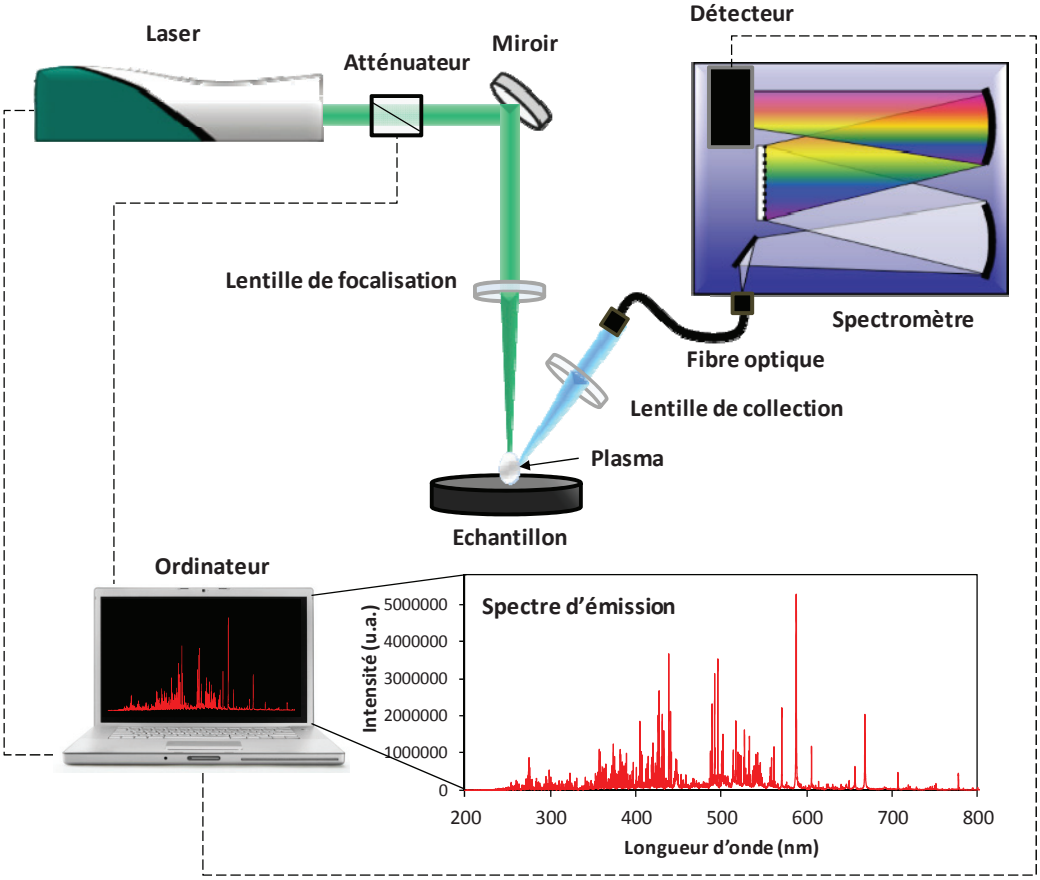

Figure 4 : Schéma d'un dispositif LIBS expérimental classique.

L'analyse de la lumière émise conduit à un spectre comportant des raies d'émissions caractéristiques de l'échantillon (Figure 4). En fonction des raies d'émission, les éléments présents dans l'échantillon sont identifiés (analyse qualitative) et en fonction de l'intensité ou l'aire des raies d'émission, les concentrations des éléments peuvent être déterminées (analyse quantitative). La spectrométrie LIBS comporte de nombreux avantages. En effet, sa rapidité de réponse (quelques secondes) et son application à tout état de la matière (liquide, solide et gaz) sans préparation d'échantillon lui ouvrent un champ d'applications très vaste pour des mesures en ligne.

II - Mécanismes et phénomènes physiques du plasma

La production et l'exploitation du plasma produit par laser repose sur des phénomènes physiques complexes. Les événements se déroulent de la manière suivante : l'interaction laser-matière (à l'origine de la formation du plasma) puis l'expansion et l'émission du plasma jusqu'à son extinction.

II.1 - Interaction laser-matière et initiation du plasma

L'interaction initiale laser-matière est complexe et dépend de nombreuses caractéristiques : à la fois celles du laser mais également celles du matériau. La Figure 5 illustre les différentes étapes de l'interaction laser/matière conduisant à la formation du plasma.

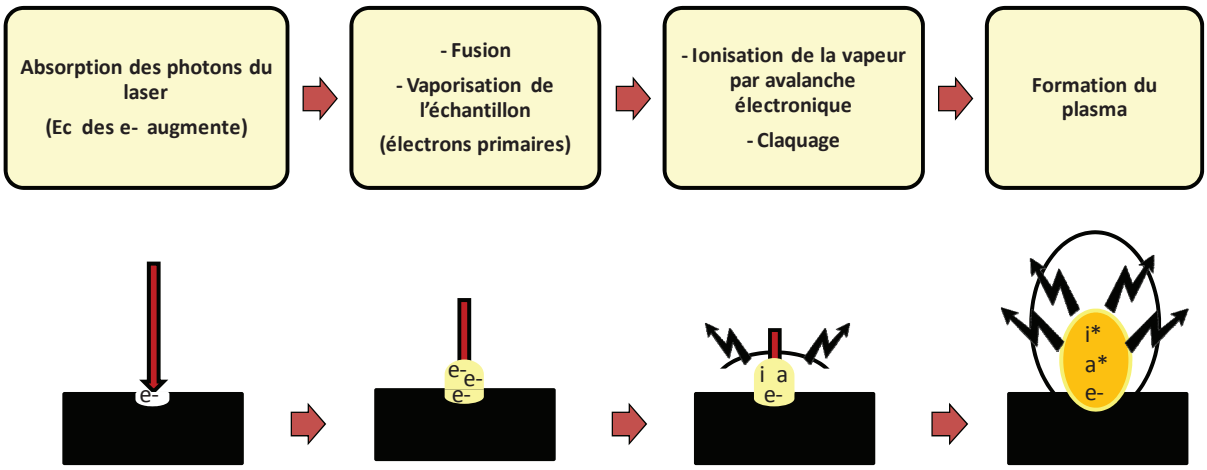

Figure 5 : Étapes de l'initiation d'un plasma induit par laser.

La séquence d'événements commence par l'absorption des photons par le matériau, augmentant ainsi l'énergie cinétique des électrons. Un échauffement local du matériau conduit à la décomposition de la matière et à la formation d'une phase vapeur à haute pression. L'ionisation de cette vapeur s'effectue par avalanche électronique tandis qu'une onde de choc se propage à une vitesse supersonique. Le claquage du matériau ciblé se produit alors quelques instants après que l'impulsion laser ait frappé la cible de l'échantillon (quelques picosecondes) et lorsque la densité d'électrons libres atteint environ 10^{18} cm^{-3}. Le plasma est alors formé ; il comporte des électrons, des ions, des atomes excités et dans certains cas quelques molécules diatomiques issues de l'atomisation partielle de la vapeur.

Lorsque l'échantillon cible est un liquide, le mécanisme de claquage n'est pas aussi connu que dans le cas des gaz ou des solides. Le liquide est traité comme un solide amorphe et le mouvement des

électrons est assez complexe. Cependant, la formation d'un nombre initial d'électrons libres est décrite par le même type d'interactions [8] :

- L'ionisation en cascade

L'ionisation en cascade démarre si au moins un électron libre est présent sur le trajet du faisceau laser. Cet électron peut être produit par l'effet de l'ionisation des rayons cosmiques ou par l'intermédiaire du claquage induit dans le matériau. Cet électron va gagner de l'énergie car l'énergie transférée par les photons du faisceau laser augmente continuellement l'énergie cinétique des électrons. Les électrons énergétiques vont entrainer, par collision, l'ionisation d'autres atomes dont les électrons vont continuer à absorber l'énergie du laser, ce qui provoque une augmentation exponentielle du nombre d'électrons libres [9,10].

- L'absorption multiphotonique

L'absorption multiphotonique provoque l'ionisation si la somme de l'énergie des photons absorbés est supérieure au potentiel d'ionisation de l'atome. Seuls les photons de courtes longueurs d'onde peuvent fournir de l'énergie équivalente au potentiel d'ionisation. Ce phénomène joue un rôle important dans la génération d'électrons dans le cas des courtes longueurs d'onde ou si le matériau présente une faible densité comme les liquides.

II.2 - Effet des paramètres laser sur le plasma

L'interaction laser/matière est gouvernée autant par les paramètres laser que les propriétés du matériau cible. L'effet des paramètres laser tels que la longueur d'onde, la durée d'impulsion ainsi que l'énergie seront discutés séparément dans les paragraphes suivants.

II.2.1 - La longueur d'onde du laser

La longueur d'onde du laser influe sur l'interaction laser/matière puis sur l'interaction laser/plasma. Ho *et al.* indiquent que l'utilisation d'un laser UV sur liquide produit des plasmas de plus petits volumes mais conduit à des signaux d'émission plus intenses, avec des effets de matrice limités, rendant le laser UV idéal pour des applications analytiques [11]. Ceci s'explique par le fait que les photons UV sont plus énergétiques que les photons IR et pénètrent plus efficacement dans le plasma (le plasma ne fait pas écran au laser) et conduisent à une diminution du fond continu ainsi qu'à une augmentation du taux d'ablation du matériau [12]. De plus, un meilleur couplage du faisceau laser avec le matériau aura lieu dans le cas où ce dernier présente une forte absorbance à la longueur d'onde du laser. Ainsi, la majorité des matériaux étant opaques aux longueurs d'onde UV, l'ablation UV est plus universelle, rendant le laser UV idéal pour des applications analytiques [13]. Le choix de la longueur d'onde du laser est donc primordial et elle doit être adaptée au matériau analysé.

II.2.2 - La durée d'impulsion

La durée d'impulsion est un paramètre influant sur l'interaction laser/matière et/ou l'interaction du faisceau laser avec le plasma. En effet, pour les impulsions laser de l'ordre de la pico- et de la femtoseconde, l'énergie est déposée à la surface du matériau avec un temps très court avant le commencement de l'ablation du matériau et la formation du plasma. En conséquence, aucune interaction entre le faisceau laser et le plasma n'a lieu. Par conséquent, la taille, la durée de vie, la température ainsi que la densité électronique du plasma sont généralement plus faibles en régime femtoseconde qu'en régime nanoseconde, conduisant ainsi à des raies d'émission moins intenses [14]. À l'inverse, dans le cas des impulsions nanosecondes, l'impulsion persiste après l'ablation du matériau et la formation du plasma, augmentant ainsi sa durée de vie, sa température et sa densité électronique. De manière générale, la grande majorité des travaux en LIBS s'effectuent au moyen d'une impulsion laser nanoseconde avec une durée d'impulsion classique de 3 à 20 ns.

II.2.3 - L'énergie laser

L'interaction laser/matière est largement affectées par la densité de puissance déposée à la surface du matériau, on utilise généralement les critères de densité d'énergie (fluence) et densité de puissance (irradiance) définies ci-après à partir des paramètres laser et du diamètre de spot :

$$Fluence\ (J/cm^2) = \frac{E}{\frac{\pi D^2}{4}} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

$$Irradiance\ (GW/cm^2) = \frac{E}{\frac{\pi D^2}{4} \times \tau} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Où E correspond à l'énergie du laser (mJ), D au diamètre de spot (cm) et τ la durée d'impulsion (s).

L'irradiance employée est critique pour la formation du plasma. En effet, une irradiance seuil de quelques GW/cm² doit être atteinte à la surface du matériau pour conduire au claquage et à la formation du plasma. Il a été démontré que suivant l'irradiance employée, l'ablation d'un matériau évoluait suivant plusieurs régimes. Lorsque le diamètre de spot et la durée d'impulsion du laser sont constants, l'augmentation de l'énergie conduit à une augmentation de la masse ablatée, de la densité électronique, de la température et par conséquent du signal d'émission du plasma. Cependant, plusieurs auteurs ont montré la présence d'un optimum du rapport signal-sur-bruit en fonction de l'énergie laser ; ce paramètre doit donc être optimisé en fonction du matériau analysé et des éléments recherchés [15-18].

II.3 - Evolution du plasma jusqu'à son extinction

Bien que les phénomènes initiaux liés à la création du plasma diffèrent en fonction de la nature de l'échantillon cible et des paramètres du laser, son évolution se produit généralement de la même manière. Dans les premiers instants, la plume du plasma continue d'absorber l'énergie du laser pendant la durée de l'impulsion laser, les éléments sont alors excités et produisent ainsi une émission lumineuse visible à l'œil nu qui résulte de deux processus :

- Le phénomène Bremsstrahlung (rayonnement de freinage). Lorsqu'un électron se trouve à proximité d'un atome ou d'un ion, il subit l'effet de son fort champ électrique. L'électron va alors perdre de l'énergie cinétique, convertie en un photon, satisfaisant ainsi la loi de conservation de l'énergie. Ce phénomène est à l'origine de la présence d'un fond continu dans les premiers instants de vie du plasma.
- Recombinaisons radiatives. Les ions et les atomes excités dans le plasma se désexcitent et vont alors émettre des photons caractéristiques des éléments présents dans le plasma.

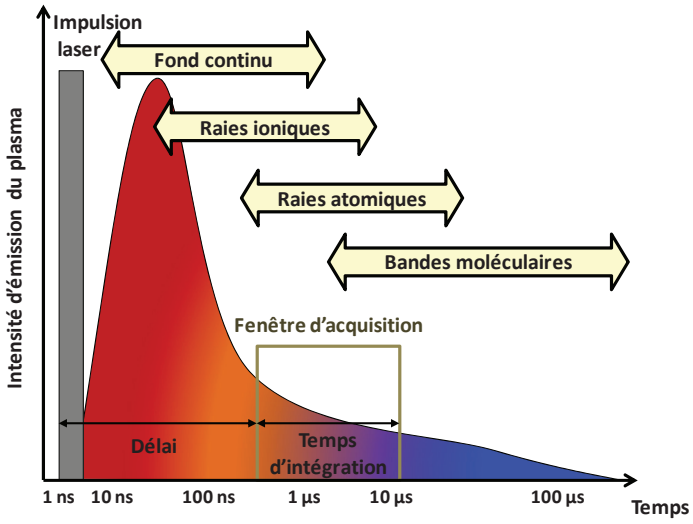

Figure 6 : Émissions des différentes espèces du plasma au cours du temps.

Dans les premiers instants de vie du plasma, le phénomène de Bremsstrahlung est prédominant, générant ainsi un fond continu important. Par la suite, les différentes espèces présentes dans le plasma vont émettre dans l'ordre chronologique suivant : les ions puis les atomes et dans les derniers instants de vie du plasma, certaines bandes moléculaires (vibrations et rotations) provenant de molécules diatomiques peuvent être observées (Figure 6). Une fenêtre d'acquisition est donc généralement nécessaire pour enregistrer les émissions des éléments recherchés (Figure 6). Cette fenêtre d'acquisition est composée de deux paramètres temporels : le délai avant le déclenchement de l'acquisition et le temps d'intégration du signal.

Ensuite, la plume commence à réduire sa vitesse de propagation due aux collisions avec le gaz environnant, et ralentit à une vitesse proche du son. Le plasma est alors refroidit et les recombinaisons entre les électrons et les ions génèrent des espèces neutres et certaines recombinaisons peuvent générer des molécules diatomiques jusqu'à l'extinction du plasma. Le temps typique écoulé depuis le début du processus de formation du plasma, peu de temps après que l'impulsion laser ait atteint la surface de l'échantillon jusqu'à son extinction, est de quelques centaines de micro- à quelques millisecondes.

II.3.1 - Phénomène d'écrantage

Durant l'expansion du plasma, suivant la durée d'impulsion et la longueur d'onde laser incidente, le plasma opaque à la longueur d'onde laser peut réfléchir toute ou une partie de l'énergie de l'impulsion laser, l'empêchant d'atteindre la surface de l'échantillon. Ce phénomène, appelé phénomène d'écrantage, réduit l'ablation après l'apparition du plasma induit. Si l'écrantage se produit trop tôt, la masse ablatée est insuffisante pour produire un signal analytique mesurable. Cependant, le principal processus conduisant à l'écrantage du plasma est l'absorption de l'énergie laser par les électrons (Bremsstrahlung inverse) et l'ionisation multiphotonique. Ces phénomènes conduisent également à une augmentation de la température du plasma, qui permet d'augmenter l'intensité des émissions. L'augmentation de la température du plasma par interaction laser/plasma conduit à un réchauffement de ce plasma. Cependant, ce phénomène favorise la formation d'un plasma non représentatif de l'échantillon.

II.3.2 - Gaz ambiant

La nature et les propriétés du gaz ambiant ont un impact direct sur les propriétés du plasma induit par laser. Tous les gaz rares ou moléculaires habituellement employés pour former des plasmas sont également appliqués en spectrométrie LIBS : l'air, l'argon, l'azote et l'hélium. Les propriétés telles que la densité, le potentiel d'ionisation ou bien encore la conductivité thermique de ces quatre gaz sont résumées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Propriétés des gaz employés en spectrométrie LIBS.

Gaz	Densité ($kg.m^{-3}$)	Potentiel d'ionisation (eV)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Air : (78% N_2)	1,250	15,58	0,026
(21% O_2)	1,429	12,06	0,027
Ar	1,784	15,76	0,018
N_2	1,250	15,58	0,026
He	0,179	24,59	0,150

Le potentiel d'ionisation du gaz influe sur la densité électronique du plasma, le phénomène d'écrantage et sur la quantité de matière ablatée. En exemple, si l'air est employé comme atmosphère entourant l'échantillon, l'écrantage du plasma est plus fort que pour l'hélium (potentiel d'ionisation élevé). La présence d'un gaz facilement ionisable comme l'azote ou l'air, augmente la densité électronique du plasma. Cependant, l'air et l'hélium, peu denses, permettent une expansion rapide du plasma, au contraire de l'argon, plus dense, qui confine ce dernier, conduisant ainsi à une augmentation de la température due à des collisions entre des atomes, des électrons et le gaz ambiant. L'augmentation de la densité électronique intensifie l'absorption de l'énergie laser par le plasma, ce qui provoque un écrantage de ce dernier. Aguilera *et al.* ont étudié l'évolution temporelle de la densité électronique et de la température d'un plasma induit par laser à la pression atmosphérique sur un acier sous argon, sous air et sous hélium (Figure 7 (a-b)) [19].

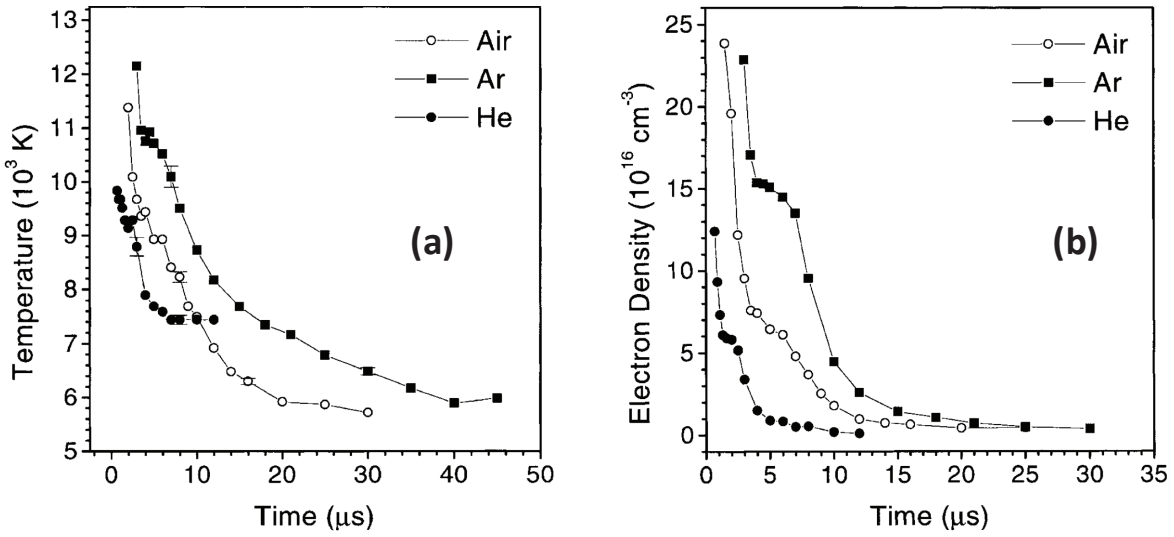

Figure 7 : Évolution (a) de la température et (b) de la densité électronique d'un plasma sur un acier sous air, argon et hélium [19].

De même, Wang *et al.* [20] ont comparé ces atmosphères d'air, d'argon et d'hélium sur des échantillons de charbon bitumeux plus proches de notre cas. Comme le montre la Figure 8, la température reportée sous argon est ici très similaire à celle obtenue sous hélium ; de même, les densités électroniques sur le carbone sont proches sous air et hélium (Figure 8).

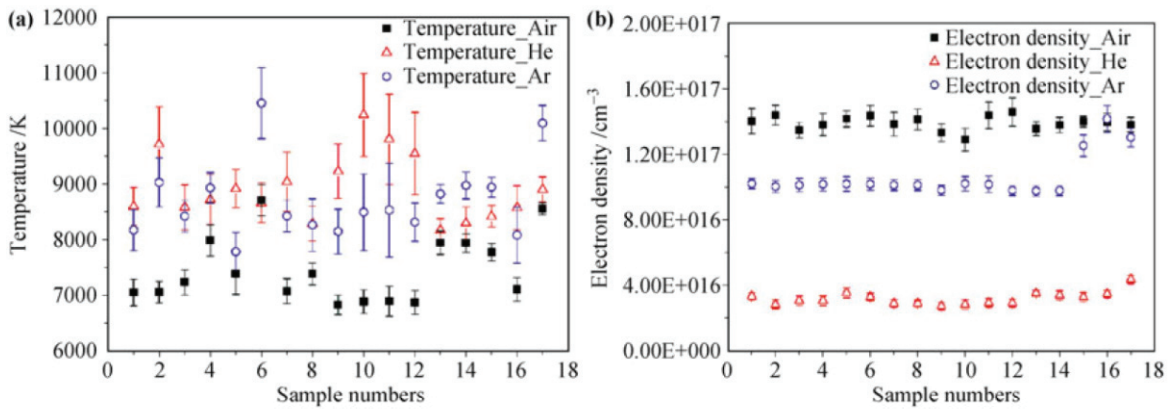

Figure 8 : (a) Température et (b) densité électronique de plasma de 17 échantillons de charbon bitumineux [20].

La densité électronique plus élevée dans l'air et dans l'argon par rapport à l'hélium provient du haut potentiel d'ionisation de ce dernier. De plus comme le soulignent ces études, les plasmas produits sous hélium s'étendent plus rapidement en raison de sa faible densité et de sa conductivité thermique bien plus élevée. Ainsi, un plasma produit sous argon est plus confiné, conduisant à une durée de vie plus longue.

La pression de la cellule dans laquelle le plasma est produit est également un critère important. En effet, l'onde de choc liée à la production et à l'expansion du micro-plasma se déplace à des vitesses différentes suivant la pression initiale et la nature du milieu (Figure 9).

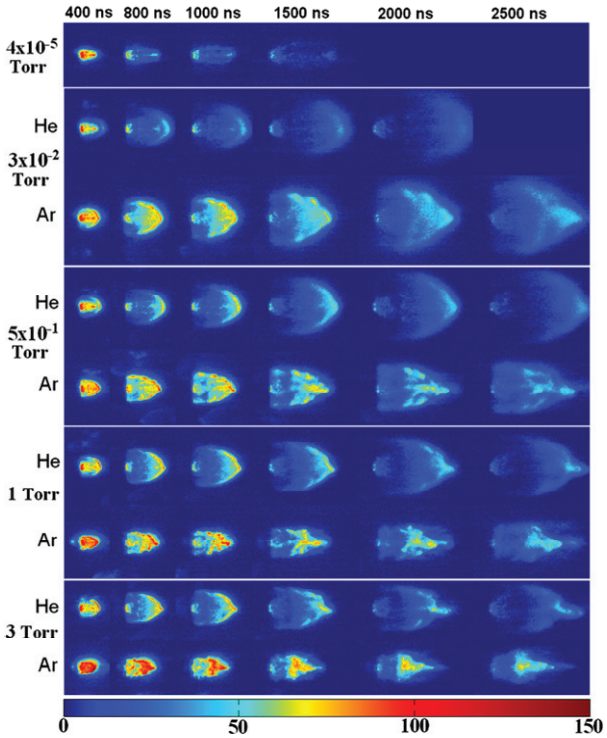

Figure 9 : Expansion d'un plasma produit sur un film mince LiF-C sous hélium et sous argon à différentes pressions (10^{-5} à 3 Torr) [21].

De nombreuses études ont été effectuées en LIBS sous pression réduite [22] ou sous pression élevée pour les liquides [23,24] afin de répondre à un objectif cible d'une analyse sur Mars [1,25] ou d'une analyse sous les océans [2,26].

III - Caractérisation du plasma

Le plasma, considéré comme le « quatrième état de la matière » est un gaz composé d'atomes, d'ions et de molécules dans un état fondamental ou dans un état excité, d'électrons et de photons issus de la désexcitation des espèces excitées. De manière générale, un plasma se caractérise principalement par sa ou ses températures et par sa densité électronique ; il convient alors pour sa caractérisation de tenir compte de la nature des différentes espèces présentes et des phénomènes physiques associés [27].

III.1 - Notion de températures

Dans un plasma, toutes les particules n'ont pas la même énergie car l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé et chaque particule possède une énergie et donc une température. Les températures d'excitation électronique, d'ionisation et de vibration/rotation sont les plus souvent reportées dans la littérature afin d'évaluer la température du plasma. Elles sont calculées à partir des équations ci-après (Eq. 3-6).

- Température d'excitation électronique : loi de Boltzmann

La loi de Boltzmann prédit la fonction de distribution du nombre fractionnaire N_m/N occupant l'état m d'énergie E_m dans une température d'excitation (T_{exc}) donnée :

$$N_m = \frac{N}{U(T)} \times g_m \, e^{\left(-\frac{E_m}{kT_{exc}}\right)} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Avec

N_m : densité de population du niveau m
N : densité totale de l'espèce
$U(T)$: fonction de partition
g_m : dégénérescence du niveau m
E_m : énergie du niveau m

- Température d'ionisation : loi de Saha

La loi de Saha décrit la relation entre les densités d'ions et de neutres du même élément de la manière suivante :

$$\frac{N_{II}\, N_{e^-}}{N_I} = 2 \times \left(\frac{2\pi k T_{ion} m_{e^-}}{h^2}\right)^{3/2} \times \frac{U_{II}(T)}{U_I(T)} \times e^{\left(-\frac{E^I_{ion}}{kT_{ion}}\right)} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Avec

N_{II} : densité des ions
N_I : densité d'atomes neutres
N_{e^-} : densité électronique
$U_{II}(T)$ et $U_I(T)$: fonctions de partitions relatives aux ions et aux atomes
k : constante de Boltzmann
h : constante de Planck
m_{e^-} : masse de l'électron
E_{ion}^I : énergie de première ionisation de l'atome
T_{ion} : temperature ionique

- Température de rotation et de vibration

De manière similaire à l'émission des raies atomiques, des émissions provenant de la rotation et de la vibration d'une molécule diatomique (ou polyatomique) peuvent être définies. La température de rotation et la température de vibration sont également considérées comme étant la température moléculaire du plasma. Pour une transition J'-J'', l'intensité d'une bande de rotation se définit de la manière suivante :

$$I = Dv^4 S \times e^{\left(-\frac{E_{rot}}{kT_{rot}}\right)} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Où le coefficient D contient la fonction de partition de rotation, la dégénérescence (2J+1) et les constantes universelles. S est la force d'oscillateur, v la fréquence de rotation et E_{rot} l'énergie de rotation.

Pour une transition $v' - v"$, l'équation de l'intensité d'une bande vibrationnelle est la suivante :

$$I_{v',v"} = A_{v',v"} \times e^{\left(-\frac{G_{v'}\,hc}{kT_{vib}}\right)} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Avec

$A_{v',v"}$: cœfficient d'émission spontannée de la transition $v' - v"$
$G_{v'}$: énergie du niveau vibrationnel v'
k : constante de Boltzmann
h : constante de Planck
T_{vib} : temperature vibrationnelle

III.2 - Equilibre Thermodynamique Local

Un plasma à l'équilibre thermodynamique complet (ETC) se caractérise par une même température pour l'ensemble des espèces qui le composent. Dans ce cas, aucun gradient de température ni de densité n'est présent, ces conditions idéales ne sont généralement pas satisfaites dans la plupart des plasmas de par l'existence de gradients de température et de densité.

Afin d'estimer une température de plasma, on utilise alors l'hypothèse d'un plasma à l'équilibre thermodynamique local (ETL), où les processus collisionnels jouent alors un rôle prédominant par rapport aux processus radiatifs. En effet, ce sont les électrons qui assurent par leur énergie cinétique

l'équilibre et l'égalité des températures d'excitation et d'ionisation dans le plasma. En conséquence, une densité électronique suffisante est nécessaire et se définit par le critère de Mc Whirter [28] :

$$N_e \geq 1{,}6 \times 10^{12}\, T^{1/2} (\Delta E)^3 \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Cette condition est généralement satisfaite dans les plasmas induits par laser en raison de leur haute densité électronique mais insuffisante pour admettre que le plasma est bien dans les conditions de l'équilibre thermodynamique local [29]. De par leur évolution rapide (diminution de la température et de la densité électronique), l'existence de l'ETL dans les plasmas LIBS a été largement étudiée et démontrée [30,31]. En plus du critère de Mc Whirter, un critère supplémentaire a été utilisé en spectrométrie LIBS sur la base de la mesure expérimentale de la température du plasma [29]. Ce critère consiste à comparer la température d'excitation et la température ionique du plasma à un instant t, déduites respectivement à partir des équations de Boltzmann et de Saha.

III.3 - Mesures de la densité électronique et de la température du plasma

Dans l'hypothèse d'un plasma à l'équilibre thermodynamique local, les lois de Boltzmann et Saha s'appliquent localement, permettant respectivement une estimation de la température et de la densité électronique du plasma. Les méthodes de mesure de la densité électronique et de la température d'excitation sont nombreuses et sont fondées sur les caractéristiques des raies d'émissions détectées sur le spectre, telles que la largeur à mi-hauteur et l'intensité [29]. La méthode de la droite de Boltzmann est la méthode la plus fréquemment employée pour l'estimation de la température. À partir de l'intensité des raies atomiques ou ioniques d'un même élément, cette méthode consiste à tracer $\ln\left(\frac{I\lambda}{Ag}\right)$ en fonction de l'énergie du niveau haut de la transition sur une gamme d'énergie aussi grande que possible. Suite à la régression, la température peut être calculée grâce à la pente de la droite de la manière suivante :

$$T(K) = -\frac{1}{k \times pente} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Un exemple de droites de Boltzmann est présenté sur la Figure 10.

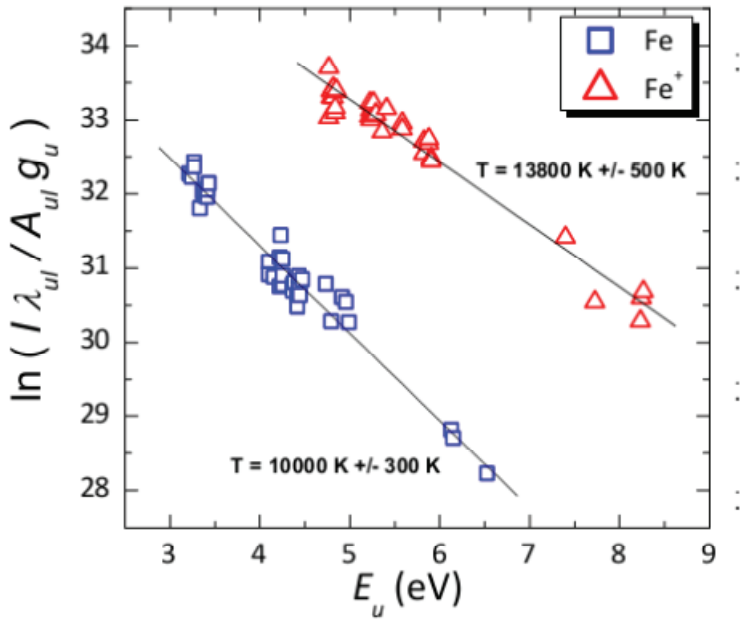

Figure 10 : Exemple de droites de Boltzmann d'atomes et d'ions de fer [32].

La méthode la plus largement utilisée pour l'estimation de la densité électronique est l'utilisation de l'élargissement par effet Stark. L'effet Stark dans les plasmas est dû aux collisions des atomes radiatifs avec des ions et des électrons, se traduisant par un décalage en longueur d'onde et un élargissement de la raie détectée. Il a déjà été démontré que l'effet Stark est le phénomène prédominant dans les plasmas induit par laser [33-35]. Dans cette hypothèse, la densité électronique peut ainsi être déterminée à l'aide de la largeur à mi-hauteur d'une raie d'hydrogène et de l'équation suivante :

$$N_e = C(N_e, T) \times (\Delta\lambda_s)^{3/2} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

Où $\Delta\lambda_s$ correspond à la largeur à mi-hauteur de la raie d'hydrogène et $C(N_e, T)$ à un cœfficient relié uniquement à la température et à la densité électronique du plasma [29]. Les valeurs estimées de la température et de la densité du plasma peuvent alors être utilisées pour déterminer les concentrations des éléments avec la méthode CF-LIBS [36]. Une fois connue, la température et la densité électronique du plasma peuvent également être employées pour normaliser le signal de l'analyte afin d'améliorer la répétabilité des mesures mais également de compenser certains effets de matrice [37-40].

IV - Analyse quantitative

La sélection d'une ou plusieurs raies d'émission appropriées de l'analyte est une étape capitale et ce choix impacte directement la qualité de l'analyse quantitative qui en découle. Les raies d'intérêt

sélectionnées ne doivent pas être interférées par des raies d'émission d'un autre élément présent dans la matrice. Dans le cas où un large nombre de raies d'émission de l'élément est disponible, une ou plusieurs raies sensibles seront privilégiées. Le plasma LIBS étant dense, il convient également de vérifier que la raie de l'analyte ne soit pas affectée par le phénomène d'auto-absorption ou par une saturation sur le système de détection dans la gamme de concentration ciblée.

Il existe plusieurs méthodes pour parvenir à la concentration d'un ou plusieurs éléments dans un échantillon. La méthode la plus classique consiste à construire une courbe d'étalonnage lorsqu'une gamme d'échantillons de matrice identique à celle de l'échantillon à analyser est disponible ; on parle alors d'appariement de matrice. Les courbes d'étalonnage de type externe ou interne peuvent être utilisées comme dans la plupart des techniques analytiques. L'étalonnage externe classique relie directement l'intensité ou l'aire de la raie de l'analyte en fonction sa concentration dans l'échantillon. Dans le cas de l'étalonnage interne, le signal de l'analyte est normalisé, par exemple par le signal d'un élément de la matrice, et le rapport obtenu est tracé en fonction de la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Lorsqu'aucun étalon n'est disponible, une méthode alternative dite CF-LIBS pour « Calibration Free – Laser Induced Breakdown Spectroscopy » a été décrite dans la littérature [36,41]. Cette méthode, moins fréquemment employée, est fondée sur l'intensité de la raie de l'analyte, sur l'identification de tous les éléments de l'échantillon ainsi que des caractéristiques du plasma telles que la température et la densité électronique. Dans ce cas, la nécessité de disposer d'une température conduit bien sûr à vérifier l'hypothèse que le plasma se trouve dans les conditions de l'équilibre thermodynamique local.

IV.1 - Phénomène d'auto-absorption

Le phénomène a généralement lieu pour les raies d'émission dans lesquelles le niveau inférieur de la transition correspond au niveau fondamental ou proche de l'état fondamental de l'atome ou de l'ion en question. En raison de la haute densité d'atomes et des différents gradients de température et de densité électronique dans le plasma, la couche externe de ce dernier est peuplée par des atomes principalement dans leur niveau fondamental alors que le cœur du plasma est composé principalement d'atomes excités. Les photons émis par les atomes excités du cœur ont une forte probabilité d'être réabsorbés par les atomes de la couche périphérique du plasma (Figure 11). Ce phénomène, appelé phénomène d'auto-absorption, est d'autant plus probable que la densité en élément émetteur est importante. En analyse, ce phénomène bien connu conduit à un élargissement de la raie et à une émission non proportionnelle à la concentration des éléments dans la source.

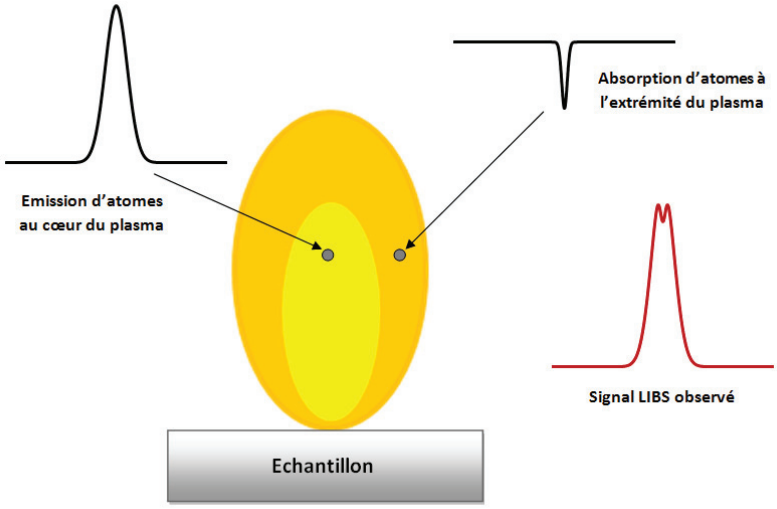

Figure 11 : Illustration du phénomène d'auto-absorption au sein du plasma.

La présence d'auto-absorption de la raie d'intérêt conduit à une perte de sensibilité pour les concentrations élevées (Figure 12). Le phénomène d'auto-absorption est donc nuisible à l'analyse quantitative, pouvant conduire à une sous-estimation de la concentration lors du dosage.

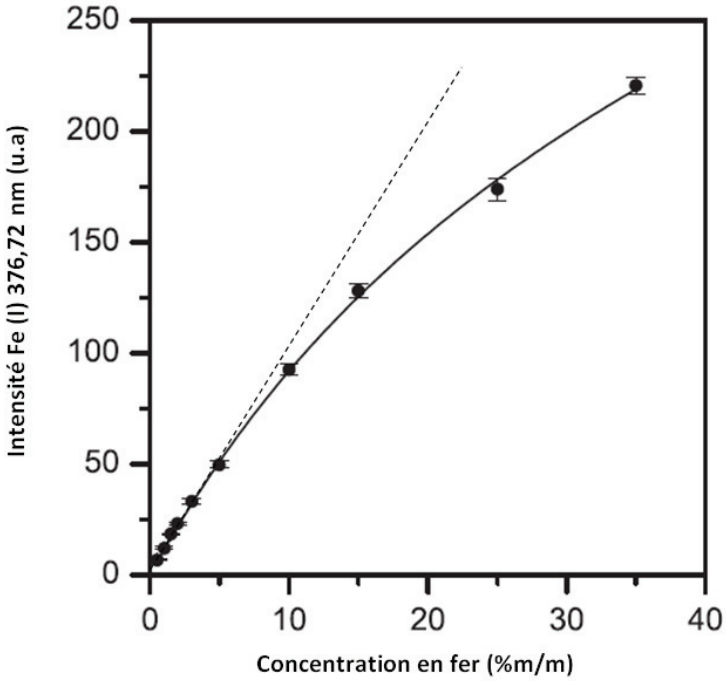

Figure 12 : Conséquence du phénomène d'auto-absorption sur l'étalonnage du fer dans des alliages Fe-Ni [42].

En pratique, lors d'un étalonnage, ce phénomène est facilement identifié et conduit à écarter les raies auto-absorbées. Cependant, les raies non absorbées disponibles sur le spectre peuvent être

moins sensibles que la raie auto-absorbée et ainsi dégrader les performances analytiques de l'analyse.

IV.2 - Effets de matrice

Comme la plupart des techniques d'analyse élémentaire, la spectrométrie LIBS est confrontée à des effets de matrice. En effet, l'analyse d'un élément présent en même quantité dans deux matrices différentes ne conduit pas forcément au même signal, ce qui peut dégrader la justesse. Ces effets de matrices peuvent être d'origine chimique (présence d'un élément perturbateur dans la matrice) ou d'origine physique (liés aux propriétés physico-chimiques du matériau).

- Effet matrice d'origine chimique

Le signal ne dépend pas seulement de la quantité d'atomes ou d'ions présents dans le plasma mais également de l'environnement dans lequel ils émettent. Les éléments facilement ionisables (EIE) conduisent souvent, quelle que soit la source d'atomisation, à une variation de la densité électronique [43,44] et conduisent à une modification plus ou moins marquée de l'excitation de l'analyte. Des effets de matrice ont également été observés dans les solides comme par exemple dans les sols [45] ou dans les métaux [38,46]. En conséquence, le signal obtenu peut être inhibé ou exalté, dégradant ainsi la justesse des mesures dans le cas d'une analyse quantitative.

Pour obtenir un plasma représentatif de l'échantillon cible, la vaporisation des éléments doit se dérouler de façon stœchiométrique. Ainsi, la température d'ébullition est le facteur clé pour expliquer les effets de matrice observés en spectrométrie LIBS [47]. Une analogie est ainsi faite avec les échantillons solides puisqu'il a été montré par de nombreux auteurs qu'il existe une corrélation entre le seuil d'irradiance nécessaire au claquage et les températures de fusion et d'ébullition du matériau. La volatilité est ainsi un paramètre prépondérant dans le fractionnement qui conduit à la production d'un signal qui ne correspond pas à la composition initiale de l'échantillon.

- Effet matrice d'origine physique

L'aspect de l'échantillon (solide massif ou poreux, liquide fluide ou visqueux) peut également être à l'origine d'effets de matrice, ainsi que de ses propriétés optiques (couleur, absorption de la lumière, etc.). En effet, les propriétés physico-chimiques du matériau analysé impactent directement l'interaction laser/matière, conduisant ainsi à des plasmas de caractéristiques différentes et donc à des signaux différents. En exemple, Sobral *et al.* ont étudié la sensibilité de plusieurs éléments tels que Cu, Mg, Pb, Hg, Cd, Cr et Fe dans de l'eau puis dans le même échantillon figé par de l'azote

liquide (congélation) [48]. Le spectre de l'eau montre une chute de la sensibilité d'un facteur 6 (Figure 13).

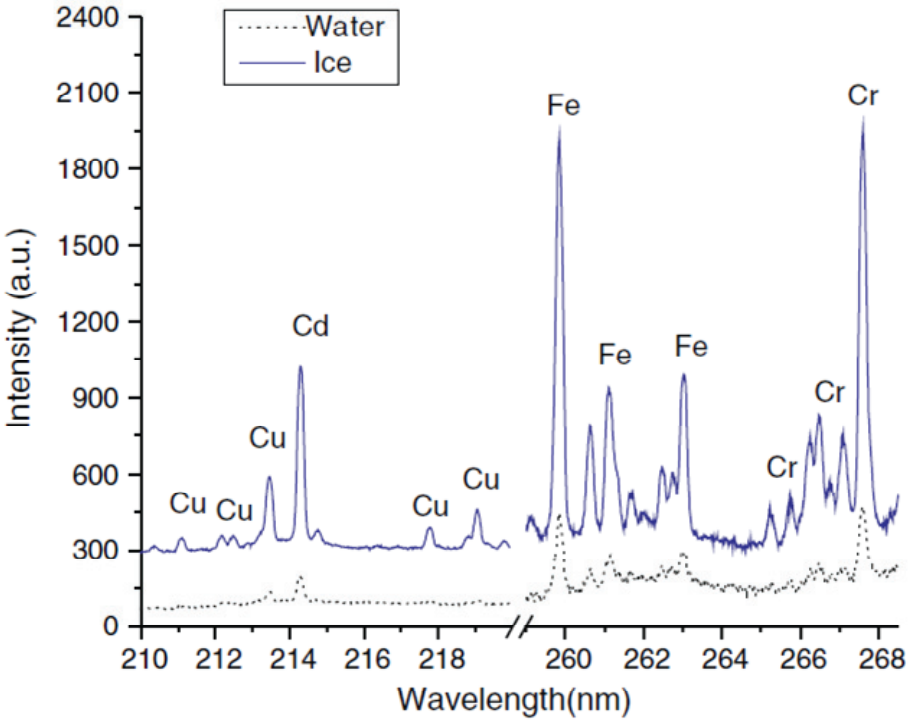

Figure 13 : Spectres LIBS obtenus sur l'eau (Water) et sur l'eau congelée (Ice) [48].

Les auteurs expliquent également que les rapports signal sur bruit obtenus sur la glace sont supérieurs à ceux obtenus sur le liquide, grâce à un meilleur couplage entre le faisceau laser et les propriétés physico-chimiques de la glace, se traduisant par des températures et des densités électroniques plus élevées par rapport à celles du plasma généré sur le liquide.

IV.3 - Normalisation

Le signal LIBS dépend de nombreux paramètres dont la maitrise est complexe voire parfois impossible. Le suivi d'une grandeur liée à la fluctuation du signal de l'analyte est employé dans la normalisation de signal. De nombreuses méthodes de normalisation ont déjà été employées et peuvent être trouvées dans la littérature [49]:

- normalisation par la masse ablatée [50] (cas des solides uniquement) ;
- normalisation par l'énergie laser ;

Les fluctuations de l'énergie laser au cours des mesures influent sur l'interaction laser/matière et donc sur la quantité de matière ablatée, engendrant ainsi des variations de signal. La normalisation du signal de l'analyte par l'énergie laser mesurée permet de compenser ces variations.

- normalisation par la température du plasma [37-40] ;
- normalisation par la densité électronique du plasma [39,40] ;
- normalisation par l'onde acoustique [51,52] ;
- normalisation par le fond [53] ;
- normalisation par l'aire totale du spectre [54] ;
- normalisation par une raie de la matrice (étalon interne) [15,55,56].

En général, la raie de la matrice employée pour la normalisation est une raie d'émission non auto-absorbée, non saturée, exempte de toute interférence spectrale et, idéalement, comportant des niveaux d'énergies proches de la raie d'émission de l'analyte. En plus de compenser les fluctuations des paramètres influant sur le signal et la répétabilité des mesures, la normalisation de la raie de l'analyte par une raie de la matrice peut également compenser des effets de matrice, améliorant ainsi la justesse des mesures.

V - Application à l'analyse des liquides

V.1 - Généralités

Contrairement aux échantillons solides, la production d'un plasma induit par laser à partir d'un liquide est généralement plus difficile [47] en raison de sa faible densité. Par ailleurs, l'impact laser génère des ondes de chocs à la surface du liquide ainsi que des projections de liquide et/ou des aérosols au dessus de la surface de l'échantillon. Ces phénomènes peuvent donc influer sur la répétabilité de production du plasma et surtout générer des perturbations sur la collection du rayonnement émis par le plasma [47].

V.2 - Modes d'analyse

Les liquides peuvent être analysés dans différentes configurations. Ces modes d'analyse peuvent être classés en deux catégories : l'analyse en surface et l'analyse dans le volume.

V.2.1 - Analyses en surface de liquide

V.2.1.1 - Liquide en mode statique

Le mode d'analyse de liquide le plus simple à mettre en œuvre et le plus classique est le mode statique. Dans cette configuration, seulement quelques millilitres de liquide sont versés dans un récipient (bécher, coupelle ou autres). Similairement à la configuration d'analyse classique de solides, le faisceau laser est focalisé perpendiculairement à la surface du liquide immobile. Au cours de la séquence de tirs, lorsque le liquide est très peu dense, l'onde de choc provenant du plasma va

conduire à la formation de vaguelettes à la surface du liquide ainsi qu'à la projection de matière en direction du faisceau laser. Afin de limiter ce phénomène néfaste à l'analyse LIBS, Fichet *et al.* ont proposé un montage simplement incliné décrit sur la Figure 14 [57].

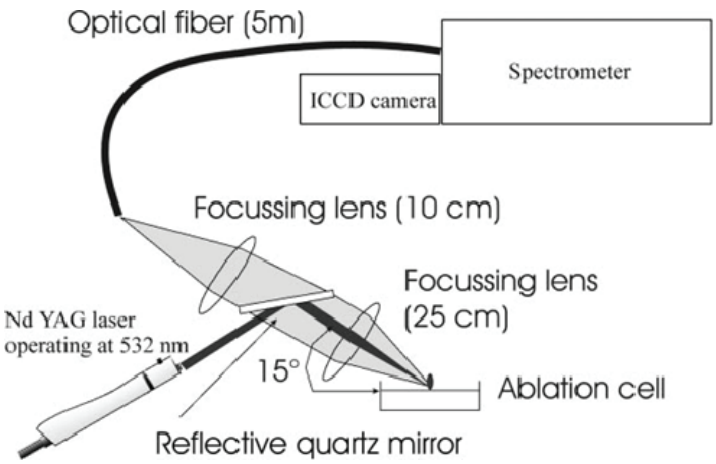

Figure 14 : Montage en mode statique développé par Fichet et al.

Il est possible de réduire la formation de vaguelettes et donc d'améliorer la répétabilité de la mesure en travaillant à une cadence laser relativement faible, typiquement 1 Hz [57].

À l'aide de cette configuration d'analyse de liquide et d'un laser visible travaillant à une fréquence de 1 Hz, Fichet *et al.* ont étudié 12 éléments (Pb, Si, Ca, Na, Zn, Sn, Al, Cu, Ni, Fe, Mg et Cr) dans deux matrices liquides différentes (eau et huile) avec une gamme de concentrations allant de 50 à 2000 µg.ml^{-1}. Le Tableau 4 présente les limites de détections obtenues en mode statique dans deux matrices liquides différentes : l'eau et l'huile.

Tableau 4 : Comparaison des limites de détections (LDD=2σ/s) obtenues en mode statique dans deux matrices liquides différentes : eau et huile [57].

Eléments	λ (nm)	LDD (µg.ml^{-1}) Matrice eau	LDD (µg.ml^{-1}) Matrice huile
Pb	405,870	100	90
Si	288,158	25	20
Ca	393,366	0,3	0,3
Na	588,995	0,5	0,7
Zn	334,502	120	130
Sn	283,999	100	80
Al	396,152	10	10
Cu	324,754	7	5
Ni	341,476	20	35
Fe	371,994	35	20
Mg	285,213	1	1
Cr	425,430	10	20

La répétabilité des mesures obtenue sur l'eau ainsi que sur l'huile est de l'ordre de 3 %. Les limites de détection sont du même ordre pour les deux matrices. Les auteurs expliquent cela par le fait que les températures d'ébullition des deux liquides sont proches (100 et 315 °C) en comparaison avec les températures de fusion pour deux matrices solides différentes.

V.2.1.2 - Liquide en mode jet liquide

La plupart des spots laser employés en spectrométrie sur plasma induit par laser ont un diamètre allant de la dizaine à la centaine de micromètres. Il est donc possible d'analyser une colonne de liquide de diamètre adapté. Dans ce mode d'analyse, l'échantillon liquide est mis en circulation à l'aide d'une pompe péristaltique et traverse une buse d'environ quelques centaines de micromètres de diamètre (Figure 15).

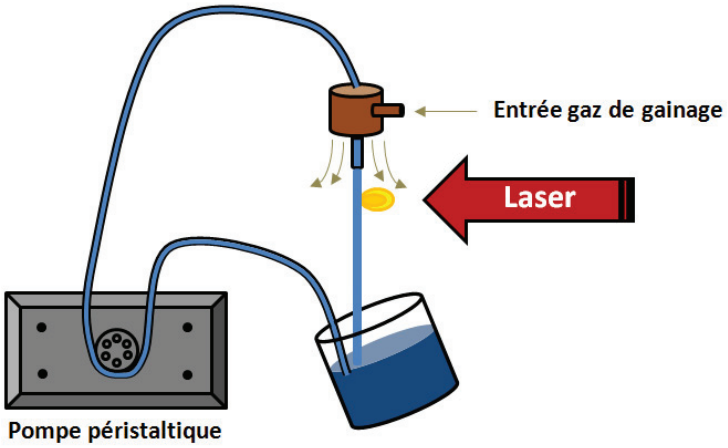

Figure 15 : Illustration d'un liquide analysé en mode jet.

Un jet liquide est alors formé et le laser peut être focalisé à la surface du jet. Le débit de la pompe doit être adapté (de 10 à 150 ml.min^{-1}) en fonction des propriétés de l'échantillon (nature, viscosité) afin d'obtenir un jet liquide continu et stable. En effet, un jet instable peut conduire à la formation du plasma à la surface du liquide ou dans le gaz environnant, dégradant ainsi la répétabilité de la mesure. Même si certains auteurs ont déjà travaillé sans gaz de gainage [58], son utilisation dans ce montage comporte plusieurs avantages. D'une part, il permet de stabiliser le jet dans le cas de fortes perturbations et de plaquer les projections liquides générées lors des tirs laser. D'autre part, en fonction de la nature du gaz de gainage employé, la sensibilité de l'analyse LIBS peut être améliorée (cf II.3.2 -). Contrairement au mode statique, il est donc possible de travailler à des fréquences laser plus élevées et la surface de liquide analysée est renouvellée de manière continue, évitant ainsi son appauvrissement en éléments. Un suivi en fonction du temps de la concentration d'un ou de plusieurs éléments dans un liquide est alors possible.

Cette configuration de jet liquide a été largement employée et décrite dans la littérature, majoritairement pour l'analyse des solutions aqueuses et des huiles [15,16,57-63]. Charfi *et al.* obtiennent des limites de détection de 1 et 2 mg/L pour le magnésium et pour le sodium dans les conditions optimisées. Yaroshchyk *et al.* ont également étudié l'effet de l'énergie et de la focalisation sur l'intensité d'émission d'une raie de calcium analysée sur un jet liquide d'une solution de chlorure de calcium [64]. Les auteurs ont démontré l'existence d'un optimum d'intensité lorsque le faisceau laser est focalisé à quelques millimètres à l'intérieur du jet pour une énergie laser donnée. Un déplacement de la position optimale d'intensité à l'intérieur du jet a été observé lorsque l'énergie laser augmente.

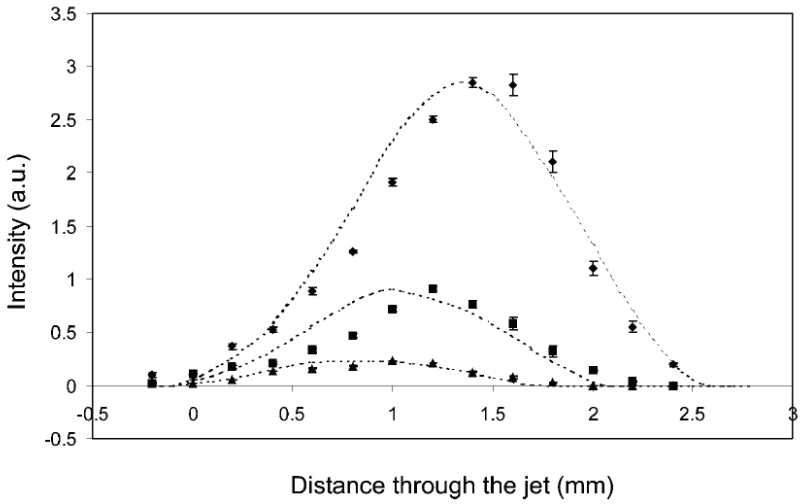

Figure 16 : Intensité d'émission de la raie Ca(II) 393 nm en fonction de la position de focalisation du faisceau laser à 100 mJ (losanges), 50 mJ (carrés) et 25 mJ (triangles) [64].

Les auteurs l'expliquent par une variation du volume de liquide ablaté lorsque le faisceau laser est défocalisé mais de puissance laser suffisante pour conduire au claquage. Un modèle du volume d'échantillon effectif à différentes position de focalisation et différentes énergies laser a été proposé et coïncide parfaitement avec les résultats expérimentaux.

Ces mêmes auteurs ont effectué une comparaison des performances analytiques telles que les limites de détection et la linéarité de la droite d'étalonnage de 16 éléments (Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Fe, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd et Ba) dans des huiles de moteur analysées en mode jet liquide et en mode statique [59]. Les études de sensibilité ont conduit à la sélection d'énergies laser élevées et deux énergies laser à 1064 nm ont été utilisées : 70 mJ pour les éléments les plus sensibles (Mg, Al, Ca, Ni, Mo, Ag et Ba) et 150 mJ pour les éléments Na, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn et Cd. Les limites de détections ont pu être déterminées grâce à l'étalonnage et les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Comparaison des limites de détection obtenues en mode statique et en mode jet liquide [59].

Eléments	λ (nm)	LDD (ppm) Mode statique	R^2	LDD (ppm) Mode jet liquide	R^2
Na	588,995	24	0,9892	8	0,9950
Mg	279,553	1,8	0,9996	0,4	0,9957
Al	309,270	35	0,9579	15	0,9985
Ca	393,367	6,2	0,9927	0,4	0,9957
Ti	334,904	18,8	0,9846	9,3	0,9931
V	310,230	43	0,9668	19	0,9885
Cr	425,434	-	-	43	0,9816
Mn	257,610	20	0,9698	6	0,9909
Fe	259,936	-	-	20	0,9954
Ni	352,454	-	-	47	0,9631
Cu	324,754	6,1	0,9976	2,4	0,9952
Zn	202,551	11,4	0,9897	11	0,9936
Mo	281,615	-	-	31	0,9898
Ag	328,068	12	0,9838	3,1	0,9704
Cd	226,502	22	0,9541	10	0,9513
Ba	455,544	6,5	0,9834	1,4	0,9960

Suivant l'élément considéré, l'amélioration de la limite de détection est différente (d'un facteur 1,04 pour Zn jusqu'à un facteur 15,5 pour Ca) mais de manière générale, les limites de détection sont plus basses et une meilleure linéarité des droites d'étalonnages est observée dans le cas du mode jet liquide. Par ailleurs, la justesse est souvent démontrée par une bonne corrélation entre les résultats obtenus par LIBS et par ICP lors de l'analyse quantitative. Fichet *et al.* ont ainsi démontré une bonne corrélation des résultats LIBS en comparaison à ceux obtenus par ICP sur les huiles moteurs et sur des matrices aqueuses analysées en mode jet liquide [65].

Le mode jet liquide présente cependant des inconvénients. L'utilisation d'un débit élevé (10 à 150 $ml.min^{-1}$) contraint à disposer d'un volume d'échantillon élevé (dizaine de millilitres). Ce mode n'est pas applicable à l'analyse de liquides de haute viscosité (difficulté de mise en circulation) ou de liquide contenant des particules de diamètre égal ou supérieur au diamètre de la buse de liquide (bouchage).

V.2.1.3 - Liquide sur substrat

Une alternative aux configurations présentées précédemment consiste à déposer seulement quelques microlitres de solution sur un substrat solide et d'effectuer les tirs laser directement sur le substrat (Figure 17).

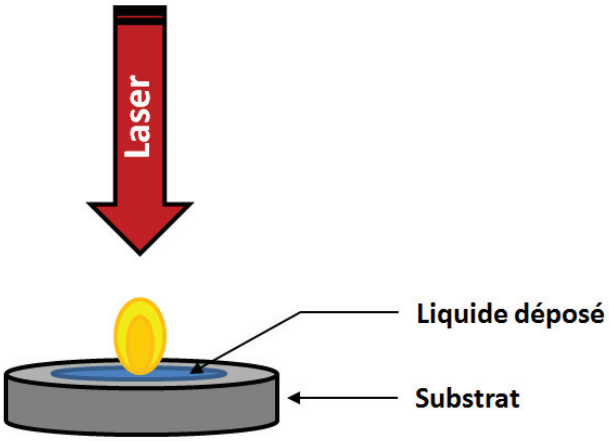

Figure 17 : Illustration d'un liquide analysé sur un substrat.

Cette configuration réduit considérablement le volume nécessaire à l'analyse (quelques microlitres) et permet d'éviter les éclaboussures ainsi que les perturbations de la surface du liquide rencontrées dans les modes statique et jet liquide. L'analyse de liquide sur substrat améliore généralement les limites de détection en raison principalement de l'interaction laser/solide plus favorable et aux propriétés du substrat solide qui peuvent accroitre la température et la densité électronique du plasma. En effet, une amélioration d'un facteur 2 de la limite de détection de nombreux éléments a été observée entre une huile analysée en jet et déposée sur papier filtre [66]. Différents types de substrat ont été employés pour l'analyse de liquide comme par exemple le bois [67], le papier filtre [66,68] ou bien encore un métal [69-72]. Cependant, cette méthode nécessite une préparation d'échantillon : dépôt puis absorption du liquide par le substrat ou obtention d'un film mince de liquide à la surface du solide. Par ailleurs, les raies d'émission des éléments présents dans le substrat peuvent interférer avec la raie de l'analyte recherché dans le liquide, rajoutant ainsi des difficultés pour l'analyse quantitative. De plus, l'élément constituant le substrat ne peut pas être analysé (aluminium, carbone, etc.).

V.2.2 - Analyses dans le volume de liquide

La focalisation du faisceau à l'intérieur d'un liquide va provoquer un échauffement du liquide, conduisant à la génération d'un plasma ainsi qu'à la formation d'une bulle de gaz [73]. La Figure 18 illustre le mode d'analyse dans le volume de liquide.

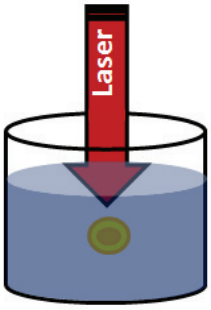

Figure 18 : Illustration de l'analyse d'un liquide dans le volume.

L'intensité d'émission d'un plasma produit dans le liquide est en général plus faible qu'en surface (interface liquide/gaz) à cause de l'absorption du faisceau laser et des émissions du plasma par le liquide, de la diffusion associée à des particules en suspension et les micros bulles ainsi qu'à des phénomènes d'écrantage liés à la haute densité du plasma [74]. Il est donc nécessaire pour utiliser ce mode d'analyse que le liquide soit transparent à la longueur d'onde du laser et aux émissions du plasma. Un autre inconvénient de ce mode d'analyse est la très courte durée de vie du plasma dans le volume de liquide, en raison de sa faible taille comparée à celle d'un plasma induit en surface de liquide et de son confinement à l'intérieur du liquide (Figure 19) [75,76].

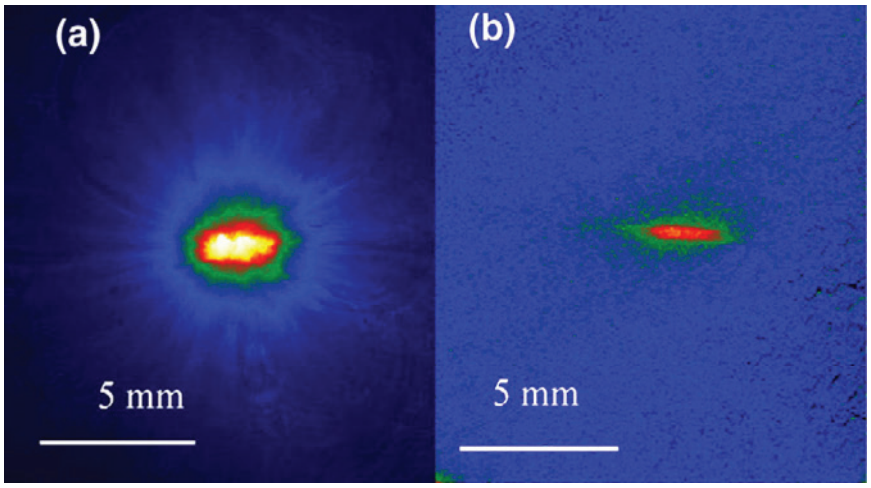

Figure 19 : Taille et luminosité d'un plasma (a) analysé en surface du liquide et (b) dans le volume de liquide [77].

Pour pallier à ce manque de sensibilité, une approche de spectrométrie LIBS à double-impulsion a été largement employée pour l'analyse de liquide dans le volume [78,79]. La première impulsion du laser produit une bulle de cavitation dans le liquide et une seconde impulsion légèrement retardée dans le temps excite le plasma à l'intérieur de la bulle afin d'obtenir une émission spectrale plus intense,

conduisant généralement à des limites de détections plus basses qu'en spectrométrie LIBS par simple impulsion [80].

VI - Application de la LIBS au contrôle en ligne

Des applications de la spectrométrie de plasma induit par laser dans le monde industriel ont déjà été réalisées et décrites dans divers domaines tels que la métallurgie [55,81-83], le nucléaire [84,85], le tri de matériaux [86,87] ou bien encore l'industrie minière [88,89]. Cependant, la spectrométrie LIBS fait face aux méthodes d'analyse compétitives avec pour l'analyse élémentaire, la technique concurrente majeure : la fluorescence X (XRF). Le Tableau 6 présente une comparaison des principales caractéristiques de la LIBS et de la fluorescence X.

Tableau 6 : Comparaison des principales caractéristiques de la LIBS et de la fluorescence X.

	XRF	**LIBS**
Préparation de l'échantillon	Oui	Non (ou quelques pré-tirs laser)
Échantillons	Solides et liquides	Solides, liquides et gaz
Analytes	$Z \geq 11$	$Z \geq 1$
Distance de la mesure	< 1 mm	< 1 mm à 7 m
Fréquence de la mesure	< 1 Hz	1 Hz à 1 KHz

La rapidité de mesure, l'analyse d'un grand nombre d'éléments de la classification périodique dans tout état de la matière (solide, liquide ou gaz) sans préparation d'échantillon rendent la spectrométrie LIBS avantageuse par rapport à la fluorescence X. Par ailleurs, des analyses par LIBS de matériaux à distance (jusqu'à quelques mètres) peuvent être effectuées, permettant ainsi des mesures analytiques dans des conditions parfois extrêmes où aucune autre technique ne peut être appliquée [90].

VI.1 - Exemple de l'analyse en ligne de minerai de charbon

L'exemple d'application industrielle présenté dans ce paragraphe est tiré d'une revue publiée par Noll *et al.* [3]. La concentration des cendres dans le charbon brut est un paramètre crucial pour l'industrie chimique. En effet, la concentration des cendres dans le charbon brut est généralement supérieure à 10 %m/m tandis que l'industrie chimique en requiert moins de 2 %m/m. Les principaux oxydes caractéristiques de la présence de cendres sont Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, MgO et CaO. Un analyseur LIBS a été développé pour détecter ces éléments d'intérêt en ligne sur un convoyeur fonctionnant à 1 m/s afin de déterminer et de suivre la concentration des cendres (Figure 20).

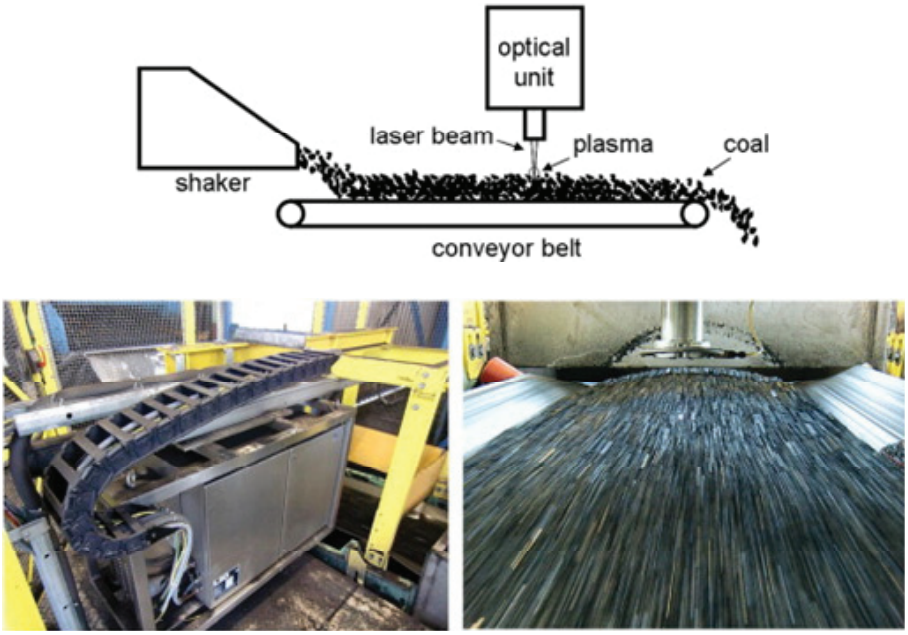

Figure 20 : Schéma et photographies de l'analyse en ligne de charbon sur un convoyeur [3].

L'analyseur est composé d'une tête d'analyse comportant un laser infrarouge pompé par diode fonctionnant à une fréquence de 10 Hz et à une énergie de 100 mJ. Pour pallier aux variations de hauteur du flux de charbon, l'analyseur LIBS est équipé d'un autofocus. La détection des éléments d'intérêt s'effectue grâce à un spectromètre de type Paschen-Runge équipé de détecteurs CCD. L'enceinte contenant l'analyseur LIBS est régulée en température et amortit les chocs et les vibrations.

Des tirs laser en continu ont été réalisés sur le charbon charrié par le convoyeur sur une période de quatre semaines. Des mesures LIBS d'une minute (points gris) et leur moyenne toutes les heures (points bleus) ont permis de déterminer la concentration des cendres en étalonnant les signaux LIBS avec les concentrations déterminées par la méthode de laboratoire (Figure 21).

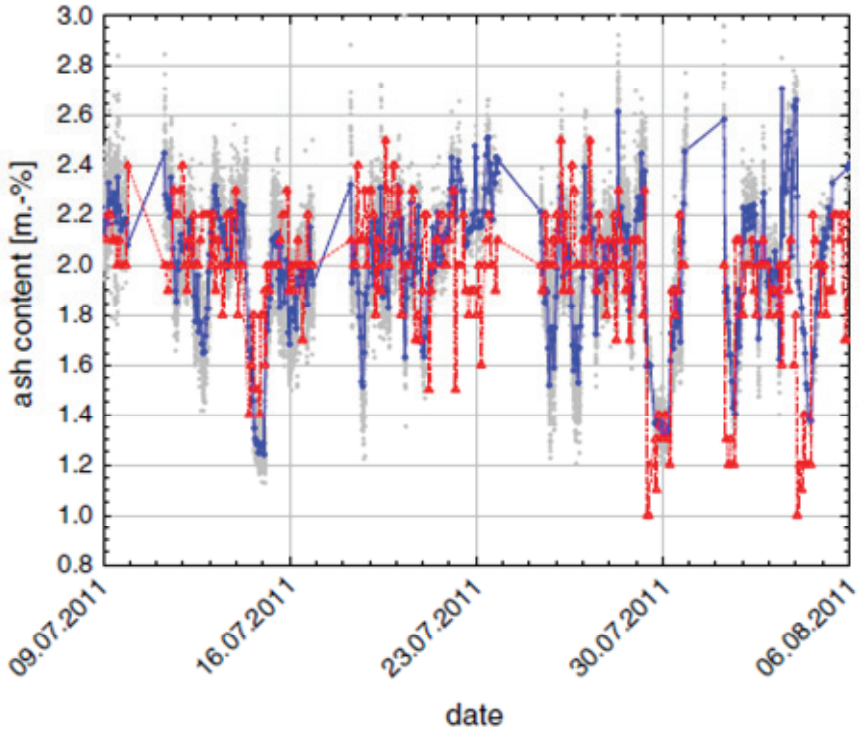

Figure 21 : Suivi en ligne de la concentration des cendres durant 4 semaines déterminée par LIBS (points gris et bleus) comparée aux résultats de routine de laboratoire (triangles rouges) [3].

La tendance de la concentration des cendres obtenues en ligne par LIBS et les résultats de routine obtenus en laboratoire sont en relativement bon accord. Toutefois, les auteurs expliquent que les écarts observés sont dus à la méthode de prélèvement qui peut être parfois peu représentative du flux réel sur le convoyeur.

VI.2 - Exemple de l'analyse in-situ d'alliages fondus

Cet exemple résume l'article publié par Gruber *et al.* [55]. Les auteurs ont développé un système complet comprenant un four à induction et un analyseur LIBS pour étudier l'analyse *in situ* d'alliages en fusion (Figure 22). L'analyseur LIBS est composé de deux sections : la tête laser comprenant les optiques de focalisation et de collection, placée à 1,5 m de la surface du bain de l'alliage en fusion et le système de détection qui est déporté à 12 m de la tête d'analyse (Section 1).

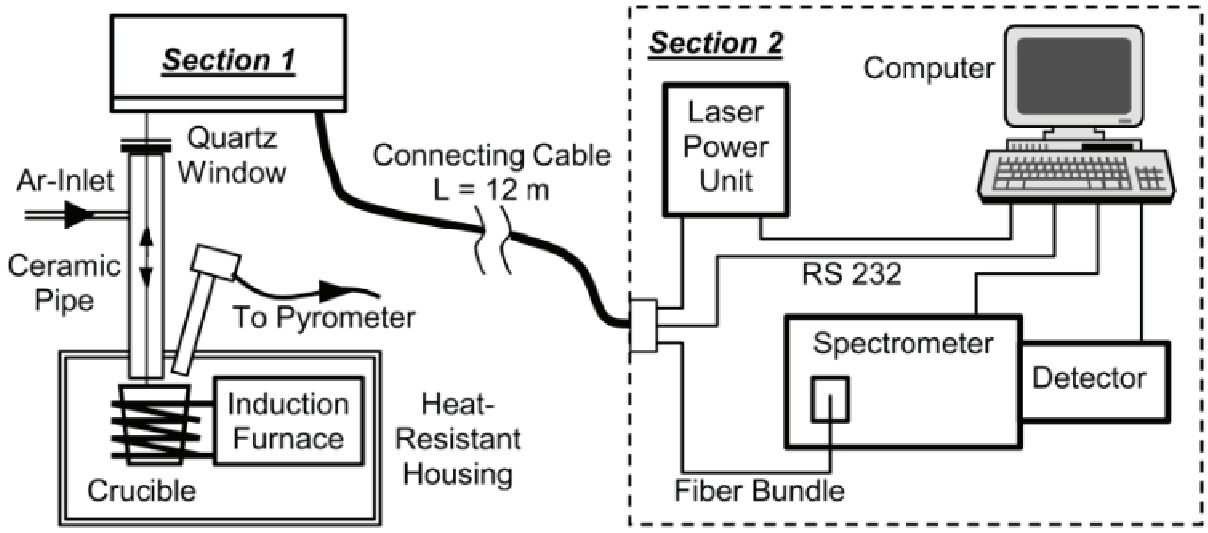

Figure 22 : Montage expérimental comprenant le système LIBS et le four à induction [55].

Le laser du système LIBS est un laser Nd:YAG infrarouge travaillant à une fréquence de 20 Hz et à une énergie de 360 mJ. Un autofocus permet d'ajuster automatiquement la focalisation du laser à la surface de l'alliage en fusion. La détection s'effectue à l'aide d'un monochromateur couplé à un détecteur CCD. Un tube en céramique balayé par un flux d'argon permet de protéger les optiques, d'assurer une atmosphère inerte à la surface du liquide et d'améliorer le signal d'émission du plasma.

Des échantillons de composition connue sont fondus dans un creuset et conservés à température constante au-delà de leur point de fusion. Les éléments Cr, Cu, Mn ou Ni ont été ajoutés dans le creuset dans des concentrations variables. Avant chaque mesure LIBS, le rayonnement émis par le bain en fusion est enregistré puis soustrait dans le but de s'affranchir des émissions du rayonnement du bain. Une procédure de normalisation avec une raie de fer proche de la raie d'intérêt a été employée. Le suivi du rapport de l'intensité de l'élément recherché sur l'intensité de la raie de fer a été effectué pour chaque élément (Figure 23).

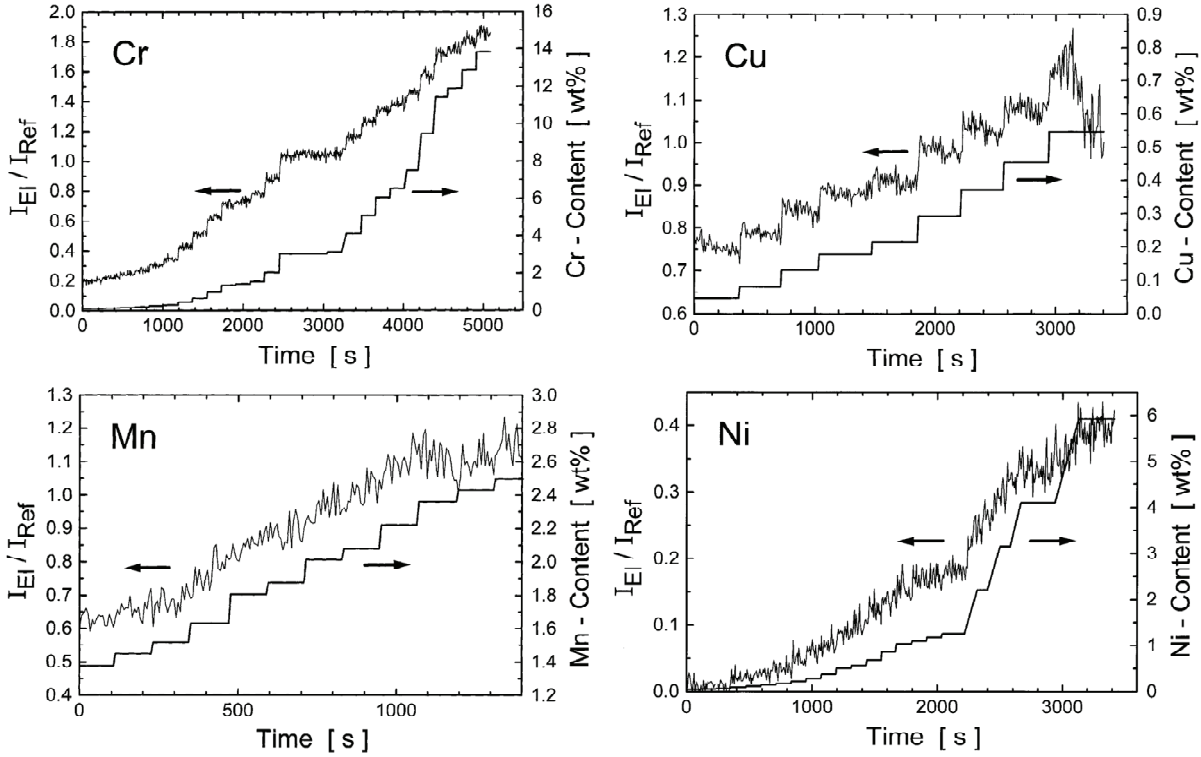

Figure 23 : Suivi du rapport $I_{Element}/I_{Réf}$ pour les éléments Cr, Cu, Mn et Ni dans des alliages en fusion [55].

L'ajout de quantités variables en éléments conduit à une variation significative et immédiate des rapports d'intensités et la tendance générale suit les concentrations théoriques calculées. Dans la plupart des cas, un seuil de saturation des rapports d'intensités pour les hautes concentrations est observé. Les auteurs ont émis l'hypothèse que cette saturation est due au phénomène d'auto-absorption.

En résumé, la spectrométrie LIBS est une technique analytique comportant un fort potentiel applicatif et en particulier pour l'analyse en ligne. L'analyse de solide a largement été étudiée ; cependant, son application à l'analyse de liquide est plus rare et se fait en réponse à des besoins particuliers. Plusieurs échantillonnages du liquide peuvent être employés : liquide statique, jet liquide, dépôt sur substrat ou bien encore analyse dans le volume. De nombreux paramètres doivent être optimisés comme l'énergie laser, le délai, la largeur de la porte de mesure ou bien encore le nombre de tirs en fonction de l'échantillon analysé et des éléments recherchés.

Chapitre 3 : Problématiques industrielles abordées

I - Valorisation du platine dans les huiles silicones

I.1 - Le Platine

Le platine est un métal de transition appartenant au groupe des platinoïdes dont les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques particulières le rendent indispensable dans de nombreux domaines industriels [91]. Les principales propriétés du Pt sont les suivantes :

- point de fusion élevé : 1768 °C ;
- résistance à l'effet alterné de chauffage et de refroidissement ;
- stabilité physique et chimique à des températures extrêmes ;
- résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température ;
- excellente activité catalytique.

À l'état métallique, le platine ne pose *a priori* aucun problème de pollution environnementale mais devient toxique sous certaines formes complexées. Depuis son utilisation de manière abondante en tant que catalyseur, le platine commence à se retrouver dans tous les compartiments de l'environnement [92,93].

I.2 - Sources, applications et évolution du coût

Le platine et les platinoïdes (palladium, rhodium, ruthénium, iridium et osmium) se retrouvent généralement dans les gisements de nickel et de cuivre où les teneurs s'évaluent à seulement quelques dizaines de grammes par tonne dans les meilleurs cas. S'il s'avère que des gisements de platinoïdes existent sur chaque continent, la répartition des quantités de platine présentes sur la planète sont loin d'être identiques. La répartition des quantités de platine produites à l'échelle mondiale en 2012 est présentée sur la Figure 24 [94].

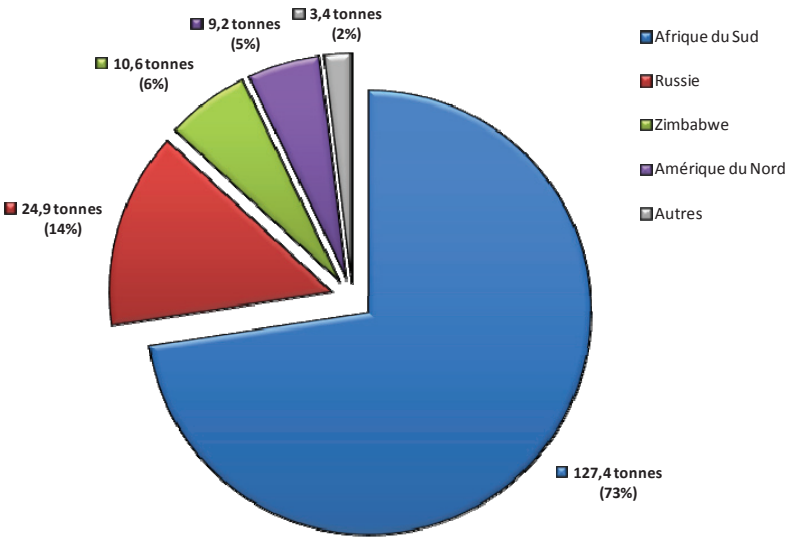

Figure 24 : Répartition de la production mondiale de platine en 2012.

L'Afrique du sud et la Russie sont les deux pays incontournables dans la production du Pt et représentent à eux seuls 87 % de la production mondiale de cet élément. Le Zimbabwe, le Canada et la Chine sont également des producteurs de platine avec toutefois des quantités plus faibles (<13 % de la production mondiale). Même si le platine a tendance à être substitué par d'autres éléments comme le palladium ou à être recyclé [95], la demande en platine est souvent supérieure à la production mondiale. En conséquence, le coût du platine n'a cessé d'augmenter lors de ces dernières années, en atteignant une valeur de 48225 $/kg en 2013 contre 16075 $/kg dans les années 2000.

Dans le cas de l'industrie chimique, le platine est fréquemment employé comme catalyseur pour :

- la synthèse de l'acide nitrique ;
- le traitement de l'eau ;
- le craquage catalytique des produits pétroliers ;
- la destruction des fumées et des odeurs des composés organique volatils rejetées par les industries ;
- la fabrication des silicones.

I.3 - Techniques analytiques pour le dosage du Pt

En raison des coûts élevés de l'élément d'intérêt et de son impact environnemental, les industriels souhaitent de plus en plus suivre le plus précisément possible les concentrations de platine dans différentes matrices, afin d'optimiser et de contrôler les procédés industriels mais également d'assurer l'élimination des traces de ces catalyseurs dans les rejets industriels.

L'analyse du platine a été largement étudiée dans la littérature, particulièrement dans le domaine de l'environnement [96], de la géologie [97] et dans le domaine de la catalyse [98]. En fonction de la nature de la matrice (solide ou liquide) et de la concentration de platine recherchée, un large panel de techniques analytiques classiques a déjà été utilisé. Les gammes de concentrations de ces différentes techniques sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Techniques analytiques et gammes de concentration associées pour la détermination du Pt.

Technique analytique	Gamme de concentration en Pt				
	Sub-ppb	ppb	ppm	0,1 %	>0,1 %
Méthodes gravimétriques et titrimétriques				■	■
Techniques électrochimiques		■	■	■	
Spectrométrie UV-Visible			■	■	■
F-AAS			■	■	■
ET-AAS	■	■			
ICP-AES		■	■	■	
ICP-MS	■	■	■		
Fluorescence X			■	■	■
Spectrométrie LIBS			■	■	■

I.3.1 - Méthodes d'absorption atomique

Des méthodes de spectrométries d'absorption atomique comme la spectrométrie d'absorption atomique de flamme (F-AAS) [99,100] ou la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (ET-AAS) [101-103] ont également été utilisées pour la détermination du platine. Dans le cas de la F-AAS, la solution est nébulisée puis introduite dans une flamme dont le combustible est un mélange air-acétylène. L'absorption du rayonnement incident d'une source radiative est alors proportionnelle à la quantité d'atomes de l'analyte présents dans la source d'atomisation (la flamme). Cependant, la F-AAS présente une gamme de détection allant de la ppm à des concentrations supérieures à 0,1 %v/v et nécessite parfois, en fonction de la solution et de la concentration de l'analyte, une étape de pré-concentration. Dans le cas de l'ET-AAS, un faible volume d'échantillon est placé dans un tube de graphite et subit des étapes de séchage, de pyrolyse et d'atomisation par chauffage progressif de la plateforme. L'absorbance est alors mesurée lors de l'étape d'atomisation. Contrairement à la F-AAS, la mesure effectuée en ET-AAS ne dure que quelques secondes et les limites de détection sont abaissées d'un à deux ordres de grandeur [101]. Les inconvénients majeurs de ces méthodes d'absorption atomique sont qu'elles ne permettent la mesure que d'un élément à la fois (analyse mono-élémentaire) ainsi que la présence d'interférences chimiques et physiques, qui peuvent être

toutefois surmontées par une correction de fond par arc au deutérium ou par la méthode de correction de Smith-Hieftje.

I.3.2 - Méthodes de plasmas à couplage inductif

Un des principaux avantages des techniques de plasmas par rapport aux techniques d'absorption atomique est la possibilité d'effectuer des analyses plus rapides. Dans le cas de la spectroscopie d'émissions optiques (ICP-AES), les émissions caractéristiques sont mesurées à l'aide d'un spectromètre et d'un détecteur optiques tandis que dans le cas de l'ICP-MS, les ions sont extraits du plasma puis transportés dans un spectromètre de masse pour l'analyse. Un autre avantage de ces méthodes de plasmas est la large gamme de détection de ces systèmes couvrant plusieurs ordres de grandeurs. L'ICP-AES [104] et l'ICP-MS [105,106] sont des techniques largement employées pour la détermination du platine dans diverses matrices. En routine, une étape de mise en solution parfois lourde et longue est nécessaire et peut conduire à des erreurs de mesure. Pour éviter ces étapes de mise en solution, le couplage de l'ablation laser avec les spectroscopies de plasma à couplage inductif (LA-ICP-AES et LA-ICP-MS) a été employé pour l'analyse de catalyseurs solides contenant du Pt. L'échantillon solide est placé dans une cellule d'ablation, un laser est focalisé à sa surface et la quantité de matière ablatée est directement transportée vers le plasma. A titre d'exemple, Alloncle *et al.* ont quantifié le platine dans des catalyseurs utilisés en pétrochimie par LA-ICP-AES et ont obtenu une limite de détection de 10 µg/g [98].

I.3.3 - Méthodes de fluorescence X

L'analyse non destructive et la possibilité d'analyse sur terrain grâce à l'automatisation des systèmes sont les avantages de la fluorescence X (XRF). L'échantillon est simplement placé dans une cellule de mesure et il est bombardé par des rayons X. Les atomes vont alors être excités et vont réémettre des photons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. La fluorescence X a déjà été utilisée pour la détermination du platine dans les minerais [107] ou dans les catalyseurs [108]. Une autre méthode, la spectrométrie de fluorescence X en réflexion totale (TXRF) est bien connue pour la détermination de trace dans divers échantillons, en particulier pour les liquides ou les poudres [109,110]. Le rayon X frappe l'échantillon avec un angle très faible (0,1°) et dans ces conditions, la majeure partie du rayonnement est réfléchi, diminuant ainsi le fond spectral. En plus de cette réduction significative du fond spectral, le signal de fluorescence est également amélioré du fait que le faisceau réfléchi contribue également à l'excitation. Pour ces raisons, les limites de détection du platine analysé par TXRF sont généralement d'un ordre de grandeur plus faible qu'en fluorescence X classique [111].

D'autres méthodes comme la spectroscopie photo-électrique (XPS), la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS), la chromatographie en phase liquide (HPLC) ou bien encore des méthodes d'analyse radiochimique par activation neutronique (RNAA) sont également employées pour la détermination du platine dans divers échantillons [112-115].

I.3.4 - Spectrométrie LIBS

Par rapport à la majorité des techniques décrites précédemment, la spectrométrie LIBS présente une sensibilité plus faible, couvrant toutefois une gamme de détection allant de la ppm à quelques dizaines de pourcents en fonction de l'élément recherché et de la matrice analysée. Il apparait donc évident que la spectrométrie de plasma induit par laser ne permet pas l'analyse de traces. Cependant, sa rapidité et l'absence de préparation d'échantillon la rendent compatible pour le suivi en ligne d'éléments de teneurs allant de la ppm à la dizaine de pourcents. L'analyse du Pt par LIBS a déjà été étudiée, principalement sur des catalyseurs utilisés dans le domaine de l'automobile [116-119].

Une méthode rapide et applicable sur site fondée sur la spectrométrie LIBS pour la détermination de la concentration de plusieurs platinoïdes (platine, palladium et rhodium) dans des catalyseurs automobiles a été rapportée dans la littérature [119]. À l'aide d'un laser émettant dans l'infrarouge (1064 nm) et d'un monochromateur couplé à un détecteur CCD, plusieurs raies du platine ont été détectées : Pt(I) 262,80, 267,46, 270,24, 270,59, 271,90 et 273,39 nm. En utilisant la moyenne des intensités des raies Pt(I) 270,24, 270,59, 271,90 et 273,39 nm, une droite d'étalonnage a été construite sur une gamme de concentration allant de 20 à 42170 mg/kg et les auteurs ont obtenu une linéarité convenable (R^2 = 0,9527) et une répétabilité des mesures de l'ordre de 3 %.

Des cartographies élémentaires de divers platinoïdes dans les catalyseurs automobiles ont été également effectuées par spectrométrie LIBS pour étudier la distribution de certains éléments dont le platine dans ces catalyseurs [116-118].

Même s'il s'avère que des auteurs ont déjà diagnostiqué des plasmas induits sur des échantillons de silice [120,121], aucun article n'a été reporté dans la littérature sur la détermination du platine dans les huiles silicones (catalyseurs pour la fabrication du silicone).

II - Problématique de la présence de Ni, V et S dans les produits pétroliers

II.1 - Le pétrole

« Pétrole » est issu des deux mots latins « *petra* » et « *oleum* » qui signifient littéralement « huile de pierre ». Sa formation est le fruit d'une transformation lente de matières organiques, souvent végétales qui s'accumulent sur le fond des océans et qui, sous l'effet de la pression des autres couches se transforment peu à peu en kérogène (substance organique naturelle), puis en pétrole [122]. Ce dernier migre alors entre les roches au milieu desquelles il a été formé puis remonte lentement jusqu'à la surface de la terre.

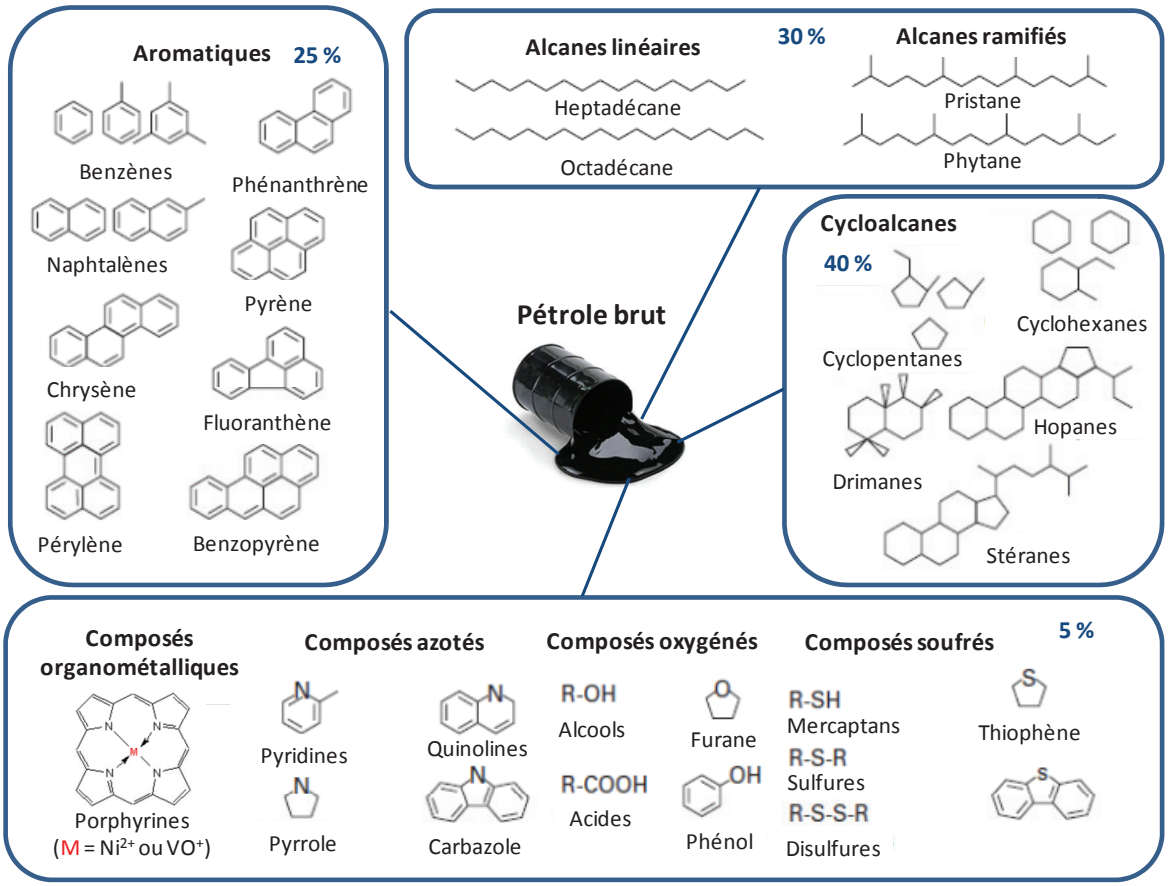

Figure 25 : Différents composés d'un pétrole brut [123].

Les pétroles bruts se présentent sous la forme de liquides plus ou moins visqueux, majoritairement composés d'hydrocarbures de volatilité et de nature chimique variées mais également de composés oxygénés, azotés, soufrés et organométalliques (Figure 25) [123]. Le Tableau 8 présente les gammes de composition élémentaire d'un pétrole brut.

Tableau 8 : Gammes de composition élémentaire d'un pétrole brut.

C (%m/m)	H (%m/m)	S (%m/m)	N (%m/m)	O (%m/m)	Métaux (%m/m)
83 à 87	10 à 14	0,05 à 6	0,1 à 2	0,05 à 1,5	0,005 à 0,015 (dont 75% de Ni et V)

La composition élémentaire des pétroles bruts est très variable et dépendante du type de matière organique présente au moment du dépôt ainsi que de la maturité, de l'histoire géologique et de l'origine du pétrole brut.

II.2 - Origine et impact de la présence de Ni, V et S dans les produits pétroliers

Les métaux sont présents dans les pétroles bruts en raison de la formation de l'huile biogénique [124]. Le nickel et le vanadium, qui sont les éléments métalliques les plus abondants dans les pétroles bruts, sont corrélés à l'origine de l'huile de roche et couramment utilisés comme des traceurs de biodégradation [125]. Le nickel et le vanadium sont également bien connus pour affecter le processus de conversion de craquage des pétroles bruts lourds et doivent être éliminés avant le procédé d'hydrodésulfuration. Ces deux métaux sont responsables de la désactivation du catalyseur, ce qui augmente la formation de coke (combustible noir et solide) au cours de la réaction catalytique. À titre d'exemple, la présence de contaminants métalliques dans le craquage catalytique fluide (FCC) est connue pour être un problème potentiellement plus grave. Bien que le soufre peut être converti en des formes gazeuses qui peuvent être facilement traitées dans une unité FCC, les contaminants non volatils tels que les éléments Ni et V ont tendance à s'accumuler dans l'unité pendant le procédé de craquage et sont finalement déposés sur le catalyseur. En conséquence, ces métaux réduisent l'efficacité de l'ensemble du processus de raffinage [126-128].

Le soufre provient principalement de la décomposition au cours du temps des débris organiques qui sont à l'origine même de la formation du pétrole brut [129]. Le soufre présent dans le pétrole brut l'est sous forme d'hydrocarbures sulfurés, de sulfure d'hydrogène dissout voire parfois même en suspension. De manière similaire au Ni et au V, le soufre est un poison pour les catalyseurs employés au cours du processus de raffinage. Certains composés soufrés peuvent également entrainer la corrosion des lignes de procédés. Il détériore également la qualité des produits finis en altérant leur coloration et en générant des odeurs désagréables. De plus, sa présence dans les produits finis conduit à une pollution environnementale en raison des SO_x générés lors de la combustion des carburants. En conséquence, les industriels de la pétrochimie font face à des réglementations de plus en plus strictes concernant les teneurs en soufre dans les produits finis [130-132].

Il est donc essentiel pour les industriels de la pétrochimie d'être en mesure de quantifier la teneur en métaux et en soufre du pétrole brut et des produits pétroliers dérivés, mais il est également important de suivre leur concentration sur l'ensemble du processus de raffinage.

II.3 - Procédés d'hydrotraitement lors du raffinage

La première étape du raffinage est la distillation atmosphérique du pétrole brut, permettant de séparer les différentes coupes pétrolières (gaz, essence, kérosène, gasoil et résidu atmosphérique). Au même titre que tous les produits pétroliers, les coupes lourdes (résidus) doivent être traitées de manière à éliminer leurs impuretés telles que le soufre et les métaux (Ni, V). Les produits lourds sont composés de plus d'un million de molécules différentes avec des chaines carbonées longues (C_{21} à C_{60}) et avec des températures d'ébullition comprises entre 350 et 600 °C. Au cours du processus de raffinage du pétrole, deux étapes appelées HDM (hydrodémétallation) et HDS (hydrodésulfuration) consistent à éliminer efficacement les métaux (Ni et V) ainsi que le soufre présents dans les produits pétroliers. L'élimination de ces éléments s'effectue majoritairement par réactions catalytiques à haute température et sous pression d'hydrogène. Le mécanisme de traitement de la charge pétrolière se décompose en plusieurs étapes : diffusion des réactifs dans les grains du catalyseur, adsorption et réaction sur la surface catalytique avec l'hydrogène, puis diffusion des produits vers l'extérieur des grains. Les catalyseurs employés en raffinage sont du type CoMo, NiMo et NiW sur des supports alumine (Al_2O_3). La Figure 26 illustre une étape d'hydrotraitement d'une charge pétrolière avec les teneurs en Ni, V et S classiquement rencontrées.

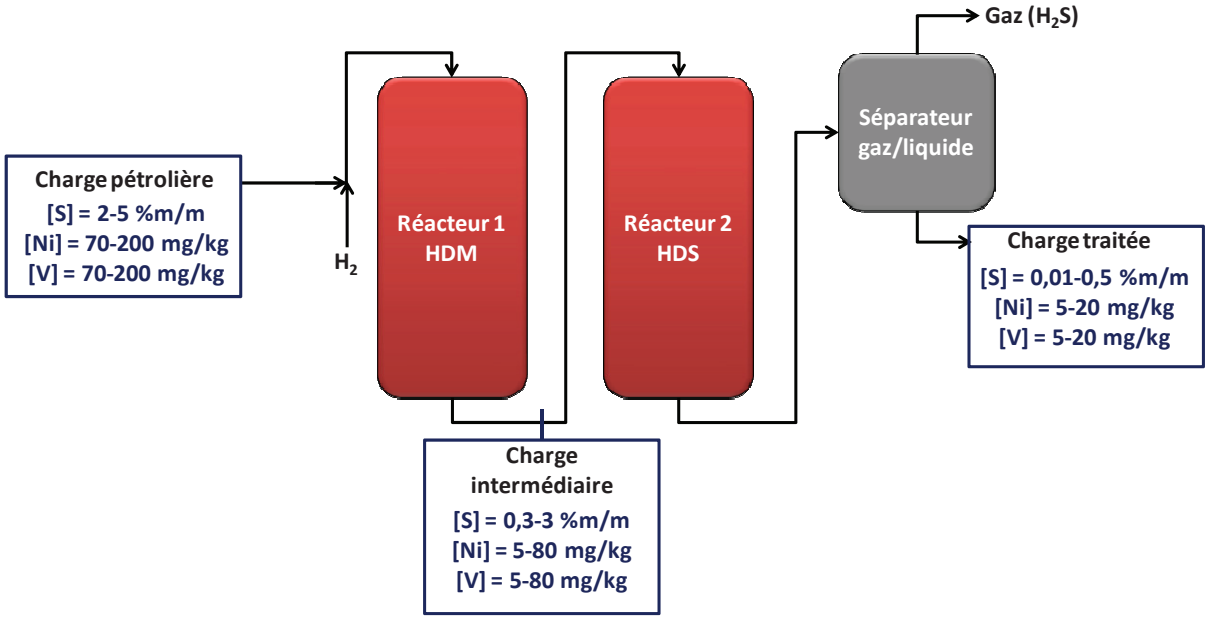

Figure 26 : Schéma de principe de l'hydrotraitement d'une charge pétrolière avec les concentrations en Ni, V et S associées.

Le premier réacteur sert à éliminer les métaux présents dans la charge car les catalyseurs employés pour l'étape suivante d'hydrodésulfuration n'en tolèrent qu'une faible quantité. Cette étape d'hydrodémétallation présente des taux de conversion compris entre 80 et 99 %m/m en fonction de la nature de la charge et des conditions du procédé. Une fois l'hydrodémétallation effectuée, l'hydrodésulfuration du liquide pétrolier a lieu dans le second réacteur. Le soufre présent sous différentes formes (mercaptan, sulfure, disulfure) est transformé en H_2S (gaz) par réaction catalytique puis un séparateur gaz/liquide permet de récupérer le liquide pétrolier désulfuré [133]. En fonction de la nature de la charge et des performances du procédé HDS, le taux de conversion du soufre se situe entre 80 et 95 %m/m.

II.4 - Méthodes pour la détermination de Ni, V dans les produits pétroliers

Une large gamme de méthodes d'analyse sont actuellement employées pour la détermination sensible et précise de métaux dans les produits pétroliers. La plupart d'entre elles sont effectuées sur des systèmes de laboratoire nécessitant des temps de préparation parfois longs. La spectrométrie d'absorption atomique, y compris les systèmes de flamme et sans flamme, ont été décrits après une étape de minéralisation [134,135]. Deux méthodes normalisées sur la base de l'absorption atomique sont maintenant établies pour la détermination des éléments Ni et V dans les pétroles bruts et dans les résidus [136,137]. Certaines procédures analytiques nécessitent une préparation d'échantillon, demandant plus de temps avec pour inconvénient la perte de la phase vapeur, en raison de la forte volatilité de certaines espèces chimiques qui causent de faibles taux de récupération. Des procédures directes impliquent un temps réduit, mais, dans certains cas, la composition de la matrice affecte la précision des mesures. Une préparation d'échantillon plus courte, c'est-à-dire une simple dilution dans le kérosène, le xylène ou le toluène est possible en utilisant des plasmas à couplage inductif avec une détection optique ou un spectromètre de masse (ICP-OES ou ICP-MS) [138] ; de plus, un bon nombre de méthodes normalisées existe sur la base de l'ICP et l'injection directe des coupes pétrolières [139,140]. Dans tous les cas, les limites de détection sont sensiblement dégradées par rapport à des solutions aqueuses et dans certains cas, les performances de stabilité du plasma sont également dégradées. L'optimisation du rapport argon/oxygène afin de réduire l'accumulation de carbone à l'interface (cônes ICP / MS) a été également décrite pour réduire la suppression du signal en ICP-MS en raison de la teneur en carbone des solutions riches en solvants [138]. La solubilisation des produits pétroliers dans l'acide, effectuée dans un four à micro-ondes, présente une bonne précision de mesure et des limites de détection basses (0,02-0,2 mg/g) lorsque l'analyse est effectuée en utilisant l'ICP-MS. Néanmoins, les produits pétroliers doivent subir une préparation d'échantillons et les digestions des échantillons nécessitent un temps de préparation long d'environ 30 minutes. Certains auteurs décrivent aussi la préparation d'émulsions et de microémulsions. Le liquide pétrolier

est alors dispersé de manière homogène et stabilisé en tant que microgouttelettes dans la phase aqueuse, ce qui réduit la viscosité de l'échantillon et la charge organique du système. L'analyse est ensuite effectuée en utilisant l'ICP (-OES ou -MS) [141-143]. Plus récemment, l'ablation laser couplée à l'ICP-MS a été utilisée pour la détermination rapide d'éléments à l'état de traces dans les huiles lubrifiantes [144] ou des produits pétroliers incluant le pétrole brut [145]. L'échantillon est placé dans un capuchon d'Eppendorf puis placé dans une cellule d'ablation adaptée. Des limites de détection faibles de 0,005 et 0,008 mg/g ont été obtenues pour V et Ni respectivement. L'ablation laser est sensible et nécessite une préparation d'échantillon modérée mais l'un des inconvénients majeur est le manque de précision de la mesure en l'absence d'étalons. Pour surmonter ce problème, une dilution isotopique a été proposée et décrite par Heilmann *et al.* consistant en un simple mélange de l'échantillon à analyser avec une solution enrichie et une analyse plus poussée par LA-ICP-IDMS [146]. Une bonne précision de mesure a été démontrée pour la détermination du nickel et du vanadium dans un fuel certifié (BCR 164c). La fluorescence X dispersive en longueur d'onde (WD-XRF) a été également largement utilisée et normalisée pour la détermination des métaux et du soufre dans les produits pétroliers [147,148]. Sa sensibilité pour la mesure des métaux et du soufre est adaptée et la mesure est réalisée directement sur l'échantillon pétrolier après son dépôt dans la cellule de mesure. Ceci évite toute dilution, combustion ou digestion de l'échantillon et évite les problèmes associés à la nébulisation. Les analyses sont possibles avec un minimum d'intervention par les opérateurs, ce qui facilite l'utilisation de l'instrument XRF sur une installation pilote de l'usine [149]. La fluorescence X en réflexion totale (TXRF) pour la détermination de S, V, Fe et Ni dans les pétroles bruts a été employée et conduit à des limites de détection faibles allant de 20 pg/g de S, 0,6 pg/g de V à 0,1 pg/g pour le fer et 0,4 pg/g pour le nickel [150].

Quoi qu'il en soit, dans la majorité de ces méthodes, le produit pétrolier doit être prélevé sur le procédé puis transporté au laboratoire, ce qui correspond à des temps de réponse longs [150], en désaccord avec le suivi en ligne du nickel et du vanadium. À notre connaissance, aucune méthode d'analyse en ligne n'est, à l'heure actuelle, réellement proposée pour le suivi des éléments Ni et V dans les coupes lourdes.

II.5 - Méthodes pour la détermination du S dans les produits pétroliers

À l'échelle du laboratoire, de nombreuses techniques analytiques normalisées sont actuellement employées pour l'analyse de routine du soufre dans le pétrole brut et dans les produits pétroliers dérivés. En effet, la fluorescence UV (UVF) [151,152], la fluorescence X dispersive en longueur d'onde (WD-XRF) [153-158], la fluorescence X dispersive en énergie (ED-XRF), l'ICP-OES [159] ou bien encore la spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) sont fréquemment utilisées dans les

laboratoires. Tout comme la détermination du nickel et du vanadium dans les produits pétroliers, l'analyse par ICP-OES nécessite une préparation d'échantillon parfois longue mais conduit à des limites de détection basses [143,160,161]. Dans le cas de la fluorescence UV, l'échantillon pétrolier subit une étape de combustion sous oxygène transformant ainsi le soufre en SO_2 et la fluorescence UV de ces molécules est alors détectée avec des limites de détection basses (10 ppb) et après un temps d'analyse de quelques dizaines de minutes. La fluorescence X dispersive en énergie [162] et dispersive en longueur d'onde ont été également largement utilisées pour la détermination du soufre où une simple introduction de l'échantillon dans la cellule de mesure est nécessaire. La fluorescence X en réflexion totale (TXRF) pour la détermination de S, V, Fe et Ni dans les pétroles bruts a été employée et conduit à une limite de détection faible : 20 pg/g de soufre [150]. Toutefois des interférences avec d'autres éléments présents dans la matrice pétrolière et des effets de matrices sont souvent rencontrés en fluorescence X [163,164]. Une autre méthode fondée sur la spectrométrie infrarouge couplée à des modèles statistiques a été proposée par Muller *et al.* [165]. Outre ces méthodes de spectroscopies, à la suite d'une étape de combustion de l'échantillon, la chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par photométrie de flamme (FDP) a également été utilisée pour la quantification du soufre dans les produits pétroliers.

Sur la base de ces techniques de laboratoire, plusieurs instruments en ligne ont déjà été développés et existent sur le marché : des analyseurs de fluorescence UV (C6000S, Antek et Houston Atlas Sola, Thermo), des analyseurs de fluorescence X dispersive en énergie (C-100 LSTX, Meteorex et 682 LS, Spectro), un analyseur de fluorescence X dispersive en longueur d'onde (Sindie analyzer, X-Ray Optical System) et des chromatographes en phase gazeuse (Vista II model 2007, ABB Automation et Maxum edition II Total sulfur analyzer, Siemens). La mise en œuvre de ces méthodes d'analyse en ligne pour les produits pétroliers légers de faible viscosité (gasoil, essence, etc.) est relativement simple et la sensibilité, la répétabilité et la robustesse de ces analyseurs sont généralement adaptées aux problématiques. Cependant, plusieurs difficultés sont rencontrées dans le cas des produits lourds principalement lors de l'échantillonnage et de l'évacuation de l'échantillon. Par exemple, lors de l'injection et de l'étape de combustion de l'échantillon d'une analyse par fluorescence UV, des dépôts ont lieu dans le système d'introduction de l'échantillon et dans le tube de combustion en raison de la combustion incomplète du produit lourd. En conséquence, l'UVF souffre d'un manque de robustesse et ne peut pas être mise en œuvre pour l'analyse en ligne de produits pétroliers lourds. Ces problèmes de dépôts et de bouchage des systèmes sont également rencontrés dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse. Pour la fluorescence X (ED- et WD-XRF), la difficulté réside dans le remplissage et dans la vidange des produits lourds dans et hors de la cellule d'analyse à cause de leur viscosité élevée. En conséquence, les exploitants des procédés font face à l'absence de

techniques analytiques appropriées à l'analyse du soufre dans les produits pétroliers lourds, effectuée directement au cœur du procédé.

II.6 - Spectrométrie LIBS

Par rapport à l'ensemble des techniques analytiques actuellement employées pour la détermination du nickel, du vanadium et du soufre, le principal inconvénient de la spectrométrie LIBS est sa plus faible sensibilité. Toutefois, sa rapidité et son absence de préparation d'échantillon la rendent applicable à l'analyse en ligne pour le suivi de ces éléments.

II.6.1 - LIBS pour la détection et la quantification des métaux

La spectrométrie de plasma induit par laser a déjà été utilisée pour la détermination de divers métaux dans les solides [166,167], dans les liquides [59,57] mais également dans les produits pétroliers [168-172]. Le Tableau 9 résume les différentes configurations LIBS et les performances analytiques associées pour la détermination des métaux dans les produits pétroliers des travaux décrits dans la littérature.

Tableau 9 : Configurations LIBS et performances analytiques associées pour la détermination des métaux dans les produits pétroliers par spectrométrie LIBS.

Echantillons	Laser	Collection	Spectromètre	Éléments	λ raie d'émission (nm)	LDD (mg/kg)	Référence
Résidu atmosphérique	1064 nm, 10 Hz, 25-40 mJ	Bundle de fibres en position latérale (90°)	4 Oceanoptics Gamme 200-620 nm Détecteur CCD	Ca	422,6	14	[168]
				Fe	576,9	9	
				Mg	518,3	6	
				Cu	521,8	3,5	
				Zn	492,4	5	
				Na	589,5	10	
				Ni	**480,6**	**11**	
				Mo	553,5	2	
Résidu atmosphérique	1064 nm, 10 Hz, 8 ns, 25-40 mJ	Bundle de fibres en position angulaire (45°)	4 Oceanoptics Gamme 200-650 nm Détecteur CCD	Ca	393,96	14	[169]
				Fe	404,58	12	
				Mg	518,36	6	
				Cu	230,3	3,5	
				Zn	492,4	5	
				Na	589,5	10	
				Ni	**480,66**	**11**	
				Mo	553,56	2	
Asphaltènes	1064 nm, 10 Hz, 8 ns, 80-120 mJ	Bundle de fibres en position latérale (90°)	4 Oceanoptics Gamme 200-620 nm Détecteur CCD	Ca	422,6	9	[170]
				Ni	**341,5**	**10**	
				Cd	467,9	7	
				Ti	498,2	7	
				Co	412,1	3	
				Cu	324,3	4	
				Fe	358,6	5	
				Mn	293,9	5	
				Mo	553,3	2	
				P	253,6	4	
				Pb	405,7	4	
				Si	569,6	8	
				V	**292,4**	**8**	
Pétrole brut Fioul lourd	532 nm, 10 Hz, 5 ns, 2x250 mJ (DP-LIBS),	Fibre optique en position angulaire	Mechelle (Andor) Gamme 200-900 nm Détecteur ICCD	Fe	273,95	Non renseignées	[171]
				Mg	285,21		
				V	**Massif de raies (I) entre 409 et 413 nm**		
Résidu sous vide	532 nm, 10 ns, 70 mJ	Lentille + fibre en position angulaire	Shamrock Détecteur ICCD	**Ni**	**300,248, 301,200 et 305,081 (raies atomiques)**	Non renseignées	[172]
				V	**309,310, 310,229 et 311,070 (raies ioniques)**		

En employant la raie d'émission Ni(I) 480,66 nm, Gondal *et al.* ont estimé une limite de détection de 11 mg/kg de nickel dans un résidu atmosphérique pétrolier à partir de l'équation : LDD=2σ/s [168,169]. L'analyse LIBS a été effectuée sur une pastille solide (20 mm x 10 mm) en mouvement afin de renouveler la surface analysée. Le liquide pétrolier a subi une longue étape de préparation d'échantillon : distillation à 550 °C, récupération du résidu puis chauffage à 150 °C, coulage du résidu chauffé dans un creuset puis pastillage. Ces mêmes auteurs ont également déterminé la teneur de plusieurs métaux dans quatre pastilles d'asphaltènes différents (Arab light, Arab Medium, Arab Heavy et Arab berri) [170]. En utilisant la raie Ni(I) 341,5 nm et à partir de l'équation LDD=2σ/s, une limite de détection de 10 mg/kg en nickel dans les asphaltènes a été obtenue. Une très longue préparation d'échantillon (environ 30 h) a été appliquée aux asphaltènes : solubilisation de l'asphaltène dans l'heptane à haute température, refroidissement, filtration de la solution, évaporation de l'heptane, lavage puis séchage des asphaltènes qui sont au final pastillés. Sur l'ensemble de ces travaux, Gondal *et al.* ont comparé les résultats obtenus par spectrométrie LIBS avec les résultats obtenus par ICP-OES et ont montré une bonne corrélation entre les deux méthodes d'analyses. À la suite du naufrage du Prestige, Fortes *et al.* ont effectué des mesures de terrain sur la côte de Galice et des mesures en laboratoire ont été réalisées pour caractériser les fuels prélevés en différents lieux [171]. Les mesures de terrain n'ont pas permis la détection des métaux. En revanche, les mesures en laboratoire dans une configuration de spectrométrie LIBS à double impulsion sous une atmosphère d'hélium ont conduit à la détection des raies V(I) 409,98, 410,51, 410,98, 411,18, 411,51, 412,35, 412,80, 413,20 et 413,45 nm. Un modèle de prédiction fondé sur l'utilisation de la spectrométrie LIBS et des réseaux de neurones artificiels (LIBS-ANNs) pour la détermination de la teneur en Ni et V dans des résidus sous vide de pétrole brut, a été proposé par Tarazona *et al.* [172]. L'analyse LIBS a été effectuée sous atmosphère d'argon et les raies Ni(I) 300,248, 301,200 et 305,081 nm ainsi que les raies V(II) 309,310, 310,229 et 311,070 nm ont été détectées et utilisées pour le modèle statistique. Les résultats ont montré que la LIBS-ANNs peut être utilisée pour la quantification des éléments Ni et V et des erreurs moyennes de prédiction du modèle de 7 et 5 % ont été respectivement obtenue pour le nickel et le vanadium en comparaison avec les concentrations déterminées par ICP-OES.

La transformation du liquide pétrolier en pastille solide, l'utilisation de la spectrométrie LIBS à double impulsion ou l'utilisation d'un modèle de prédiction proposé par les différents auteurs ne sont pas des configurations envisageables pour l'analyse en ligne du nickel et du vanadium dans des liquides pétroliers. À l'heure actuelle, aucun auteur n'a décrit dans la littérature une analyse directe par spectrométrie de plasma induit par laser du vanadium et du nickel dans un liquide pétrolier en mouvement.

II.6.2 - LIBS pour la détection et la quantification du soufre

La spectrométrie LIBS a déjà été utilisée pour l'analyse du soufre dans les domaines de l'environnement [173,174], du bâtiment [175-178] ou bien encore dans l'aérospatiale (exploration de la planète Mars) [25,179]. Comme la plupart des spectrométries d'émissions optiques, la détection du soufre est un réel challenge en raison des énergies élevées des niveaux électroniques de l'élément et des régions spectrales dans lesquelles il émet (Tableau 10).

Tableau 10 : Liste des raies d'émission atomiques et ioniques du soufre du VUV au NIR [180].

	Espèce	λ émission (nm)	Configuration électronique	E_i - E_k (cm^{-1})	Intensité relative (u.a.)
VUV	S(I)	180,73	$3s^23p^4$ - $3s^23p^3(^4S°)4s$	0,000 - 55330,811	20000
	S(I)	182,03	$3s^23p^4$ - $3s^23p^3(^4S°)4s$	396,055 - 55330,811	17500
	S(I)	182,60	$3s^23p^4$ - $3s^23p^3(^4S°)4s$	573,640 - 55 330,811	15000
Visible	S(II)	414,23	$3s^23p^2(^3P)4p$ - $3s^23p^2(^3P)4d$	127 825,08 - 151 959,69	21
	S(II)	414,51	$3s^23p^2(^3P)4p$ - $3s^23p^2(^3P)4d$	127 976,34 - 152 094,64	22
	S(I)	415,26	$3s^23p^3(^4S°)4s$ - $3s^23p^3(^2D°)4p$	55 330,811 - 79 405,30	50
	S(II)	416,27	$3s^23p^2(^3P)4p$ - $3s^23p^2(^3P)4d$	128 599,16 - 152 615,46	24
	S(I)	469,41	$3s^23p^3(^4S°)4s$ - $3s^23p^3(^4S°)5p$	52 623,640 - 73 920,961	10
	S(II)	481,55	$3s^23p^2(^3P)4s$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	110 268,60 - 131 028,85	22
	S(II)	492,41	$3s^23p^2(^3P)4s$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	109 831,59 - 130 134,16	18
	S(II)	499,35	$3s^23p^2(^3P)4p$ - $3s^3p^4$	125 485,29 - 145 505,74	17
	S(II)	542,86	$3s^23p^2(^3P)4s$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	109 560,69 - 127 976,34	23
	S(II)	543,28	$3s^23p^2(^3P)4s$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	109 831,59 - 128 233,20	25
	S(II)	545,38	$3s^23p^2(^3P)4s$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	110 268,60 - 128 599,16	27
	S(II)	547,36	$3s^23p^2(^3P)4s$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	109 560,69 - 127 825,08	23
	S(II)	550,97	$3s^23p^2(^3P)4s$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	109 831,59 - 127 976,34	23
	S(II)	556,49	$3s^23p^2(^3P)4s$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	110 268,60 - 128 233,20	21
	S(II)	560,61	$3s^23p^2(^3P)3d$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	110 766,56 - 128 599,16	23
	S(II)	564,00	$3s^23p^2(^3P)3d$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	110 508,71 - 128 233,20	21
	S(II)	564,70	$3s^23p^2(^3P)4s$ - $3s^23p^2(^3P)4p$	112 937,57 - 130 641,11	21
	S(I)	674,88	$3s^23p^3(^4S°)4p$ - $3s^23p^3(^4S°)5d$	63 457,142 - 78 270,52	8
	S(I)	675,72	$3s^23p^3(^4S°)4p$ - $3s^23p^3(^4S°)5d$	63 475,051 - 78 270,10	10
NIR	S(I)	868,05	$3s^23p^3(^4S°)4p$ - $3s^23p^3(^4S°)4d$	63 457,142 - 74 974,10	8
	S(I)	869,47	$3s^23p^3(^4S°)4p$ - $3s^23p^3(^4S°)4d$	63 475,051 - 74 973,14	10
	S(I)	921,29	$3s^23p^3(^4S°)4s$ - $3s^23p^3(^4S°)4p$	52 623,640 - 63 475,051	1500
	S(I)	922,81	$3s^23p^3(^4S°)4s$ - $3s^23p^3(^4S°)4p$	52 623,640 - 63 457,142	1050
	S(I)	923,75	$3s^23p^3(^4S°)4s$ - $3s^23p^3(^4S°)4p$	52 623,640 - 63 446,065	810

Les raies d'émission les plus sensibles du soufre se trouvent dans le domaine du VUV. Dans la majorité des techniques de spectroscopies d'émission de laboratoire, ces raies sont employées pour détecter le soufre. Une basse énergie est nécessaire dans le plasma et le risque d'interférences avec des raies d'émission d'autres éléments est plus faible dans cette région. Cependant, la raie la plus sensible est une raie de résonance comportant une forte probabilité d'être auto-absorbée et les conditions expérimentales nécessaires pour la détection du soufre dans le VUV sont lourdes. En effet, l'ensemble du trajet optique, de l'échantillon jusqu'au détecteur doit être dépourvu d'oxygène car il absorbe la lumière émise à des longueurs d'onde inférieures à 190 nm [181]. Dans des conditions de laboratoire, le spectromètre est soit purgé avec de l'azote, soit sous pression réduite et l'échantillon peut également être balayé par un flux de gaz exempt d'oxygène (N_2, Ar ou bien encore He). Par ailleurs, une optique de collection adaptée est nécessaire (MgF_2) afin d'éviter l'absorption des émissions par la silice [182]. À titre d'exemple, un plasma induit sur un échantillon de charbon sous air ambiant avec un laser infrarouge, un système optique constitué en LiF et un spectromètre rempli d'azote a permis la mesure d'une concentration inférieure à 1 % de soufre [173].

Dans le domaine du visible, de nombreuses raies ioniques et atomiques émettent avec des intensités très faibles. Ces raies sont très peu retrouvées dans la littérature et peu observées dans des travaux de spectrométrie LIBS. Toutefois, elles ont été observées dans des conditions particulières [1]. En effet, sous une atmosphère de 9,3 mbar de CO_2 (atmosphère de la planète Mars), des raies ioniques S(II) 542,86 et S(II) 543,28 nm ainsi que des raies atomiques S(I) 544,12 nm, S(I) 544,44 nm et S(I) 544,98 nm ont été détectées et reportées avec l'instrument ChemCam [1].

Des raies atomiques du soufre émettent également dans le proche infrarouge (NIR) avec des intensités 10 fois plus faibles que celles des raies dans le VUV. Contrairement à la détection des raies UV, la détection du soufre dans le proche infrarouge ne nécessite pas de purge du trajet optique de la collection à la détection. En exemple, Gaft *et al.* ont détecté le triplet du soufre (921,3, 922,8 et 923,8 nm) dans les conditions ambiantes [173]. Toutefois, la limite de détection obtenue à partir de ces raies est 10 fois plus élevée que celle obtenue avec les raies en VUV sur la même matrice de charbon. Afin d'améliorer la sensibilité de détection du soufre dans le proche infrarouge, certains auteurs ont comparé et employé des détecteurs sensibles dans cette région [177,183-185]. Bien que moins intense, une autre raie S(I) 869,5 nm émettant dans l'infrarouge a été détectée dans un échantillon solide (mélange de soufre pur et de $Ca(NO_3)_2$) grâce à un détecteur sensible dans l'infrarouge [183]. Weritz *et al.* ont également comparé différentes atmosphères (air, argon et hélium) pour améliorer la détection du soufre dans l'infrarouge sur des ciments [175]. Le signal de soufre a été clairement amélioré sous hélium (Figure 27) comparé à une analyse sous air ou sous argon (interférence d'une raie atomique d'argon avec le triplet du soufre).

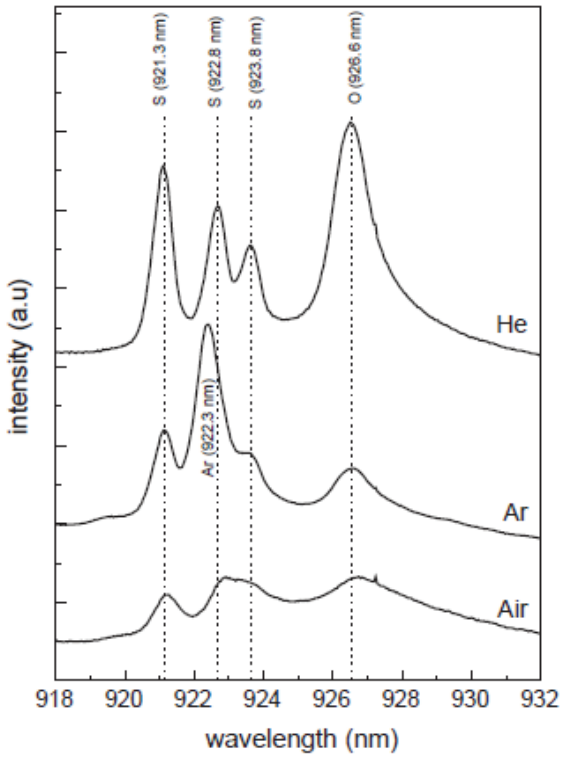

Figure 27 : Spectres LIBS du soufre sous He, Ar et sous air sur un ciment [175].

Les auteurs l'expliquent par plusieurs phénomènes : l'hélium diminue la densité électronique du plasma, améliorant ainsi le rapport signal sur bruit et l'hélium évite également la recombinaison d'atomes de soufre avec l'oxygène.

Les conditions de plasma sont également très importantes pour la détection et la détermination du soufre en raison des niveaux d'énergies élevées de l'ensemble des raies d'émissions de l'élément (énergies supérieures à 8 eV) [180]. Des expériences en spectrométrie LIBS à simple et à double impulsion(s) ont été rapportées dans la littérature [173,183]. Sur des mélanges de charbon et de soufre pur solides analysés par LIBS, Gaft *et al.* ont obtenu une limite de détection (2σ) de 20 %m/m en soufre avec un laser émettant à 1064 nm, de 10 %m/m avec un laser émettant à 355 nm et encore plus basse avec un laser Excimer KrF (248 nm). La configuration à double impulsion améliore les limites de détection d'un facteur 2 à 2,5 dans le charbon.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'analyse en ligne, la spectrométrie LIBS et les problématiques industrielles abordées ont été décrites.

Tout d'abord, nous avons vu que l'analyse en ligne représente un enjeu majeur pour les industries chimiques et annexes pour le contrôle et le suivi des unités industrielles afin de garantir la qualité des produits, d'optimiser la production, de minimiser les risques envers l'environnement et d'assurer la sécurité des exploitants et des riverains. Cependant, à l'heure actuelle, les industriels font face à l'absence de technologie capable de répondre à un spectre large d'applications notamment dans l'analyse en ligne élémentaire des liquides.

La description de la spectrométrie LIBS a montré que sa rapidité, l'absence de préparation d'échantillon et sa capacité d'analyse à distance, la rendent compatible avec l'analyse en ligne. Les mécanismes de formation du plasma ont été présentés et l'influence de nombreux paramètres, tels que les propriétés du matériau ainsi que les paramètres laser sur les propriétés du plasma et sur le signal LIBS, a été mise en évidence. S'il s'avère que la spectrométrie LIBS a été largement étudiée pour l'analyse de solides, l'analyse de liquides est plus rare et se fait en réponse à des besoins particuliers. Plusieurs modes d'analyse pour les liquides reportés dans la littérature ont été décrits : mode statique, jet liquide, dépôt de liquide sur substrat ou bien encore analyse dans le volume du liquide.

Enfin, notre étude bibliographique s'est focalisée sur les deux problématiques industrielles que sont la valorisation du platine dans des huiles silicones et la détermination du nickel, du vanadium et du soufre dans les produits pétroliers. Nous avons vu qu'il existait un large panel de méthodes analytiques pour la détermination de ces éléments. Ces méthodes sensibles sont majoritairement employées en laboratoire et impliquent le prélèvement et le transport de l'échantillon avec parfois des préparations d'échantillons longues qui ne répondent pas aux attentes de l'exploitant. La spectrométrie LIBS est généralement moins sensible que ces méthodes de laboratoire mais elle permet la détection et la quantification d'éléments comportant des teneurs accessibles (de la ppm à quelques pourcents) de manière rapide, réalisées directement sur le procédé. Dans le cas du platine, aucun article n'a été rapporté sur sa détection et sa quantification dans des huiles silicones. En revanche, la spectrométrie LIBS sur les produits pétroliers a déjà été employée en laboratoire pour la quantification des métaux (Ni et V) impliquant toutefois des transformations des liquides pétroliers en solides. Cependant, à notre connaissance, aucune méthode LIBS n'a été développée pour l'analyse en ligne du soufre, du nickel et du vanadium réalisée directement sur les liquides pétroliers.

Partie II : Matériel et méthodes

Dans cette partie, nous allons décrire les outils analytiques et méthodologiques employés durant ce travail de thèse. Plusieurs montages ont été utilisés, les différentes parties de ces systèmes de laboratoire seront décrites séparément. La méthodologie de traitement des données LIBS et les paramètres de fonctionnement ainsi que les critères analytiques associés seront également définis.

I - Instrumentation LIBS

Un appareil LIBS de laboratoire (MobiLIBS III, IVEA [186]) a été employé durant ce travail. La tête d'analyse comporte le laser, l'optique de mise en forme du faisceau laser ainsi que le système de focalisation et de collection. À l'intérieur du rack thermalisé se trouve le spectromètre, le détecteur ainsi que l'alimentation et le système de refroidissement du laser. Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la Figure 28.

I.1 - Laser

Le laser (Brio, Quantel) est un laser à solide de type Nd:YAG. Un laser est essentiellement constitué d'un milieu actif, où le rayonnement laser est généré par décroissance de l'énergie d'une espèce excitée et amplifiée par un processus appelé « amplification de rayonnement lumineux par émission stimulée » à l'origine de l'acronyme LASER. Dans le cas du laser à solide Nd:YAG, le barreau cylindrique est constitué de grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd:$Y_3Al_5O_{12}$), il est pompé optiquement au moyen d'une lampe flash et émet à sa longueur d'onde fondamentale de 1064 nm. À l'aide de cristaux, il est possible de doubler, tripler, quadrupler voire quintupler la fréquence de l'onde émise par le laser, soit des longueurs d'ondes passant du visible à l'UV. Notre laser a été employé à 266 nm et 532 nm uniquement. L'énergie laser disponible est alors moins élevée qu'à la longueur d'onde fondamentale.

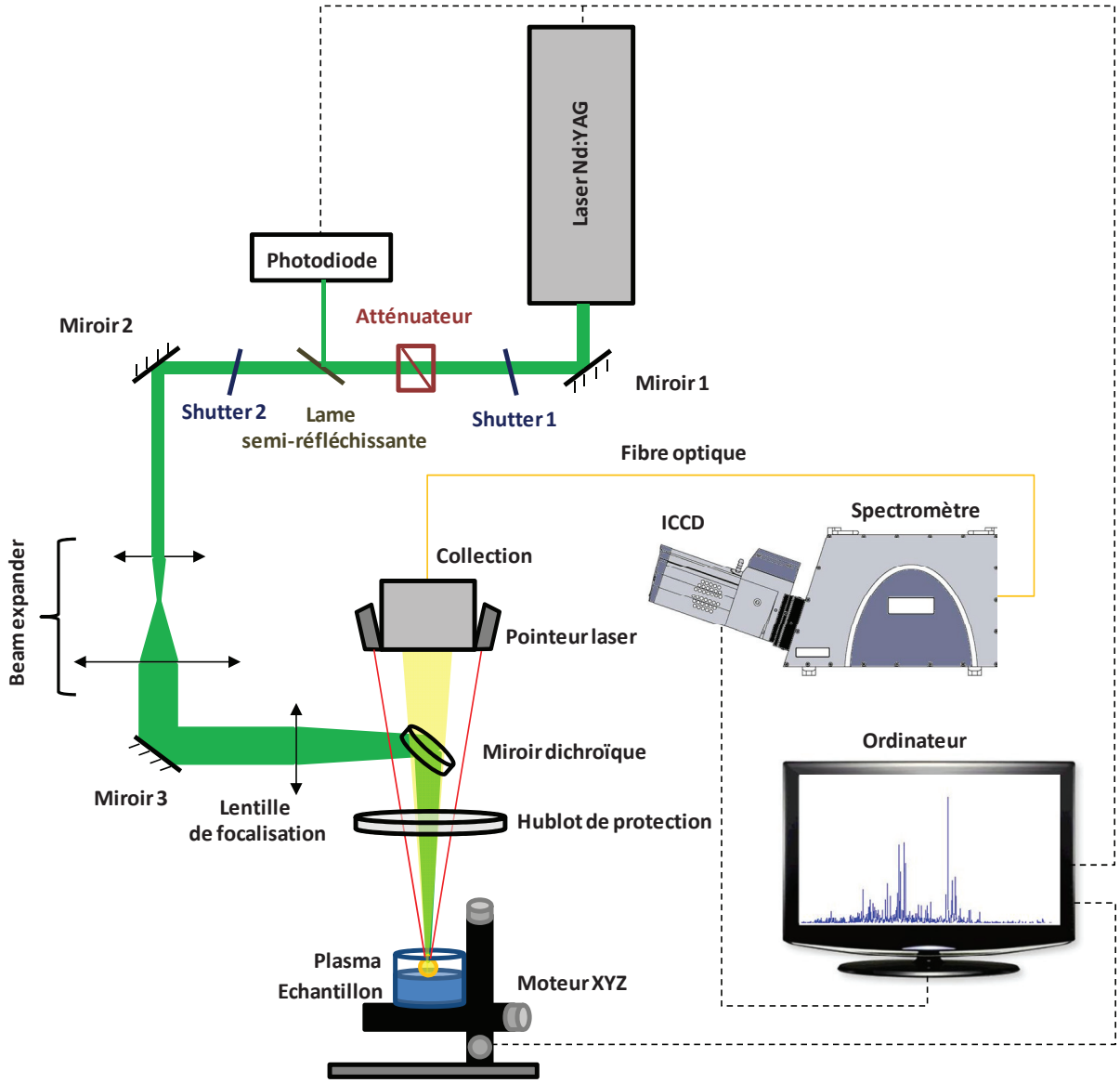

Figure 28 : Schéma du dispositif expérimental de l'appareil LIBS commercial de laboratoire.

La technique LIBS nécessitant l'application d'une impulsion laser à la surface de l'échantillon, le laser fonctionne en mode pulsé appelé « Q-Switch ». Dans cette configuration, un permuteur optique est placé dans la cavité laser, attendant une inversion de population maximale des ions néodyme avant de générer le tir laser. Le mode pulsé comporte donc l'avantage de produire des impulsions laser reproductibles de puissance crête élevée avec une durée d'impulsion courte (quelques nanosecondes). Les caractéristiques du laser utilisé sont résumées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques du laser (Brio, Quantel)

Caractéristiques du laser		
Type	Nd:YAG	
Mode	Q-Switch	
Durée d'impulsion (ns)	5	
Fréquence (Hz)	20	
Longueur d'onde (nm)	266	532
Énergie laser maximale (mJ)	10	38
Diamètre du spot (µm)	50	130

Le réglage de l'énergie laser employée s'effectue grâce à un atténuateur placé sur le trajet optique du faisceau laser et piloté via l'ordinateur. Une faible partie du faisceau laser est réfléchie sur une lame semi-réfléchissante et projetée sur une photodiode, contrôlant ainsi l'énergie délivrée par le laser en temps réel. Deux obturateurs assurent le déclenchement des tirs laser. Le faisceau est également mis en forme à l'aide d'un *beam expander* et d'une lentille de focalisation de focale 20 cm. Les optiques de mise en forme du faisceau étant fixes, la focalisation du faisceau laser à la surface du liquide s'effectue à l'aide de deux pointeurs laser, d'une caméra de visualisation et d'un moteur XYZ. En effet, la superposition des deux pointeurs laser indiquant le point de focalisation du laser, la position de la surface du liquide est alors ajustée dans le plan focal du faisceau laser à l'aide du moteur XYZ.

I.2 - Systèmes de collection

Dans le cadre de ce travail de thèse, plusieurs systèmes de collection ont été employés : le système de collection axial de la MobiLIBS (télescope Cassegrain à 15 cm du plasma) ainsi que deux systèmes de collection angulaires (fibre seule ou ensemble lentille + fibre).

I.2.1 - Télescope Cassegrain (MobiLIBS)

L'avantage du télescope Cassegrain [187] est qu'il ne produit pas d'aberration chromatique et qu'il image entièrement le plasma afin d'améliorer la répétabilité des mesures. Par ailleurs, un hublot de protection transparent à la longueur d'onde d'émission du laser et des émissions du plasma protège le système optique de collection de toute projection liquide.

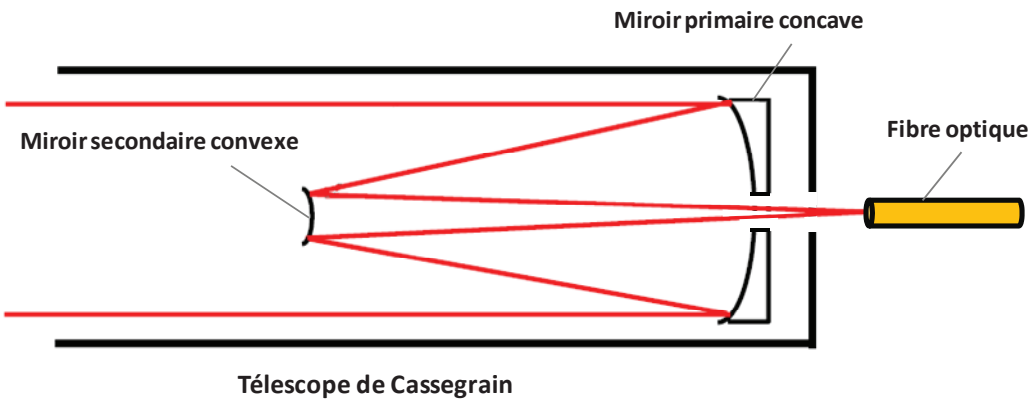

Figure 29 : Principe du télescope de Cassegrain.

Le télescope de Cassegrain est composé d'un miroir concave et d'un miroir secondaire convexe, concentrant ainsi la lumière collectée sur l'entrée de la fibre optique ($\Phi_{interne}$ = 550 µm, L = 5 m). Le montage du télescope de type Cassegrain est illustré sur la Figure 29.

I.2.2 - Collection angulaire

Le système de collection angulaire est le plus simple à mettre en œuvre : la lumière est collectée avec un angle α par rapport à la surface de l'échantillon (Figure 30). Cet angle doit correspondre à l'ouverture de la fibre optique lorsque celle-ci est placée seule à quelques millimètres du plasma.

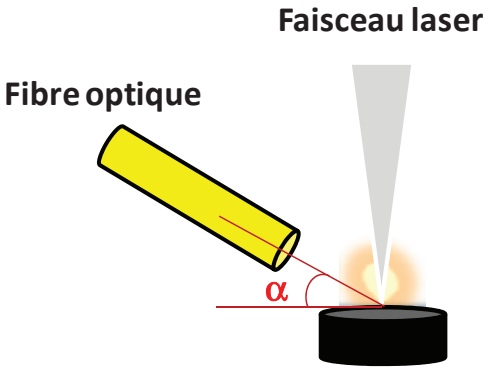

Figure 30 : Collection angulaire avec une fibre optique.

Ce système de collection est très employé dans le cas d'échantillon solide ; cependant, dans le cas des échantillons liquides, la fibre a une forte probabilité d'être encrassée par des projections de liquide voire même d'être endommagée. Cette configuration peut être toutefois utilisée pour un liquide très visqueux, se comportant sensiblement comme un solide.

I.2.3 - Lentille-fibre

Un système lentille-fibre permet la collection à distance (15 cm) avec un angle α qui peut être égal à zéro comme le montre la configuration décrite sur la Figure 31.

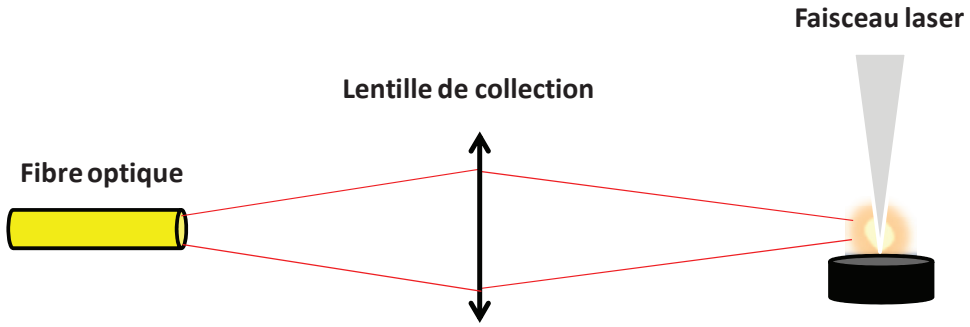

Figure 31 : Système lentille-fibre pour la collection à distance des émissions du plasma.

Dans cette configuration, l'image du plasma par la lentille est injectée dans la fibre optique. Dans le cas où une zone particulière du plasma est collectée, la reproductibilité des mesures peut être dégradée en raison des instabilités et des inhomogénéités du plasma au niveau spatial et au niveau temporel. Par conséquent, la totalité du plasma est généralement collectée (projection dans la fibre optique de l'image complète du plasma par la lentille) afin de limiter ces instabilités et d'améliorer la reproductibilité des mesures.

I.3 - Spectromètres et détecteurs

Une fois collectée, la lumière émise par le plasma est injectée dans un spectromètre. L'appareil LIBS de laboratoire (MobiLIBS) est équipé d'un spectromètre échelle (Mechelle 5000, Andor Technology) couplé à une caméra ICCD (iStar ICCD, Andor Technology). Un spectromètre iHR320 équipé d'une caméra ICCD (Horiba), un spectromètre microHR (Jobin Yvon) couplé à un photomultiplicateur ainsi qu'un spectromètre OceanOptics HR2000+ ont également été employés durant ces travaux.

I.3.1 - Mechelle 5000 (MobiLIBS)

Le dispositif optique du spectromètre échelle utilisé est illustré sur la Figure 32. Son principe réside dans la dispersion de la lumière dans deux directions orthogonales à l'aide de deux étapes de dispersion.

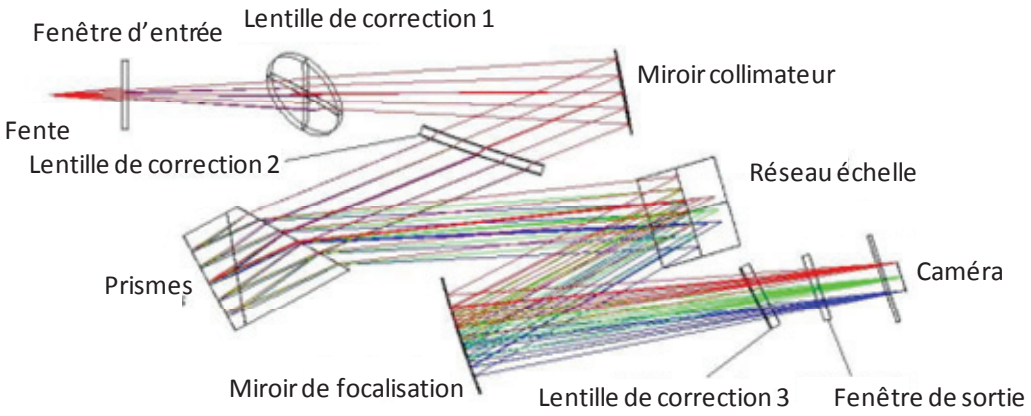

Figure 32 : Dispositif optique du spectromètre Mechelle 5000 [188].

La première étape de dispersion s'effectue à l'aide d'un prisme dans un axe x et la seconde s'effectue par le biais d'un réseau échelle dans un axe y travaillant à des ordres de diffraction élevés. Dans le cas du Mechelle 5000, des lentilles de correction ont été ajoutées au dispositif optique afin de corriger les aberrations optiques rencontrées sur des spectromètres échelles classiques. L'avantage de ce type de spectromètre est sa très large gamme spectrale allant du domaine de l'ultra-violet au domaine de l'IR. Le montage employé possède une résolution spectrale de $\Delta\lambda \approx 0{,}1$ nm à $\lambda = 500$ nm. Toutefois, les fentes d'entrée étroites employées sur ce type de spectromètre conduisent à une ouverture limitée et donc à une faible luminosité du spectromètre. De plus, l'intensité lumineuse d'un ordre étant une fonction inverse du carrée de l'ordre, très peu de flux lumineux est dispersé. L'image 2D résultante de ce processus de dispersion est appelée échellogramme et la détection du spectre nécessite l'utilisation d'un capteur de dimensions adaptées. Ces systèmes étant sensibles aux variations de température, le spectromètre est placé dans un rack thermalisé et régulé en température. Les caractéristiques du spectromètre sont résumées dans le Tableau 13.

I.3.1 - Spectromètre iHR320

Le spectromètre iHR320 (Jobin-Yvon) est un spectromètre compact de type Czerny-Turner couplé à une caméra ICCD. La lumière collectée est injectée dans le spectromètre par la fente d'entrée, la lumière est par la suite réfléchie sur deux miroirs avant d'être dispersée sur le réseau. La lumière dispersée est alors réfléchie sur un dernier miroir avant d'atteindre la caméra ICCD (Horiba), de dimensions différentes à la précédente. Les différentes caractéristiques du spectromètre iHR320 sont résumées dans le Tableau 13.

I.3.2 - Caméras ICCD utilisées dans ce travail

Les caméras ICCD (*intensified charged-coupled device*) sont tout à fait adaptées à la fois à la détection sur un spectromètre échelle mais également sur un système à réseau plan. Le détecteur peut être divisé en deux parties distinctes : l'intensificateur et le détecteur CCD. L'intensificateur est composé d'une photocathode, d'un MCP (*microchannel plate*), d'un écran fluorescent et d'un détecteur CCD classique (Figure 33).

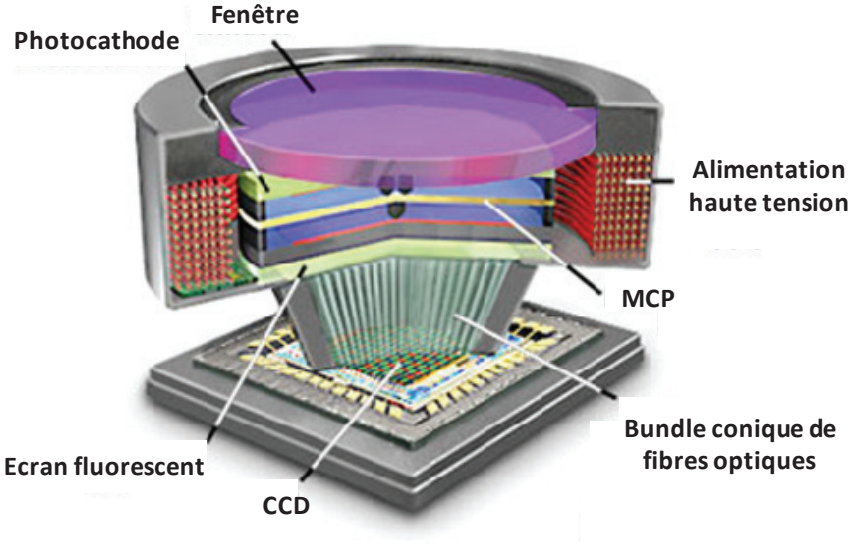

Figure 33 : Composants d'une caméra ICCD.

Par ailleurs, la caméra ICCD comporte un générateur de délai et une électronique de déclenchement de la haute tension du MCP de hautes performances, permettant ainsi une détection de signaux lumineux avec une fenêtre d'acquisition réglable et avec des temps de délais courts (quelques nanosecondes).

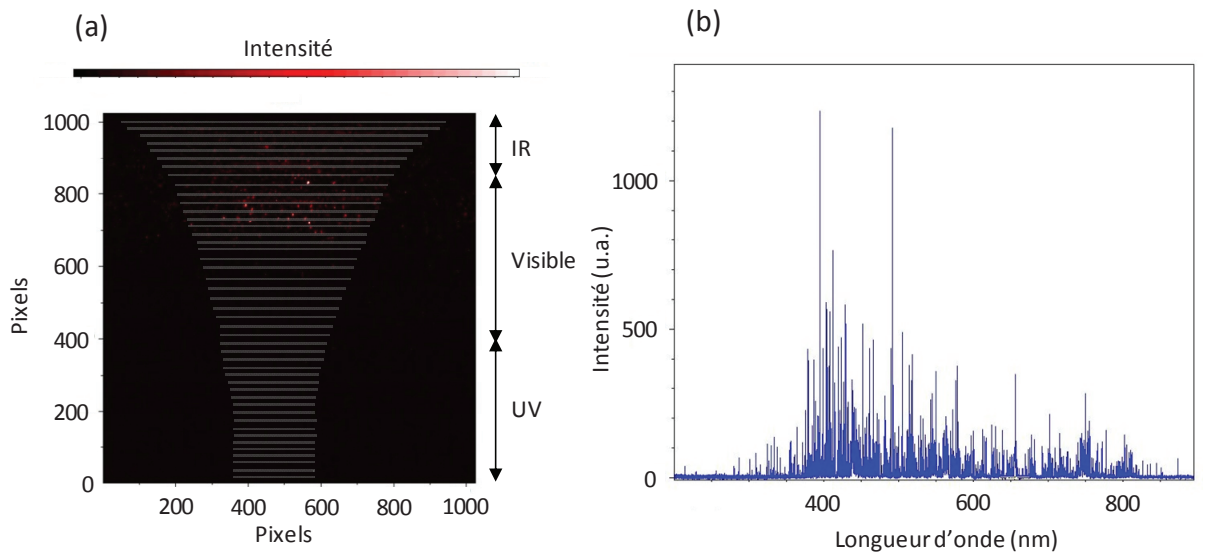

Figure 34 : (a) échellogramme et (b) spectre LIBS correspondant.

Le capteur CCD formé d'une matrice carrée de 1024x1024 pixels est capable de couvrir une large bande spectrale. L'image 2D résultante du processus de dispersion, appelée échellogramme, est projetée sur le détecteur CCD (Figure 34(a)), conduisant ainsi à un spectre allant de l'UV à l'IR (Figure 34(b)).

Les paramètres du détecteur sont reportés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Caractéristiques de la caméra ICCD (iStar, Andor Technology).

Caractéristiques du détecteur	
Type	iStar ICCD
Gain	0-255
Gamme du délai	50 ns – 25 s
Gamme de largeur de porte	0 – 25 s

En vue d'adapter un système LIBS en ligne pour chacune des applications étudiées, des systèmes de détections plus spécifiques ont été employés au cours de cette étude. L'objectif est d'intégrer des systèmes spectromètre/détecteur compacts, robustes, à des coûts réduits et avec une sensibilité appropriée aux besoins de l'application.

I.3.3 - Spectromètre microHR

Le microHR (Jobin-Yvon) est un spectromètre compact de type Czerny-Turner couplé à un photomultiplicateur. Les différents composants du spectromètre et le trajet optique de la lumière sont illustrés sur la Figure 35.

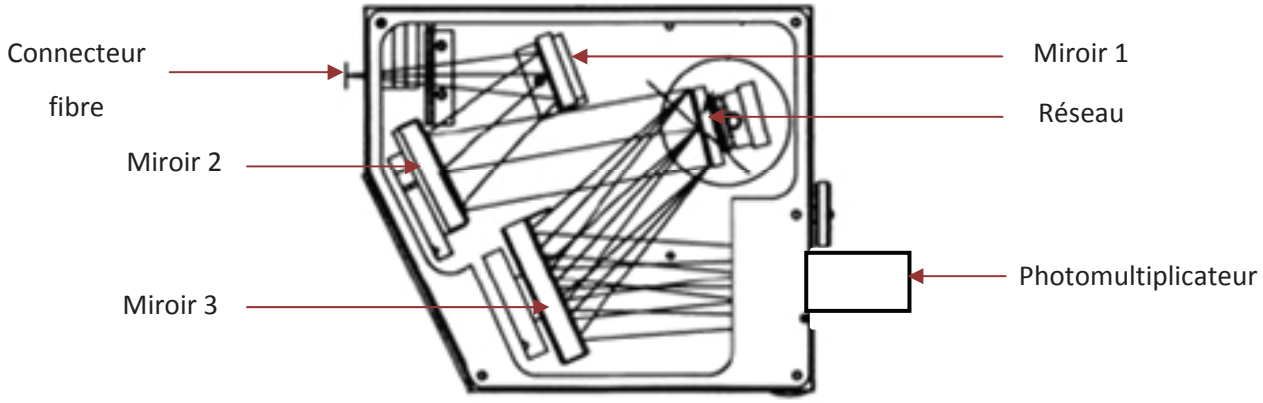

Figure 35 : Composants du microHR et trajet optique de la lumière.

De par sa courte focale, ce spectromètre comporte une grande ouverture et donc une luminosité élevée. Le système dispersif est un réseau holographique comportant 2400 traits/mm. Ce système dispersif conduit à une résolution convenable ($\Delta\lambda$ = 100 pm) balayant une gamme de longueur d'onde allant de 180 nm à 500 nm.

I.3.4 - Photomultiplicateur

Le détecteur est un photomultiplicateur dont le principe est schématisé sur la Figure 36.

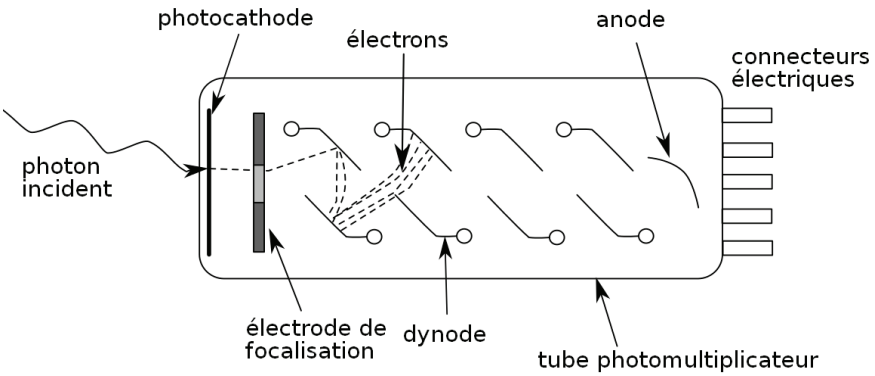

Figure 36 : Principe du photomultiplicateur.

Lorsqu'un photon incident frappe la photocathode, un photoélectron est émis et focalisé à l'aide d'une électrode vers un ensemble de dynodes, multipliant ainsi le nombre d'électrons par avalanche. Sur le système employé, le photomultiplicateur (PMT R955, Hamamatsu) comporte une photocathode dont le rendement est maximal entre 200 et 500 nm. De manière générale, un convertisseur courant-tension et un amplificateur sont employés à la sortie d'un photomultiplicateur afin d'obtenir des signaux mesurables avec un bruit limité. La haute tension d'alimentation du photomultiplicateur et le gain de l'amplificateur de sortie sont réglables. La mesure s'effectue sur

une seule longueur d'onde à la fois et nécessite un réglage préliminaire pour placer le réseau à la longueur d'onde d'intérêt. Dans le cas de la spectrométrie de plasma induit par laser, le signal obtenu avec un photomultiplicateur à une longueur d'onde donnée est par conséquent une évolution d'une tension en fonction du temps (Figure 37).

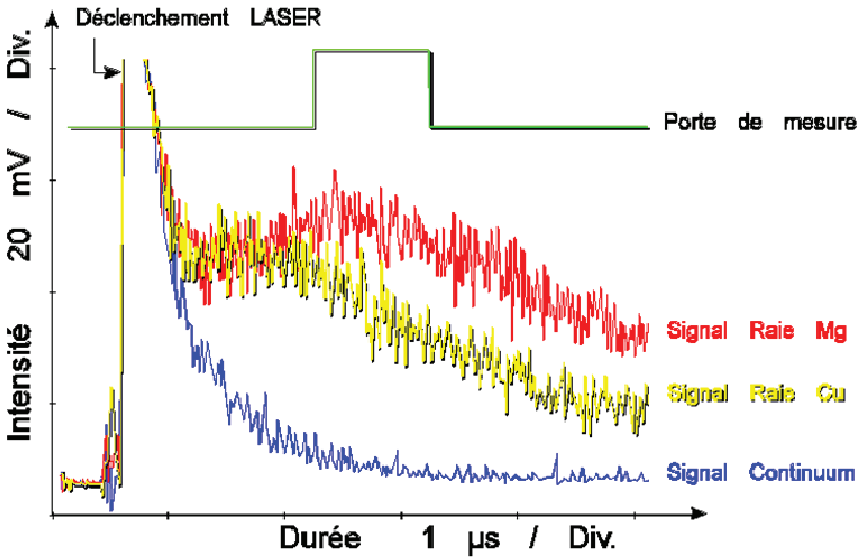

Figure 37 : Signal PMT d'un plasma induit sur liquide [189].

Sa haute sensibilité, sa compacité et son faible coût rendent le microHR compatible pour l'analyse en ligne et le suivi d'un ou de plusieurs éléments émettant entre 200 et 500 nm. Les caractéristiques du spectromètre microHR employé sont résumées dans le Tableau 13.

I.3.5 - Spectromètre HR 2000+

Le spectromètre HR2000+ (Oceanoptics) est un monochromateur de type Czerny-Turner couplé à un détecteur CCD linéaire. Le spectromètre est composé d'un connecteur de fibre de type SMA, d'une fente d'entrée, de deux miroirs, d'un réseau et du détecteur. L'ensemble des pièces optiques sont fixes et réglées lors de sa fabrication. La Figure 38 présente les différents composants du spectromètre ainsi que le trajet optique de la lumière.

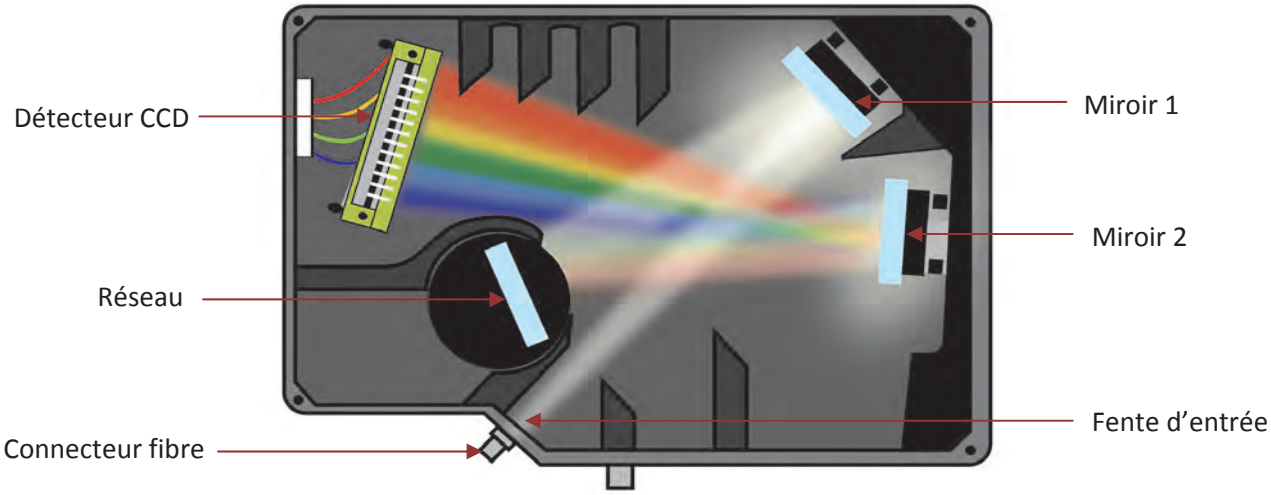

Figure 38 : Composants du HR2000+ et trajet optique de la lumière.

Un réseau comportant 600 traits/mm conduit à une gamme spectrale allant de 578 à 1011 nm avec un faible pouvoir de résolution : R=1000. Possédant une courte distance focale (environ 10 cm), l'ouverture du spectromètre (0,22), et par conséquent sa luminosité, sont importantes. Malgré une faible résolution spectrale, sa compacité, sa sensibilité et son faible coût par rapport à d'autres types de spectromètres rendent le HR2000+ compatible à son intégration sur site pour l'analyse en ligne. Les caractéristiques du spectromètre HR2000+ sont résumées dans le Tableau 13.

I.3.6 - CCD non intensifié

Le détecteur du spectromètre HR2000+ est une barrette CCD comportant une lentille de collection qui concentre la lumière sur le détecteur et améliore ainsi la sensibilité. Le fonctionnement d'un détecteur CCD est fondé sur la création d'un photoélectron lorsqu'un photon atteint le détecteur et ces photoélectrons sont stockés dans un pixel. La lecture des différents pixels qui composent le détecteur permet alors d'obtenir le signal.

Tableau 13 : Résumé des caractéristiques des différents spectromètres employés.

	Caractéristiques des spectromètres			
Modèle	Mechelle 5000	microHR	iHR320	HR2000+
Type	échelle	Czerny-Turner	Czerny-Turner	Czerny-Turner
Gamme spectrale (nm)	200 – 950	180 – 500	150 – 1500	578 – 1011
Focale (mm)	195	140	320	101,6
Ouverture	F/7	F/3,88	F/4,1	0,22
Réseau (traits/mm)	-	2400	1200	600
Pouvoir de résolution	5000	-	2900	1000
Fente d'entrée (µm)	50	50	50	25
Détecteur	ICCD iStar	PM R955	ICCD	Sony ILX511 CCD

II - Description des échantillons

Dans cette partie, l'ensemble des échantillons utilisés au cours de ce projet de thèse vont être présentés. Trois types de matrices peuvent être distinguées : les solutions aqueuses du type saumures, les huiles silicones et les produits pétroliers. Dans le cas des solutions aqueuses du type saumures, les solutions ont été préparées en laboratoire tandis que les huiles silicones et les produits pétroliers sont directement issus de procédés industriels.

II.1 - Solutions aqueuses et saumures

Pour l'étude de différents éléments (Mo, Mn, Cr, Al, Sr, Ba, Fe, Co et Ni) dans des solutions aqueuses puis dans des matrices de type saumures, plusieurs solutions ont été préparées en laboratoire à partir de solutions aqueuses standards (Sigma Aldrich). Les différents étalons utilisés au cours de l'étude sont résumés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Concentrations des solutions étalons aqueuses.

	Concentration (mg/L)				
Eléments	**étalon 1**	**étalon 2**	**étalon 3**	**étalon 4**	**étalon 5**
Mo	40	61	79	100	197
Mn	40	63	82	103	201
Cr	41	60	82	101	200
Al	42	63	84	110	218
Sr	41	61	81	101	201
Ba	40	66	80	100	200
Fe	209	404	602	830	1008
Co	203	420	595	785	1004
Ni	202	379	615	796	998

Quatre solutions de types saumures ont été préparées à l'aide de NaCl pulvérulent : un blanc (0 g/L en NaCl) ainsi que trois solutions contenant des concentrations en NaCl croissantes : 10, 100 et 300 g/L, soit 4, 40 et 120 g/L en Na. La concentration de chaque élément (Mo, Mn, Cr, Al, Sr, Ba, Fe, Co et Ni) dans ces solutions de type saumures est de 500 mg/L.

II.2 - Huiles silicones

Quatre échantillons issus directement de procédés industriels ont été fournis par la société Bluestar Silicone. Cette série d'échantillons est composée de la matrice seule (huile silicone), d'un catalyseur mère à forte teneur en Pt (Catalyseur 21093) et de deux catalyseurs utilisés directement sur les unités industrielles (catalyseurs 12070 et 11091M). Les liquides étudiés sont incolores, ou légèrement jaunâtres et visqueux. Les concentrations en platine, les viscosités ainsi que les compositions chimiques de chaque échantillon sont reportées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Concentrations en platine et compositions des huiles silicones et des catalyseurs employés.

Échantillons	[Pt] (%m/m)	Viscosité cinématique à 25 °C (mm^2/s)	Composition chimique
Huile de silicone	-	20	Siloxanes et silicones, di-Me
Catalyseur 12070	0,185	300	Solution de complexe de Pt(0) dans des polyméthylvinylsiloxanes
Catalyseur 11091 M	0,288	300	Solution de complexe de Pt(0) dans des polyméthylvinylsiloxanes
Catalyseur 21093	10,5	2	Solution de complexe de Pt(0) dans des polyméthylvinylsiloxanes

II.3 - Produits pétroliers

L'ensemble des produits pétroliers étudiés sont issus de différents pilotes industriels de l'IFPEN. Les échantillons peuvent être des effluents (sortie de pilote industriel), des charges (entrée de pilote industriel) mais également issus de prélèvements inter-réacteurs. De manière générale, les produits pétroliers étudiés contiennent entre 84-87 %m/m de carbone, 11-14 %m/m d'hydrogène, 0,1-1,5 %m/m d'azote, 0,1-0,5 %m/m d'oxygène, 0,04-6 %m/m de soufre et 0,005-0,015 %m/m de métaux tels que le nickel et le vanadium. La provenance du pétrole brut utilisé est à l'origine de ses variations de compositions. Des prélèvements sur des pilotes industriels d'hydrotraitement visant à diminuer les teneurs en métaux (nickel et vanadium) et en soufre permettent de disposer d'échantillons contenant des teneurs variables en éléments recherchés (Ni, V et S). Les produits fournis par l'IFPEN ont été choisis judicieusement avec des concentrations Ni, V et S étendues sur la gamme ciblée. Toutefois, les échantillons comportent des compositions et des viscosités très différentes. Le Tableau 16 présente les produits pétroliers employés pour l'étude du nickel et du vanadium, les teneurs des éléments ainsi qu'une description de leur composition.

Tableau 16 : Concentrations en Ni et V et compositions des produits pétroliers.

Échantillons	[Ni] mg/kg	[V] mg/kg	Composition
Charge	22	68	Composé de parrafines,naphtènes, aromatiques et asphaltènes (87 % C, 14 % H, 2 % N, 1,5 % O et <0,1 % métaux)
Fuel	34	96	Fraction obtenue à partir de la distillation du pétrole brut et composé de naphtalènes (85 %), d'aromatiques (10 %) et d'oléfines (1 %)
Résidu sous vide	58	183	Résidu résultant de la distillation du pétrole brut composé d'hydrocarbures saturés, d'aromatiques, de résines et d'asphaltènes

Les produits pétroliers utilisés lors de l'étude du soufre, leur concentration en soufre et la viscosité cinématique de la charge (échantillon le plus visqueux) sont résumés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Concentrations en soufre et viscosité des produits pétroliers.

Échantillons	[S] (%m/m)	Viscosité cinématique à 70 °C (mm^2/s)
Sortie 1	0,2531	Nd
Sortie 2	0,7455	Nd
Sortie 3	1,1145	Nd
Intermédiaire	2,0634	Nd
Sortie 4	2,4065	Nd
Charge	4,8755	22246

III - Modes d'analyse LIBS pour liquide

Au cours de l'étude bibliographique, plusieurs configurations d'analyse de liquide par spectrométrie LIBS ont été présentées (cf partie I, Chapitre 2 :V.2 -. Parmi elles, le mode statique et le mode jet liquide ont été mis en œuvre et le matériel employé pour leur réalisation sera décrit. Par ailleurs, une troisième configuration d'analyse pour liquide développée au laboratoire sera également présentée : le mode écoulement de liquide.

III.1 - Mode statique

La solution de liquide est contenue dans une coupelle en plastique de quelques millilitres placée sur un moteur XYZ. Le point de focalisation du faisceau laser étant fixe, le réglage de la focalisation à la surface du liquide s'effectue en déplaçant l'échantillon à l'aide du moteur XYZ. Ce mode d'analyse est simple et nécessite un faible volume d'échantillon (<10 mL). Toutefois, en fonction de la viscosité du liquide analysé, une onde de choc sur la surface de liquide après un tir laser peut avoir lieu et entrainer des éclaboussures ainsi qu'une défocalisation du faisceau laser. Dans ce cas, la répétabilité des mesures peut être dégradée et il est alors nécessaire de travailler à une fréquence laser faible [57], ce qui n'est pas réalisable sur le système de laboratoire, la fréquence du laser employé étant fixée à 20 Hz.

III.2 - Mode jet liquide

La solution est placée dans un bécher de quelques dizaines de millilitres et un jet de liquide est généré en pompant le liquide à l'aide d'une pompe péristaltique à travers une buse de faible diamètre intérieur (ϕ_i = 700 µm). La pompe péristaltique fonctionne à un débit élevé de 146 mL/min afin d'obtenir un jet laminaire stable. Le faisceau laser est focalisé à la surface du liquide à quelques

millimètres de la sortie de la buse. Afin de limiter le volume d'échantillon, le liquide circule dans une boucle fermée. Pour les analyses, un volume d'échantillon d'environ 30 mL est nécessaire pour remplir la boucle de circulation. Le bécher contenant la solution est légèrement incliné afin d'éviter la formation de bulles d'air dans la circulation de liquide lorsque le jet frappe la surface du liquide contenu dans le bécher. Un gaz de gainage du jet liquide avec des débits allant de 0,5 à 30 L/min permet de limiter les éclaboussures et de stabiliser le jet. Un gaz de coupure permet également de plaquer les projections de liquide à l'entrée du hublot. La Figure 39 présente le système de jet liquide de la MobiLIBS.

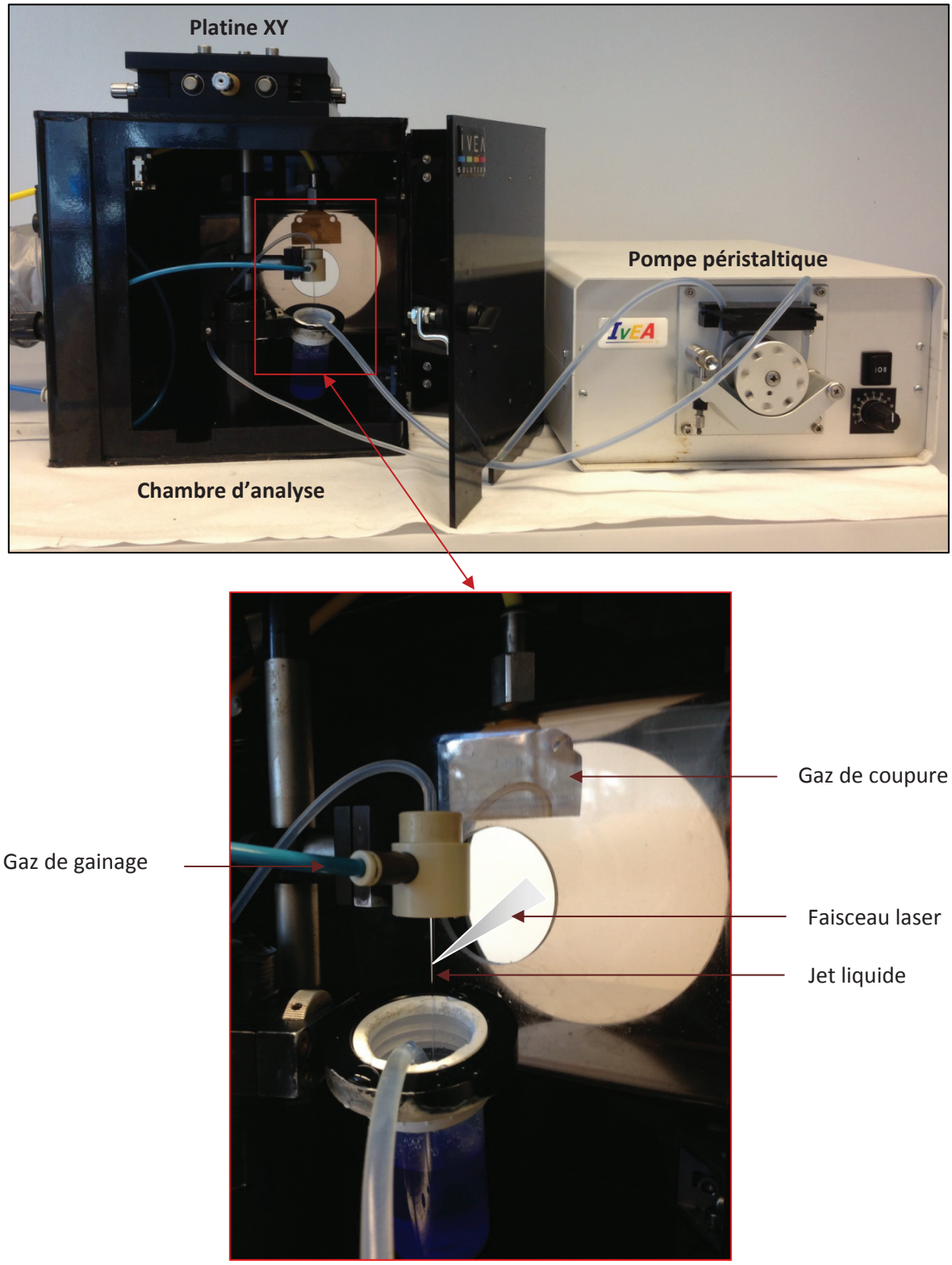

Figure 39 : Photographies du dispositif expérimental du mode jet liquide.

III.3 - Mode écoulement de liquide

Le mode écoulement de liquide a été développé au laboratoire suite à plusieurs essais sur des produits de viscosité élevée et pour lesquels le mode jet n'est pas réalisable. La solution de liquide est pompée à l'aide d'une pompe péristaltique à des débits faibles allant de 0,2 à 14 mL/min et s'écoule dans un canal en aluminium incliné (Figure 40).

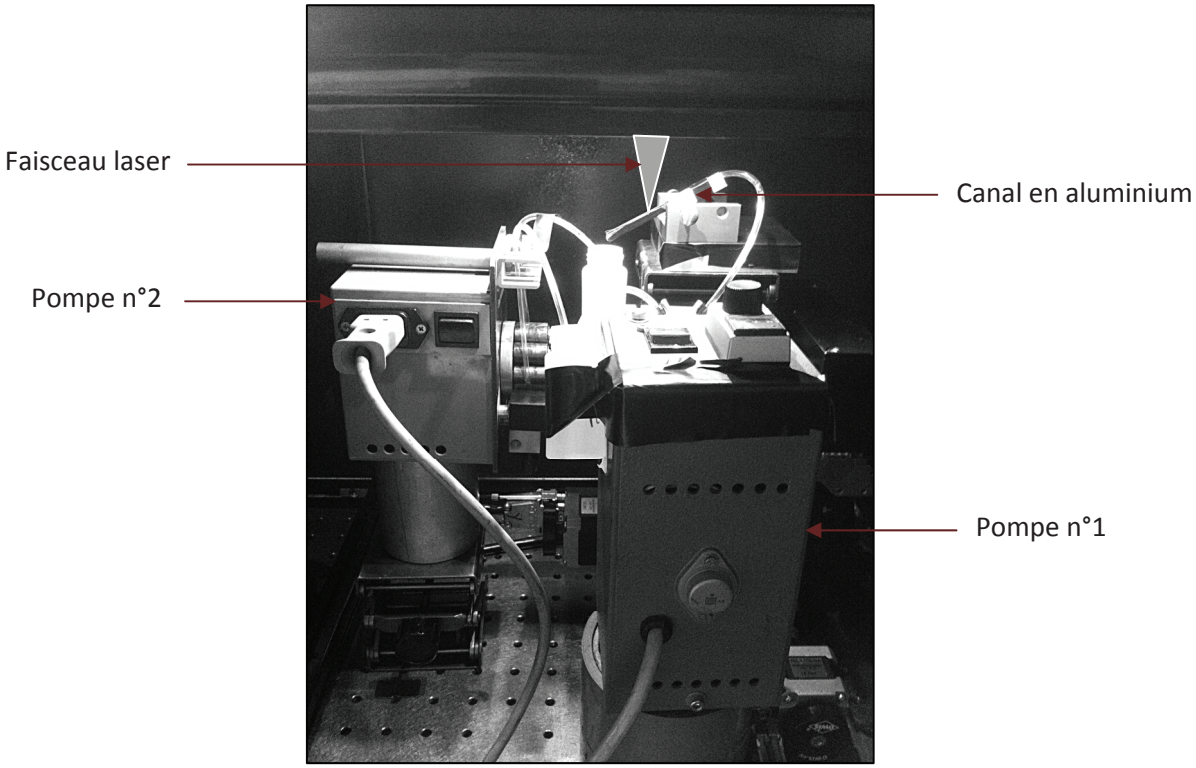

Figure 40 : Photographie du dispositif expérimentale du mode écoulement.

Une seconde pompe péristaltique placée à la sortie du canal en aluminium transfère le liquide dans le bécher initial afin de travailler en boucle fermée et de limiter la quantité d'échantillon nécessaire à l'analyse. La Figure 41 illustre le montage mis en place pour le mode écoulement de liquide.

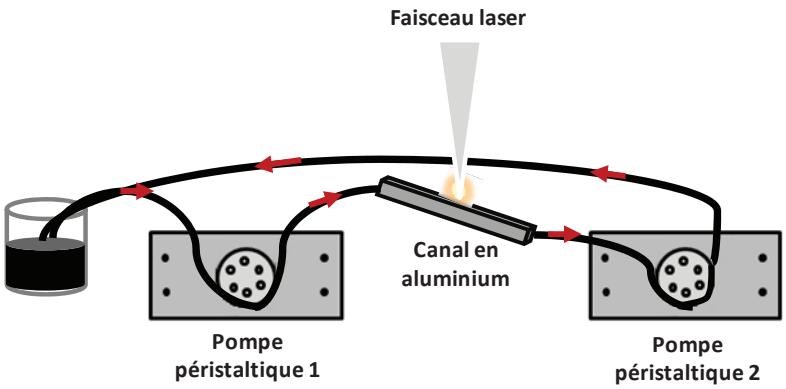

Figure 41 : Schéma du dispositif expérimental du mode écoulement de liquide dans un canal.

Le plasma est produit au centre du canal dans lequel l'écoulement de liquide est stable et d'épaisseur suffisante à l'analyse LIBS. L'utilisation d'un écoulement de liquide dans un canal permet de renouveler la surface de liquide analysée et réduit considérablement les risques de bouchage. Ce mode d'analyse est donc bien approprié à l'analyse de liquides visqueux, des huiles silicones aux produits très visqueux comme les produits pétroliers.

IV - Acquisition et traitement des données

Lorsque le spectromètre Mechelle 5000 ou le spectromètre microHR ont été employés, l'acquisition des spectres LIBS et des signaux PMT a été effectué via le logiciel AnaLIBS™ développé par la société IVEA. Dans le cas où les analyses ont été menées avec le spectromètre HR2000+, les spectres ont été enregistrés à l'aide du logiciel SpectraSuite© d'Oceanoptics.

IV.1 - Méthodologie de traitement des données LIBS

Les informations collectées à partir de l'émission d'une raie et du fond adjacent peuvent être illustrées dans l'exemple présenté sur la Figure 42.

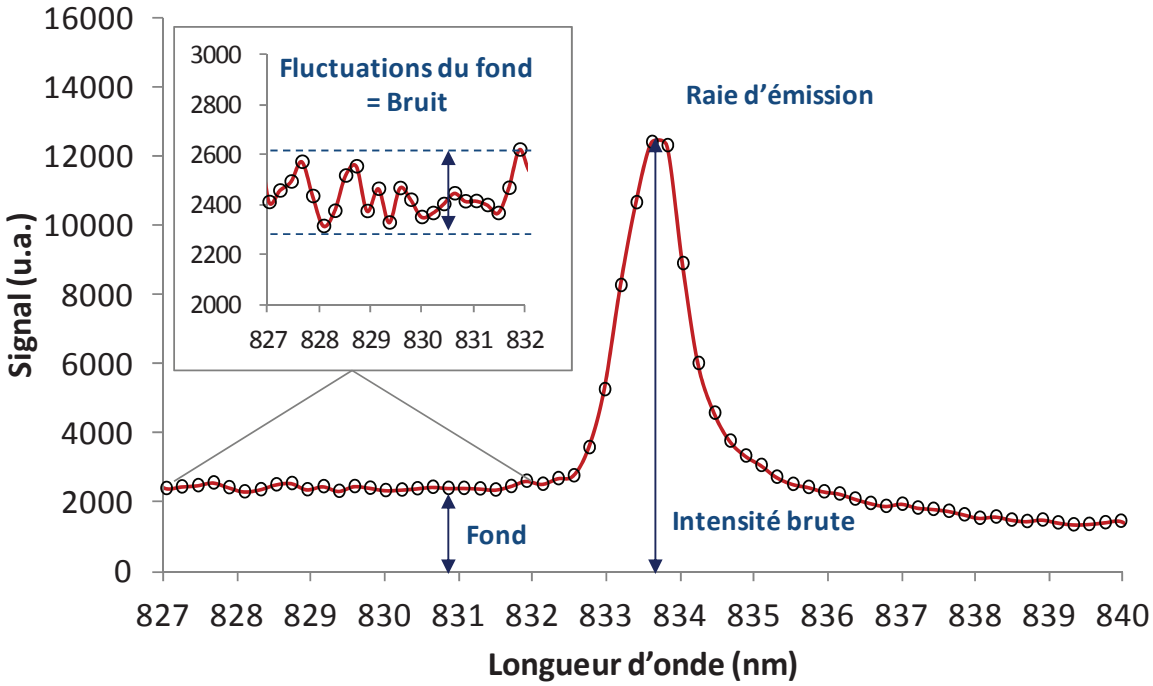

Figure 42 : Informations issues du spectre LIBS.

Le signal LIBS peut être défini comme étant la hauteur (I_{nette}) ou bien l'aire de la raie d'intérêt. Dans le cas où la raie d'émission ne subit pas de phénomène d'auto-absorption ou d'interférence spectrale, l'utilisation de l'aire ou de la hauteur de la raie conduisent à des résultats analytiques similaires [9].

Dans l'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit, le signal LIBS a été défini comme étant la hauteur de la raie, également appelée intensité nette, et se définit de la manière suivante :

$$I_{nette} = I_{brute} - fond \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Les critères d'optimisation sont : l'intensité nette, le rapport signal sur bruit (SNR = I_{nette}/bruit), le signal sur fond (SBR = I_{nette}/fond), les fluctuations du fond (bruit) et du signal : $RSD\ (\%) = (écart - type)/moyenne \times 100$.

IV.2 - Traitement des signaux PMT

Le signal provenant d'un photomultiplicateur est un signal électrique évoluant rapidement en fonction du temps (Figure 43(a) et Figure 43(b)).

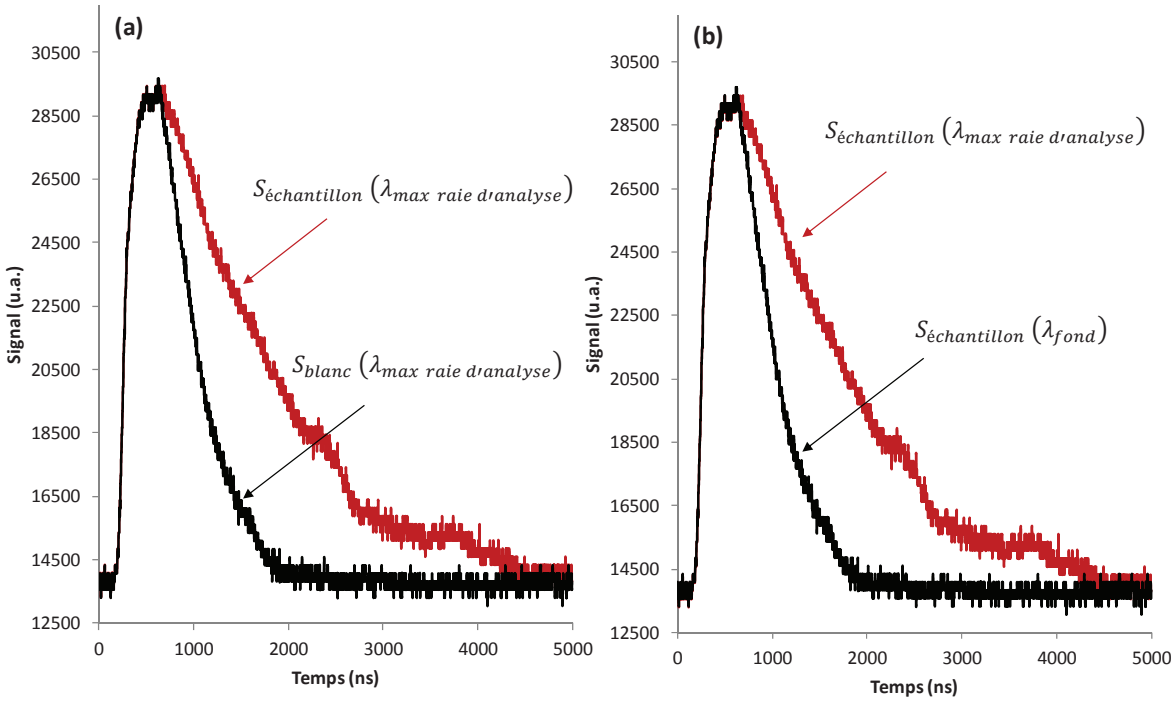

Figure 43 : Signaux LIBS obtenus avec un PMT :
(a) échantillon et blanc analysés à λ_{max} et (b) échantillon analysé à λ_{max} et λ_{fond}.

Pour mesurer un signal net, il faut estimer ici le fond à la longueur d'onde d'émission de la raie. Il est possible de mesurer une longueur d'onde proche et de supposer qu'à $\lambda_{\text{max raie d'analyse}}$ le fond sera identique ou bien lorsqu'un blanc est disponible, de le mesurer exactement à $\lambda_{\text{max raie d'analyse}}$ cette fois. Le processus de traitement des signaux LIBS obtenus avec une détection par photomultiplicateur est divisé en trois étapes. La première consiste à moyenner des signaux PMT sur plusieurs tirs afin de réduire le bruit du signal électrique obtenu. Une fois cette étape effectuée, une fenêtre d'intégration est définie pour calculer le signal LIBS d'intérêt (intensité nette). Les paramètres

temporels sont ici sélectionnés en post-traitement. Pour finir, une fois la fenêtre temporelle sélectionnée, les intégrations des signaux sont réalisées et les signaux LIBS d'intérêt (signal net) obtenus pour la première et la seconde méthode d'analyse sont calculés respectivement à partir des équations 11 et 12 :

$$S_{net} = S_{échantillon}\left(\lambda_{max\ raie\ d'analyse}\right) - S_{blanc}\left(\lambda_{max\ raie\ d'analyse}\right) \qquad \text{(Eq. 11)}$$

$$S_{net} = S_{échantillon}\left(\lambda_{max\ raie\ d'analyse}\right) - S_{échantillon}\left(\lambda_{fond}\right) \qquad \text{(Eq. 12)}$$

IV.3 - Courbe d'étalonnage et validation des modèles

En vue d'une analyse quantitative, une courbe d'étalonnage doit être construite afin de prédire la concentration d'un ou de plusieurs éléments dans un échantillon inconnu. Une fois les données acquises, le modèle mathématique obtenu par la régression linéaire entre le signal LIBS et la concentration de l'élément recherché est le suivant :

$$y = b_0 + b_1 \times x + e \qquad \text{(Eq. 13)}$$

Où y correspond au signal LIBS (l'intensité nette dans le cas de l'étalonnage externe ou bien le rapport d'intensités dans le cas d'un étalonnage interne), b_0 correspond à l'ordonnée à l'origine, b_1 correspond à la pente de la droite, x correspond à la concentration de l'élément recherché et e correspond à l'erreur expérimentale du modèle. De manière générale, une droite d'étalonnage idéale passe par zéro (b_0 = 0), signifiant que le signal est bien nul en absence d'élément recherché dans la matrice et la pente (b_1) doit être la plus élevée possible car elle est caractéristique de la sensibilité. En réalité, plusieurs tests statistiques doivent être effectués pour caractériser la qualité du modèle et procéder à sa validation. Ces tests statistiques ont été réalisés à l'aide d'une feuille de calcul « Répli » développée par J-M. Mermet. La première étape de validation consiste à vérifier que la droite d'étalonnage contient bien zéro, c'est-à-dire que l'ordonnée à l'origine n'est pas statistiquement différente de zéro. La seconde étape de validation repose sur la linéarité du modèle. En plus du paramètre caractéristique de la linéarité (R^2 : cœfficient de détermination), un test de Fisher permet de vérifier la bonne linéarité du modèle avec les points expérimentaux.

Une fois le modèle validé, la concentration d'un échantillon inconnu analysé dans les mêmes conditions et avec le même nombre de répliques peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$x_m = \frac{(y_m - b_0)}{b_1} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

Où y_m est le signal LIBS mesuré sur l'échantillon inconnu et x_m la concentration de l'élément déterminée à l'aide du modèle. La bande de prédiction de la concentration de l'élément déterminée dans l'échantillon inconnu se définit alors de la manière suivante :

$$x_{-}^{+} = x_m \pm t \times s_{x_m} \qquad \text{(Eq. 15)}$$

IV.4 - Estimation des limites de détection et des limites de quantification

La limite de détection est définie comme étant la plus petite quantité détectable. Cela signifie que le signal d'une raie est statistiquement différent du fond et donc du bruit associé. La plus petite quantité d'analyte qui peut être quantifiée et différente de zéro à un niveau de confiance donné correspond à la limite de quantification. Il existe plusieurs méthodes pour estimer ces limites de détection et de quantification.

IV.4.1 - À partir du bruit de fond

En utilisant l'estimation du bruit de fond réalisée à partir d'un ensemble de mesure (20 en général) et un calcul de la pente de l'étalonnage, on calcule :

$$LDD = \frac{3\,\sigma}{b_1} \qquad \text{(Eq. 16)}$$

Où σ correspond au bruit de fond et b_1 correspond à la pente de la droite d'étalonnage. Dans ce calcul, on peut se contenter de prendre un point de mesure pour obtenir la pente, un rapport signal sur bruit de 3 correspond alors à cette valeur de concentration : la limite de détection. Cette méthode suppose une linéarité parfaite et que la mesure de sensibilité soit bien représentative au voisinage de la limite de détection.

Par ailleurs, la limite de quantification se définit de la manière suivante :

$$LDQ = \frac{10\,\sigma}{b_1} \qquad \text{(Eq. 17)}$$

IV.4.2 - À partir des bandes de prédiction

À partir des droites d'étalonnage et des différents paramètres de la régression, les limites de détection et de quantification de chaque élément peuvent également être calculées en utilisant les bandes de prédiction associées à une droite de régression. Le calcul de la LDD et de la LDQ sont définies par deux théories différentes proposées par Hubaux et Vos ou Mocak *et al*.

Pour une droite $y = b_0 + b_1 x$, résultant de la répétition de p mesures de n étalons, on définit :

x_i : valeur de la concentration d'une solution étalon

n : nombre de concentrations x_i utilisées pour l'étalonnage

p : nombre de répliques pour la détermination de chaque y_i

x_m : moyenne des concentrations

y_m : moyenne des intensités

b_0 : ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage

b_1 : pente de la droite d'étalonnage (correspondant à la sensibilité de la méthode)

t : cœfficient de Student

$s_{y/x}$: erreur-type d'estimation de y sur x

s_{b0} : incertitude de l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage

La première méthode fondée sur les bandes de prédiction est proposée par Hubaux et Vos et définit la limite de détection par la formule suivante :

$$LDD_{bandes\ de\ prédiction\ :\ Hubaux\ et\ Vos} = \frac{t}{b_1}\left[s_{b0} + s_{y/x}\left(\frac{{x_m}^2}{\sum(x_i - x_m)^2} + \frac{1}{p} + \frac{1}{n}\right)^{1/2}\right] \qquad \text{(Eq. 18)}$$

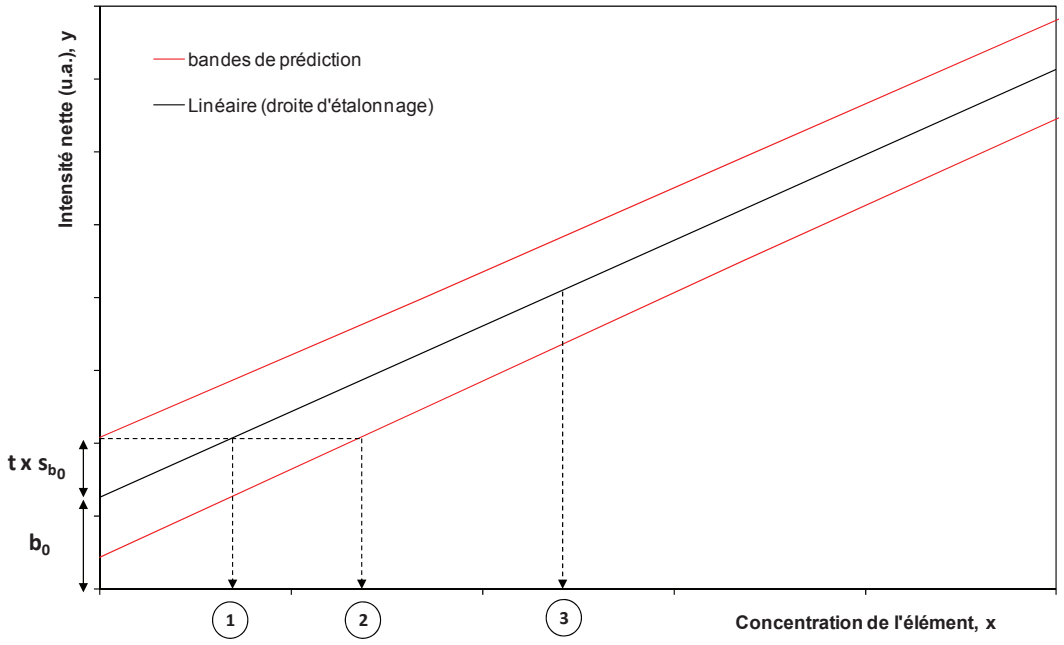

Figure 44 : Différentes possibilités pour déduire la limite de quantification à partir des bandes de prédiction et de la droite d'étalonnage : (1) LDD obtenue par la méthode de Mocak, (2) LDQ obtenue par la méthode d'Hubaux et Vos et (3) LDQ obtenue par la méthode de Mocak.

Dans cette méthode, Hubaux et Vos définissent la limite de quantification comme étant la concentration correspondant au point d'intersection entre la bande de prédiction supérieure sur

l'axe des y lorsque x=0 et la bande de prédiction inférieure (position 2 sur la Figure 44) et se détermine de la manière suivante :

$$LDQ_{bandes\ de\ prédiction\ :\ Hubaux\ et\ Vos} = \frac{2\ t\ s_{y/x}}{b_1}\left[\frac{{x_m}^2}{\sum(x_i - x_m)^2} + \frac{1}{p} + \frac{1}{n}\right]^{1/2} \qquad \text{(Eq. 19)}$$

La seconde approche proposée par Mocak *et al.* définit la limite de détection comme étant la concentration correspondant au point d'intersection entre la bande de prédiction supérieure sur l'axe des y lorsque x=0 et la droite d'étalonnage (position 1 sur la Figure 44). Mocak *et al.* présentent la limite de quantification comme étant 3,3 fois la limite de détection. Il existe une relation directe entre la méthode de Mocak *et al.* et de Hubaux et Vos. Par conséquent, à partir de la limite de quantification obtenue par la méthode des bandes de prédiction proposée par Hubaux et Vos, les limites de détection et de quantification par la méthode Mocak *et al.* (position 3 sur la Figure 44) peuvent être calculées simplement de la manière suivante :

$$LDD_{bandes\ de\ prédiction\ :\ Mocak} = \frac{LDQ_{bandes\ de\ prédiction\ :\ Hubaux\ et\ Vos}}{2} \qquad \text{(Eq. 20)}$$

$$LDQ_{bandes\ de\ prédiction\ :\ Mocak} = \frac{3{,}3}{2}\ LDQ_{bandes\ de\ prédiction\ :\ Hubaux\ et\ Vos} \qquad \text{(Eq. 21)}$$

V - Techniques analytiques classiques utilisées

Dans le cadre de ce travail, des techniques analytiques classiques telles que la spectrométrie d'absorption UV-visible et la mesure d'angle de contact ont également été utilisées. La spectrométrie d'absorption UV-visible a été un outil permettant de connaitre la plage de longueur d'onde où les solutions employées absorbent le plus, permettant ainsi de travailler à une longueur d'onde laser adaptée. La mesure d'angle de contact a été utilisée sur des liquides visqueux afin de prédire, dans le mode d'écoulement, l'étalement du liquide à l'intérieur du canal en fonction du matériau utilisé.

V.1 - Spectrométrie d'absorption UV-Visible

Le spectrophotomètre employé (Varian Cary 100 Bio, Agilent Technologies) a été utilisé en mode scan, balayant une gamme de longueur d'onde allant de 190 à 900 nm. La mesure de référence effectuée avec la cuve en quartz vide et la mesure de chaque solution a été répétée cinq fois.

V.2 - Mesures d'angles de contact

V.2.1 - Principe

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide, appelée mouillabilité. Un angle de contact est défini comme étant l'angle de la tangente d'un profil

assimilé à une calotte sphérique d'une goutte déposée sur un substrat par rapport à la surface de ce substrat. Suite au dépôt de la goutte de liquide à la surface du substrat, plusieurs cas de figure peuvent se présenter (Figure 45).

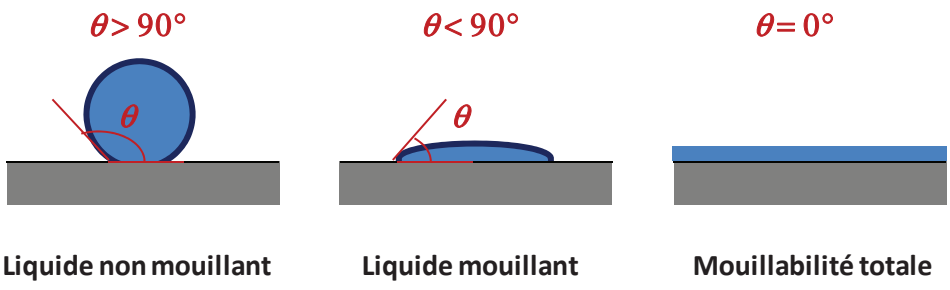

Figure 45 : Différents cas d'étalement d'une goutte de liquide sur un solide.

Dans le cas d'un liquide non ou peu mouillant, le liquide ne s'étale pas sur le substrat et par conséquent la surface de contact entre la goutte et le substrat est très faible. À l'inverse, un liquide mouillant ou partiellement mouillant va s'étaler et avoir une surface de contact importante avec le substrat. L'étalement du liquide sur le substrat est dépendant des interactions entre le liquide et le solide, de la tension superficielle du liquide et de l'énergie de surface du solide où l'ensemble tend vers l'équilibre thermodynamique. Le temps que le liquide va mettre à s'étaler et atteindre l'équilibre thermodynamique (propriétés hydrodynamiques du liquide) sur le substrat est fonction de la viscosité de l'échantillon.

V.2.2 - Appareillage et mode opératoire

L'instrument utilisé (Digidrop, GBX Instruments, France) permet de mesurer des profils cinétiques d'étalement, de calculer la tension superficielle d'un liquide et de calculer les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface d'un solide. L'acquisition des mesures et les calculs sont effectués à l'aide du logiciel Windrop. La mesure correspond à la moyenne d'une série de cinq mesures.

Conclusion

Cette partie a permis de présenter le système LIBS de laboratoire employé ainsi que les différents systèmes de détection utilisés au cours de cette étude. Par ailleurs, les modes d'analyses de liquides et les échantillons étudiés ont été décrits. La méthodologie de traitement des spectres ainsi que les paramètres analytiques associés ont été définis. Pour finir, une présentation succincte des techniques analytiques plus classiques utilisées au cours de ces travaux a été effectuée.

Partie III : Résultats et discussion

Chapitre 1 : Étude de plusieurs éléments en matrice aqueuse et en matrice saline

Dans ce chapitre, l'analyse de liquides aqueux sera présentée. Le travail s'articule autour de l'optimisation nécessaire des paramètres LIBS et de la discussion des effets de matrices apportés par les éléments majeurs ainsi que de la compensation de ces phénomènes en vue d'une analyse quantitative juste. L'objectif de cette partie étant l'analyse de métaux en saumure, une optimisation des différents paramètres LIBS a tout d'abord été réalisée sur une matrice liquide modèle : l'eau. À la suite de cette optimisation, les effets de matrice liés à la présence de chlorure de sodium en grande concentration dans l'eau ont été caractérisés. Dans le but de corriger ces effets de matrice, différentes procédures de normalisation ont été testées.

I - Optimisation des paramètres LIBS

Afin d'atteindre les meilleures performances analytiques, les différents paramètres LIBS tels que l'énergie laser, le nombre de tirs laser employé pour l'analyse et les paramètres temporels (délai et largeur de la porte de mesure) ont été optimisés.

I.1 - Energie laser

L'énergie laser est un paramètre critique pour la formation du plasma. Pour conduire au claquage du matériau analysé, il convient de travailler avec une énergie suffisante pour que la valeur seuil d'irradiance soit atteinte (quelques GW/cm²). Sur notre montage (laser Brio du système MobiLIBS), les paramètres τ et S_{spot} sont constants, le laser utilisé étant le même sur toute l'étude, sa durée d'impulsion est constante. De même, sur le montage en jet liquide avec une longueur d'onde laser fixée à 266 nm, le diamètre de spot est de 50 µm. Par conséquent, seule l'énergie du laser peut être ajustée, modifiant ainsi l'irradiance. Une augmentation de l'irradiance entraine une augmentation de la quantité de matière vaporisée, produisant ainsi une hausse du signal. L'énergie maximale est ici de 10 mJ et certains auteurs ont montré que le volume échantillonné sur un liquide n'est pas égal au volume du cylindre irradié en jet mais bien inférieur [64]. En conséquence, l'énergie laser doit être optimisée pour obtenir une émission intense sans fluctuations des signaux. Le seuil de claquage est fonction du matériau analysé ; à titre d'exemple, des seuils de claquage de quelques matériaux reportés dans la littérature sont résumés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Seuil de claquage de différents matériaux.

Echantillon	Seuil de claquage (W/cm²)	Référence
Eau	5.10^{9}	[17]
Eau salée	4.10^{9}	[17]
Cyclohexane	$2,7.10^{11}$	[18]
Solide métallique (Zn)	$1,8.10^{8}$	[190]

L'influence de l'énergie laser sur l'intensité des raies de Cr, Mn et Ni ainsi que sur le fond a été étudiée à 2, 4, 6 et 8 mJ, correspondant respectivement à une irradiance de 34, 68, 102 et 136 GW/cm². Les mesures sont effectuées à partir de la circulation en jet de liquide (cf partie II) d'une solution à 1 g/L en Cr, Mn et Ni. Les autres paramètres LIBS tels que le délai, la largeur de la porte de mesure et le nombre de tirs ont été fixés respectivement à 500 ns, 2 µs et 20, correspondant à des valeurs classiques de détection. L'évolution de l'intensité des raies et du fond spectral en fonction de l'énergie est présentée sur la Figure 46(a-d).

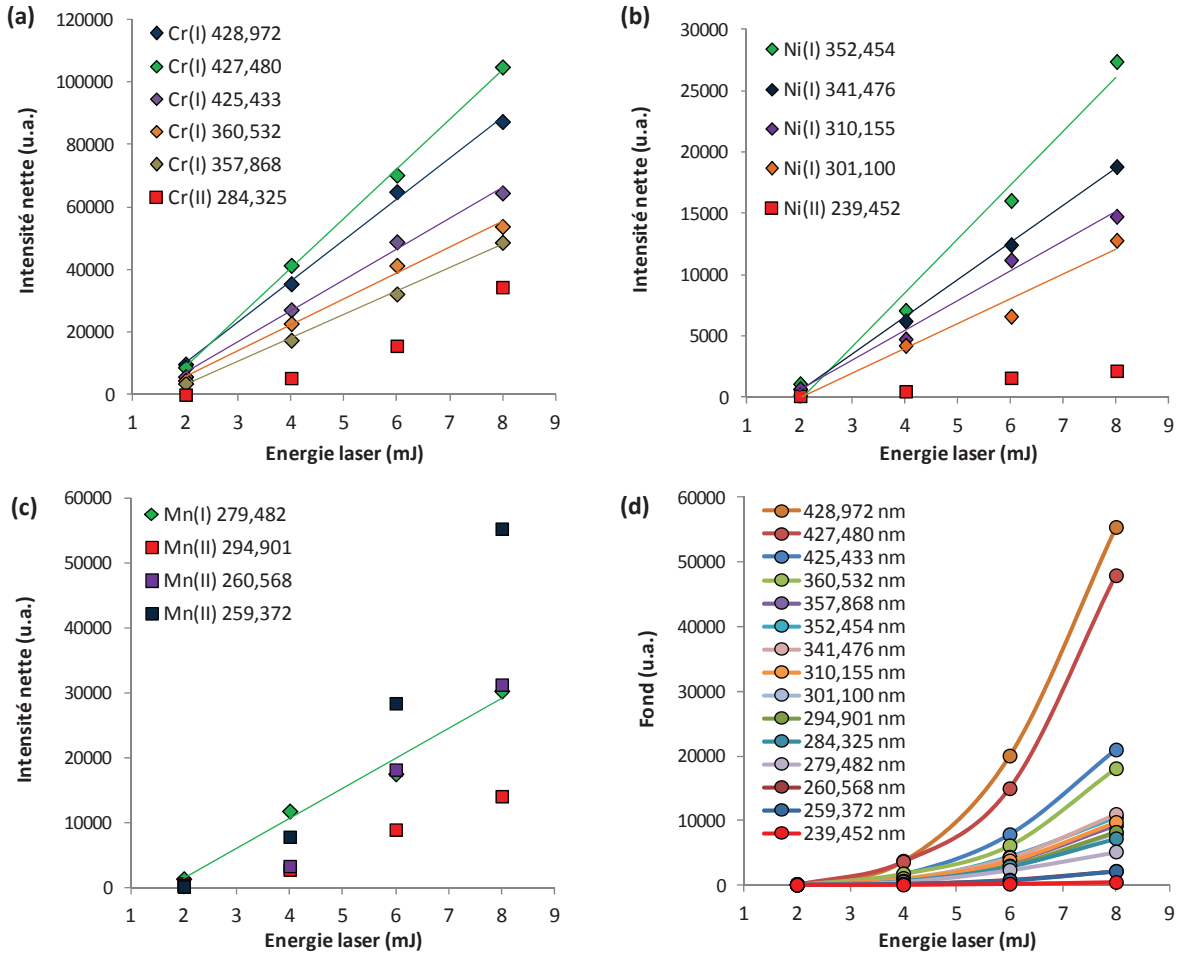

Figure 46 : Intensités nettes des raies de (a) Cr, (b) Ni et (c) Mn et (d) le fond en fonction de l'énergie laser.

Le maximum d'intensité des raies est obtenu pour une forte énergie (8 mJ). De manière générale, l'intensité nette des raies varie linéairement en fonction de l'énergie laser. Excepté pour l'élément manganèse, les raies ioniques du chrome et du nickel conduisent à une faible sensibilité même à forte énergie. Ceci s'explique par la faible sensibilité du spectromètre dans la région de longueur d'onde dans laquelle émettent ces raies ioniques (<300 nm). Le fond spectral augmente de manière importante en fonction de l'énergie laser. À forte énergie laser (8 mJ), la température ainsi que la densité électronique du plasma sont plus élevées et la quantité de matière ablatée est plus importante, conduisant à un signal plus intense. Par conséquent, le nombre d'électrons présents dans le plasma étant augmenté, le phénomène de Bremsstrahlung est accentué et conduit à un fond spectral plus important. Le fond continu lié à ce phénomène s'étend de 400 à 800 nm. Par conséquent, le fond spectral affecte de manière plus importante les raies d'émission de longueur d'onde comprise entre 400 nm et 800 nm, par exemple, la raie de Cr(I) 428,972 nm. La sensibilité du détecteur étant également meilleure dans la zone 300-400 nm, ces deux phénomènes se combinent. À l'opposé, une raie située dans l'UV telle que la raie Ni(I) 239,452 nm est beaucoup moins affectée par le fond.

L'influence de l'énergie laser employée pour l'ensemble des éléments sur l'écart-type relatif du fond (RSDb) a également été étudiée. L'évolution du RSDb de chaque raie d'émission en fonction de l'énergie laser est représentée sur la Figure 47.

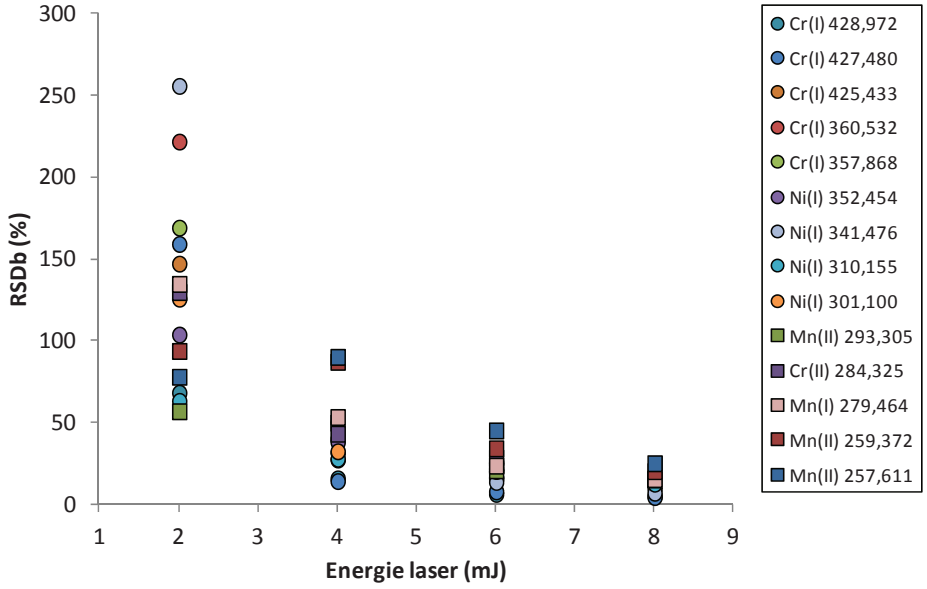

Figure 47 : RSDb en fonction de l'énergie laser.

L'ensemble des fonds au voisinage des raies d'émission des éléments Ni, Mn et Cr suivent la même tendance avec une diminution du RSDb en fonction de l'énergie laser. Cela signifie que les

fluctuations du fond sont faibles voire très faibles (de l'ordre du pourcent) à forte énergie. Le rapport signal sur bruit de chaque raie est ensuite calculé et tracé en fonction de l'énergie sur la Figure 48.

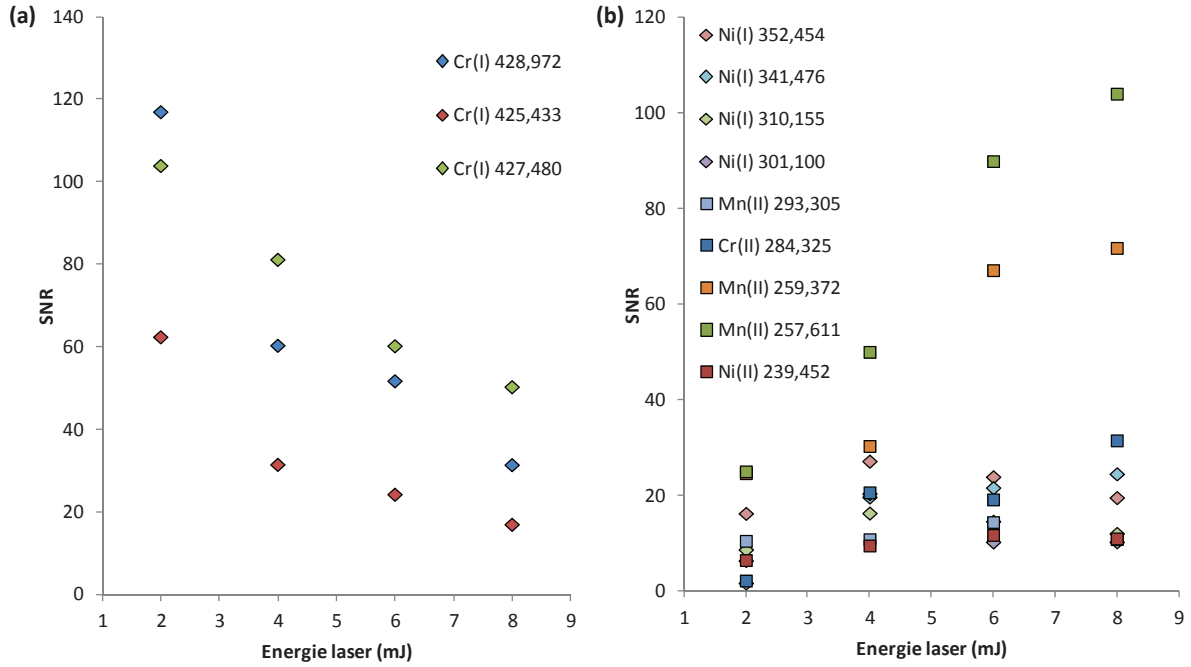

Figure 48 : Rapport signal sur bruit (a) des raies de longueur d'onde supérieure à 400 nm et(b) de longueur d'onde inférieure à 400 nm en fonction de l'énergie laser.

Comme nous l'avons vu, plusieurs phénomènes se combinent pour expliquer l'évolution des SNR. Trois tendances peuvent être dégagées de ces résultats. Les raies d'émissions de longueur d'onde supérieure à 400 nm telles que les raies Cr(I) 428,972, 425,430 et 427,480 nm émettent donc dans une zone spectrale où le fond est important. Le rapport signal sur bruit diminue fortement lorsque l'énergie augmente et l'optimum est alors obtenu pour une énergie de 2 mJ. La seconde tendance est observée pour les raies d'émissions de longueur d'onde autour de 300 nm, où le fond, son bruit et le signal évoluent parallèlement, conduisant ainsi à une faible évolution du SNR en fonction de l'énergie (cas des raies Ni(I) 352,454 nm et Ni(I) 341,476 nm). Enfin, une dernière tendance est considérée pour les raies de fortes énergies (raies II principalement) émettant dans la zone 200-300 nm, où le fond et son bruit sont faibles mais où le signal l'est également. Cependant, ce signal est bien plus intense à forte énergie. Dans ce cas, le SNR optimal est obtenu pour une énergie laser de 8 mJ. En conséquence, un compromis doit être trouvé pour l'ensemble des raies d'émission des éléments. En tenant compte du SNR, de l'intensité nette et du RSDb, une énergie de 8 mJ est retenue pour la suite de l'optimisation et semble être un bon compromis pour la détection de l'ensemble des éléments.

I.2 - Paramètres temporels

I.2.1 - Le délai avant le déclenchement de l'acquisition

Le délai insérée entre l'impulsion laser et le déclenchement de l'acquisition permet de démarrer la mesure au moment où le fond est le plus faible. En fonction de la nature de l'espèce émettrice (atomes, ions ou encore molécules diatomiques), ce délai doit être optimisé. L'objectif est de maximiser l'intensité de la raie d'émission tout en obtenant un fond spectral le plus faible possible. L'influence du délai sur les raies de chrome, de nickel et de manganèse a été étudiée. Trois valeurs de délai différentes ont été employées : 100, 600 et 1000 ns, correspondant respectivement à un délai court, moyen puis long. La largeur de la porte de mesure a été fixée à 1,5 µs. Le Tableau 19 résume l'influence du délai sur l'intensité nette, le fond, le rapport signal sur fond (SBR), le SNR et la limite de détection des raies ioniques et atomiques de chrome, de nickel et de manganèse.

Tableau 19 : Résultats de l'influence du délai sur les différents critères analytiques.

	Cr(I) 428,972 nm (E_{exc} = 23305 cm^{-1})				
Délai	**Intensité nette**	**Fond**	**SBR**	**SNR**	**LDD (mg/L)**
100 ns	127252	223917	1	21	142
600 ns	68032	1836	37	287	10
1000 ns	37262	259	144	453	7
	Ni(I) 352,454 nm (E_{exc} = 28365 cm^{-1})				
Délai	**Intensité nette**	**Fond**	**SBR**	**SNR**	**LDD (mg/L)**
100 ns	44747	44112	1	25	122
600 ns	12719	787	16	68	44
1000 ns	5608	149	38	120	25
	Mn(I) 279,464 nm (E_{exc} = 35770 cm^{-1})				
Délai	**Intensité nette**	**Fond**	**SBR**	**SNR**	**LDD (mg/L)**
100 ns	47936	24015	2	24	123
600 ns	10001	382	26	88	34
1000 ns	3590	58	62	140	21
	Cr(II) 284,325 nm (E_{sum} = 89736 cm^{-1})				
Délai	**Intensité nette**	**Fond**	**SBR**	**SNR**	**LDD (mg/L)**
100 ns	95024	32977	3	22	136
600 ns	7784	695	11	37	82
1000 ns	921	141	7	12	260
	Ni(II) 239,452 nm (E_{sum} = 103368 cm^{-1})				
Délai	**Intensité nette**	**Fond**	**SBR**	**SNR**	**LDD (mg/L)**
100 ns	7150	1782	4	18	166
600 ns	132	34	4	2	1361
1000 ns	53	9	6	3	937
	Mn(II) 259,372 nm (E_{sum} = 98502 cm^{-1})				
Délai	**Intensité nette**	**Fond**	**SBR**	**SNR**	**LDD (mg/L)**
100 ns	90083	9826	9	120	25
600 ns	9476	213	44	170	18
1000 ns	1979	44	45	80	37

Quels que soient l'élément et la nature de la raie observée (I ou II), lorsque le délai augmente, l'intensité nette diminue. Comme attendu, le fond spectral ainsi que son bruit diminuent, quelle que soit la longueur d'onde. Les raies ioniques émettant de manière plus intense avant les espèces atomiques, l'emploi d'un délai court (100 à 600 ns en fonction de l'élément) permet d'atteindre les meilleures performances. Pour les raies atomiques, les rapports signal sur bruit maximaux sont obtenus pour un délai de 1000 ns. Comme le montre le Tableau 19, les raies atomiques conduisent à des limites de détection plus basses. Aussi, un délai de 1000 ns sera donc retenu pour la suite de cette étude.

I.2.2 - La largeur de la porte de mesure

La largeur de la porte de mesure correspond, sur un tir laser, à la durée d'exposition du photo-détecteur au signal lumineux émis par le plasma. Le signal étant transitoire, avec une diminution globale du signal à mesure du refroidissement du plasma produit par laser, un compromis doit être trouvé. Dans la plupart des cas, la largeur de porte de mesure employée correspond approximativement à la durée de vie du plasma. Pour un délai moyen fixe (600 ns), des largeurs de porte de 1, 1,5 et 2 µs ont été étudiées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Résultats de l'influence de la largeur de la porte de mesure sur les différents paramètres analytiques.

		Cr(I) 428,972 nm				
Largeur de porte de mesure	**Intensité nette**	**Fond**	**Bruit**	**SBR**	**SNR**	**LDD (mg/L)**
1 µs	58501	1827	344	32	170	18
1,5 µs	68032	1836	237	37	287	10
2 µs	69471	2072	240	34	289	10
		Ni(I) 352,454 nm				
Largeur de porte de mesure	**Intensité nette**	**Fond**	**Bruit**	**SBR**	**SNR**	**LDD (mg/L)**
1 µs	10855	749	120	14	90	33
1,5 µs	12719	787	186	16	68	44
2 µs	13971	784	177	18	79	38
		Mn(I) 279,464 nm				
Largeur de porte de mesure	**Intensité nette**	**Fond**	**Bruit**	**SBR**	**SNR**	**LDD (mg/L)**
1 µs	10719	382	108	28	99	30
1,5 µs	10001	382	114	26	88	34
2 µs	10205	409	98	25	104	29

Sur cette gamme de temps, l'influence du temps d'intégration sur le signal n'est pas significative. Pour les trois éléments Mn, Cr et Ni, un compromis est trouvé : un délai optimal de 1000 ns et une largeur de porte de mesure optimale de 1,5 µs sont sélectionnés.

I.3 - Nombre de tirs laser

Le nombre de tirs laser employé pour l'acquisition d'un spectre est réalisé sur un seul point. Si à partir d'un échantillon solide de surface peu homogène, cette méthode est risquée pour l'obtention de signaux représentatifs et stables, dans le cas d'un liquide plus homogène et dont la surface sera renouvelée entre chaque tir laser (jet liquide), la sommation de spectres permet une amélioration potentielle du SNR et du RSD. Si le bruit prépondérant est lié à la détection, le signal va augmenter en fonction du nombre de photons comptés (n), tandis que le bruit augmente en fonction de $n^{1/2}$. Dans le cas où le jet de liquide et les paramètres de mesure sont stables, le RSD varie en fonction de $1/(n^{1/2})$; l'augmentation du nombre de spectres moyennés diminue alors potentiellement le RSD jusqu'à une certaine limite où le temps d'analyse devient long et l'amélioration du RSD peu significative.

Comme le montre la Figure 49, la sommation augmente l'intensité des raies de manière plus importante que le niveau du fond et du bruit, aboutissant à un meilleur rapport signal sur bruit.

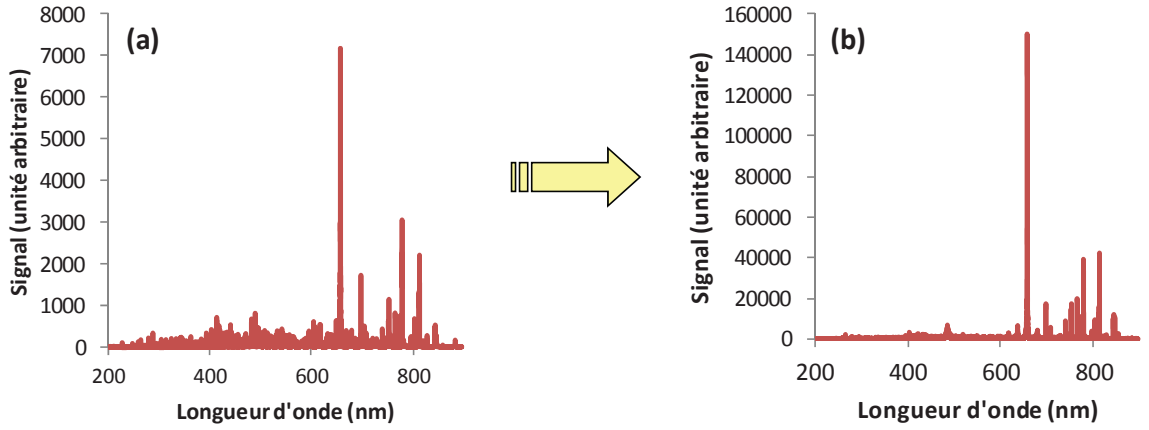

Figure 49 : Spectres d'une solution de Mn à 1000 mg/L correspondant à :
(a) analyse mono-tir et (b) somme de 20 mono-tirs.

Sur un flux de liquide circulant en continu en débit élevé, l'échantillonnage laser se fait sur une surface constamment renouvelée. La limite à l'amélioration du RSDb ou de la répétabilité sera le système de d'introduction de l'échantillon lui-même (stabilité du jet). Ce bruit, dit de scintillation, est une limite en nombre de spectres moyennés ou sommés au-delà duquel il est inutile d'aller car l'analyse devient alors trop longue, sans amélioration du RSDb. Pour cela, des analyses de 20, 50, 100 et 200 tirs laser ont été réalisées. Les intensités nettes, les RSDb et les limites de détection sont représentés en fonction du nombre de tirs employé (Figure 50).

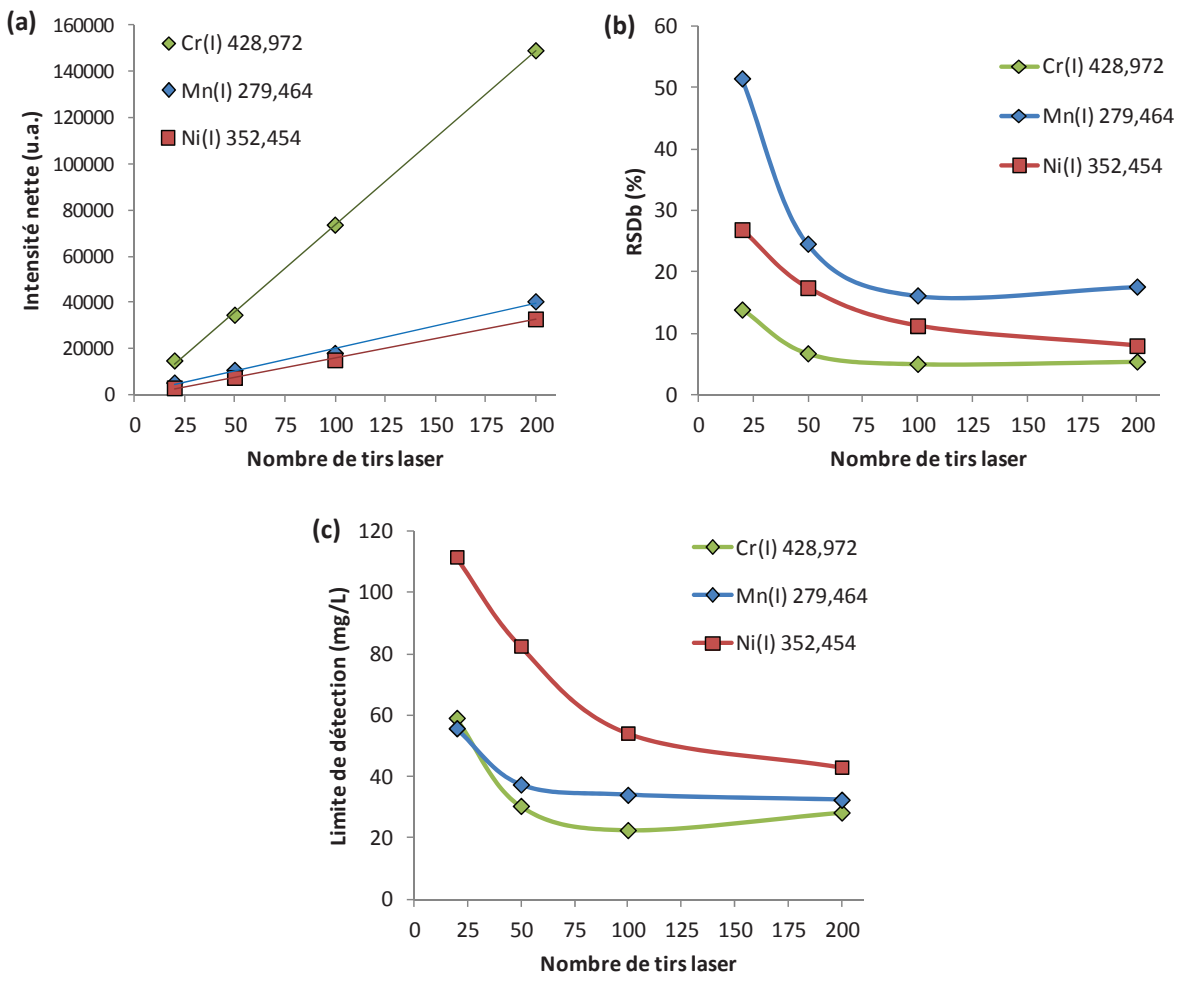

Figure 50 : Courbe de l'intensité nette (a), du RSDb (b) et de la limite de détection (c) d'une raie de chaque élément en fonction du nombre de tirs laser.

Seule une raie de chaque élément est représentée sur la Figure 50 car elles subissent toutes la même tendance lorsque le nombre de tirs laser augmente. En effet, l'intensité nette, le fond et le bruit varient linéairement en fonction du nombre de tirs laser. L'intensité nette augmentant plus rapidement que le niveau de fond lorsque le nombre de tirs laser augmente, le RSDb ainsi que le SNR en sont donc améliorés. En conséquence, les limites de détection s'en trouvent plus favorables. Toutefois, il convient de sélectionner un nombre de tirs laser raisonnable afin de ne pas trop allonger le temps d'analyse. Dans l'exemple, l'amélioration des limites de détection entre 100 et 200 tirs est peu significative. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de multiplier par deux le temps d'analyse. Le nombre de tirs laser optimal retenu est donc de 100.

Suite à cette dernière étape d'optimisation, les paramètres de travail seront :une énergie de 8 mJ, un délai de 1 µs, une porte de mesure de 1,5 µs, et chaque spectre sera la somme de 100 tirs consécutifs.

II - Critères analytiques

Dans les conditions établies précédemment, des droites d'étalonnage ont été construites pour les éléments d'intérêt. Afin d'étudier la linéarité de la réponse et de comparer la sensibilité dans les matrices d'intérêt, les limites de détection et de quantification ont été estimées à partir des différentes méthodes présentées dans la partie II, IV.4 -. Pour finir, la justesse a été évaluée.

II.1 - Construction des courbes d'étalonnage

Des solutions étalons contenant l'ensemble des éléments (Cr, Mn, Ni, Ba, Al, Sr, Mo, Co et Fe) ont été préparées ; les gammes de concentration sont indiquées dans le Tableau 21. La linéarité est estimée à partir de la méthode indiquée en partie II,IV.3 -. Pour p étalons dont la mesure est répétée cinq fois, on calcule un cœfficient de détermination, une pente ainsi qu'une incertitude sur la pente (s_{b1}). Ces paramètres de régression obtenus pour chaque élément sont résumés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Paramètres de la régression des droites d'étalonnage.

Elément	Gamme de concentrations (mg/L)	Raie d'analyse	Pente	s_{b1}	R^2
Mn	40 – 201	(II) 257,611	13	1	0,9761
Ni	202 - 998	(I) 352,454	19	0,5	0,9982
Fe	209 - 1008	(I) 358,120	9	0,5	0,9912
Mo	40 - 197	(I) 379,825	67	3	0,9926
Co	203 - 1004	(I) 389,407	8	0,5	0,9873
Al	42 - 218	(I) 396,152	235	5	0,9988
Sr	41 - 201	(II) 421,552	1178	68	0,9902
Cr	41 - 200	(I) 428,972	143	3	0,9986
Ba	40 - 200	(II) 455,403	1101	47	0,9945

Le cœfficient de détermination varie entre 0,976 et 0,999 suivant l'élément, ce qui montre une linéarité acceptable.

II.2 - Limites de détection et de quantification

La limite de détection de chaque élément a été calculée tout d'abord à partir du spectre pour les éléments Cr, Mn, Mo, Al, Sr, Ba, Ni, Fe et Co. Le spectre LIBS obtenu et les raies d'analyse sélectionnées sont représentés sur la Figure 51.

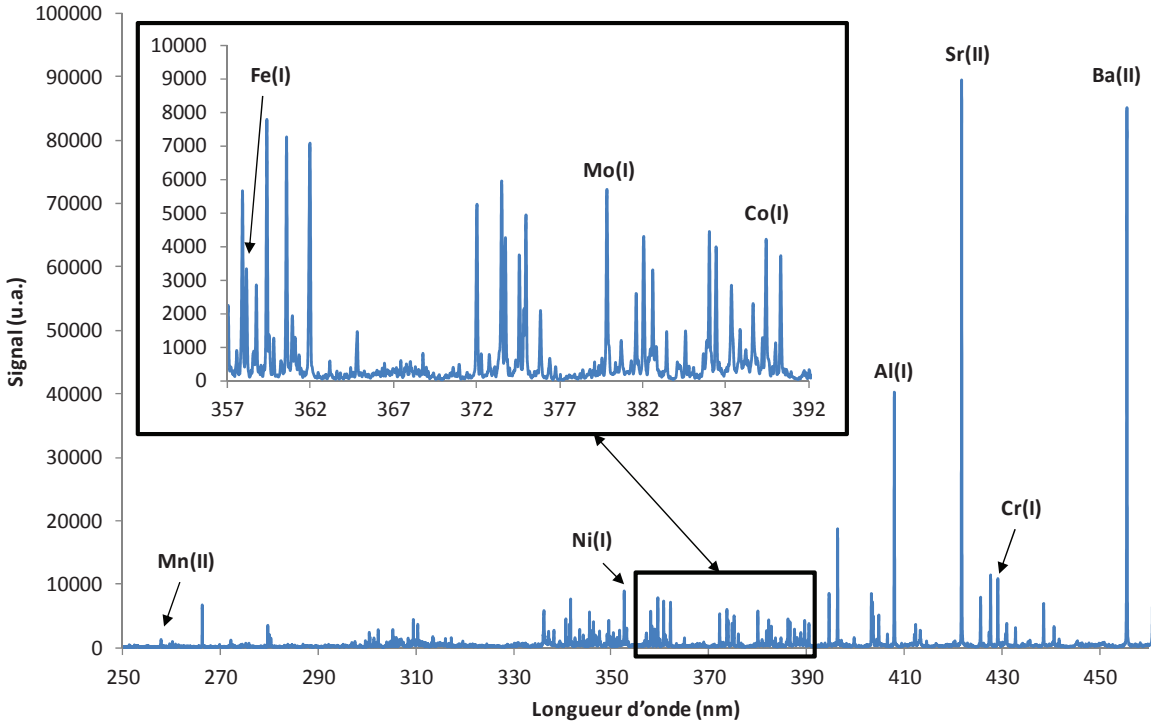

Figure 51 : Spectre LIBS d'une solution contenant Cr, Mn, Ni, Ba, Al, Sr et Mo dans les conditions optimales.

La Figure 52 présente les calculs de LDD réalisés pour les éléments suivants : Cr, Mn, Ni, Ba, Al, Sr, Mo, Co et Fe. Les limites de détection varient de quelques milligrammes par litre jusqu'à la centaine de milligrammes par litre en fonction de l'élément. Comme dans la plupart des spectrométries d'émission atomique avec détection optique, les éléments comme le baryum, l'aluminium ou encore le strontium sont très sensibles et détectés à des concentrations basses (<10 mg/L). D'autres éléments, comme le fer ou le cobalt, présentent des limites de détection plus élevées, de l'ordre de la dizaine à la centaine de milligrammes par litre. En comparaison, les limites de détection obtenues en ICP-OES sont en moyenne 100 fois plus basses. Ainsi, la spectrométrie LIBS ne permet pas l'analyse de traces. Son domaine d'intérêt réside donc dans la détermination rapide de concentrations allant de la centaine, voire dizaine, de milligrammes par litre au pourcent volume sans qu'aucune préparation d'échantillon ne soit nécessaire.

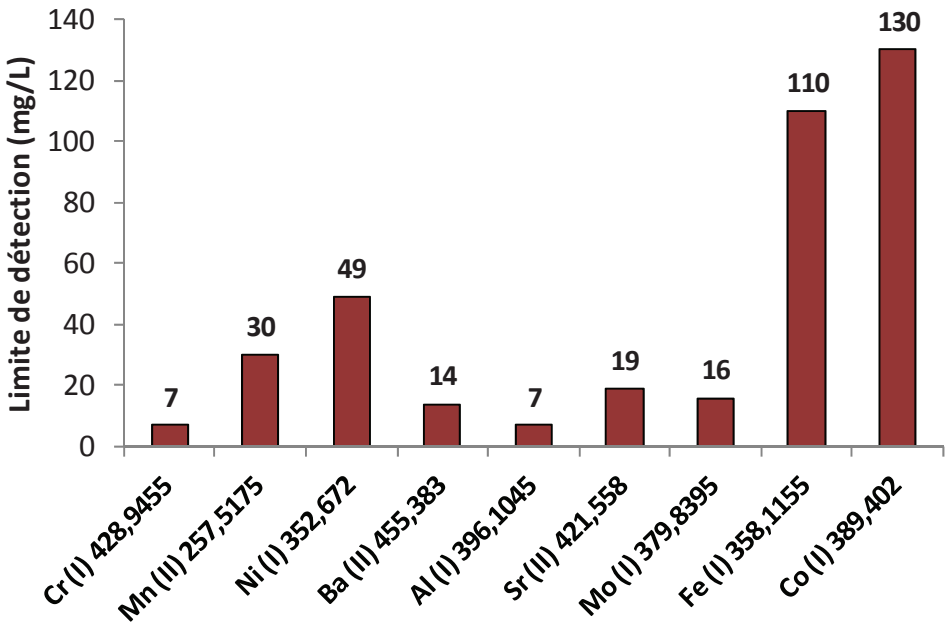

Figure 52 : Limites de détection calculées en jet liquide dans les conditions optimales d'analyse.

Les limites de détection et de quantification ont également été calculées à partir des droites d'étalonnage, à l'aide des différentes méthodes présentées dans la partie II, et sont représentées respectivement sur la Figure 53(a) et la Figure 53(b).

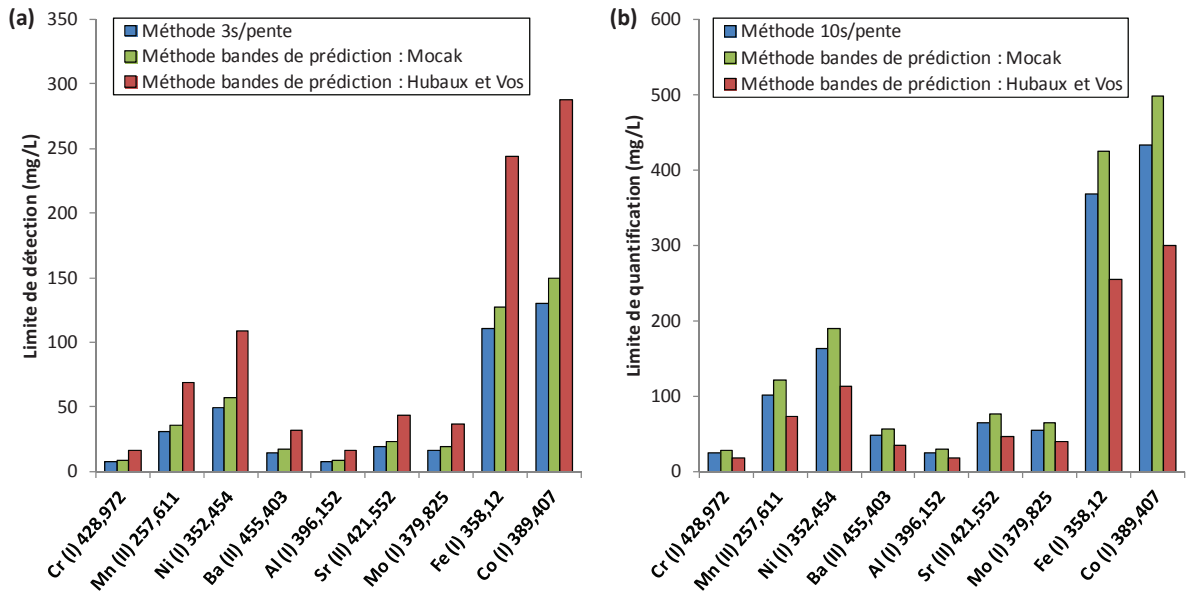

Figure 53 : (a) Limites de détection et (b) limites de quantification obtenues par les différentes méthodes d'estimation.

Les limites de détection et de quantification calculées à partir de la méthode 3s/p et de la méthode des bandes de prédiction (Mocak *et al.*) sont proches, signifiant ainsi que l'utilisation d'un point de mesure est bien représentatif de la pente. En fonction de la méthode des bandes de prédiction

employée (Mocak ou Hubaux et Vos), les limites de détection et de quantification n'aboutissent pas à des valeurs identiques. Cela s'explique facilement par les différentes définitions proposées (cf partie II, p. 108). En effet, la Figure 53(b) met clairement en évidence que la limite de quantification calculée par la méthode de Hubaux et Vos est inférieure à la limite de quantification obtenue par la méthode de Mocak. Il en est de même pour la limite de détection. De manière générale, les limites de détection et de quantification des éléments suivent la même tendance. Les valeurs obtenues par les méthodes fondées sur les bandes de prédiction sont généralement plus défavorables mais le calcul permet alors de tenir compte et de vérifier la linéarité de l'étalonnage ainsi que la bonne répétabilité des mesures.

II.3 - Évaluation de la justesse

Une estimation de la justesse a été réalisée à partir d'une solution synthétique analysée dans les mêmes conditions d'analyse que celles utilisées lors de l'étalonnage. Les teneurs en éléments dans cette solution modèle ont été choisies en fonction des limites de quantification obtenues précédemment. En effet, les éléments sensibles tels que Al, Sr, Ba, Cr et Mn sont présents à une concentration de 100 mg/L tandis que la concentration des éléments moins sensibles tels que Fe, Ni et Co est de 700 mg/L. Pour chaque élément, la concentration obtenue par l'analyse LIBS est calculée à partir des étalonnages externes et le taux de récupération est calculé de la manière suivante :

$$Taux\ de\ récupération\ (\%) = \frac{Concentration\ théorique}{Concentration\ dosage\ LIBS}\ x\ 100 \qquad \text{(Eq. 22)}$$

Le dosage est considéré comme juste lorsque le taux de récupération est égal à 100 %. Dans ce cas, la concentration du dosage LIBS est proche de la concentration cible. Outre la justesse, la répétabilité est un autre paramètre important du dosage. Le taux de récupération pour l'ensemble des éléments dosés ainsi que les barres d'erreurs correspondant à la répétabilité, calculée sur 5 mesures consécutives, sont représentés sur la Figure 54.

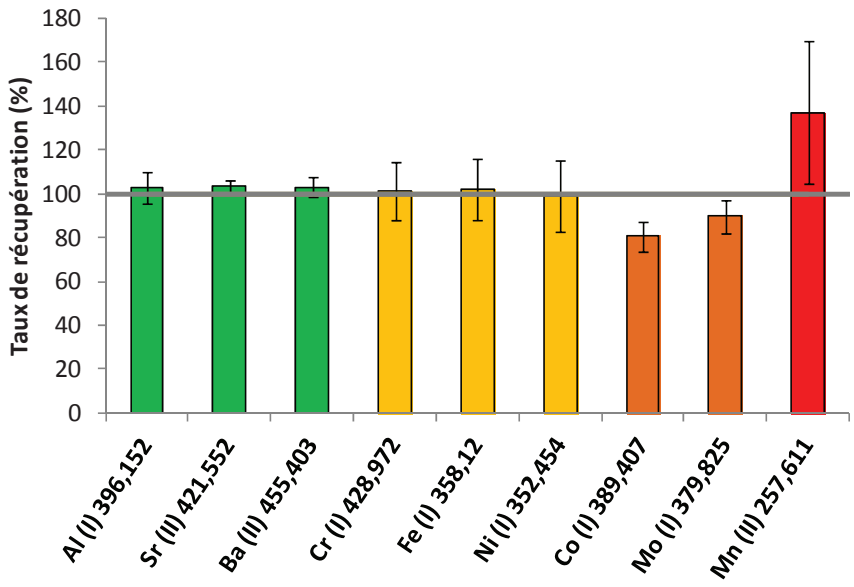

Figure 54 : Taux de récupération calculés à partir du dosage de la solution inconnue.

Les résultats sont fortement corrélés à l'intensité des raies choisies pour la détection. En vert sont représentés les taux de récupération des éléments aux raies sensibles (Ba, Sr et Al), conduisant à un dosage juste et répétable. Les taux de récupération des éléments Cr, Fe et Ni (en jaune) montrent également une bonne justesse du dosage, avec cependant une incertitude plus grande (RSD ≈ 15 %) dont le manque de sensibilité de ces trois raies peut être responsable. À l'inverse, les raies de Co et Mo (en orange) avec une répétabilité convenable (RSD ≈ 8 %) souffrent d'un manque de justesse (biais d'environ -18 %). Pour finir, le cas le plus défavorable est illustré par la raie Mn(II) 257,611 (en rouge). Le dosage conduit à une mauvaise justesse (biais de 30 % par rapport à la valeur cible) et à une mauvaise répétabilité (RSD = 24 %) en raison de la concentration en Mn se situant dans la partie basse de la gamme d'étalonnage.

III - Effet matrice

La présence d'un ou de plusieurs élément(s) facilement ionisable(s) tels que le sodium, le calcium ou bien encore le potassium en grande quantité dans la matrice est bien connue pour engendrer des effets de matrice [43]. Ces effets se traduisent par une variation du signal de l'analyte en présence d'un élément à forte concentration, sous forme de sel d'acide ou de solvant organique. Dans le cas d'un dosage par étalonnage externe classique, une sensibilité différente dans les étalons et dans les échantillons conduit à une mauvaise justesse. Dans le cadre de cette étude, l'intérêt s'est porté sur les effets liés à la présence de sel, le chlorure de sodium étant pris comme exemple.

Les plasmas employés en analyse (décharges, plasmas micro-ondes ou induits par radiofréquences) sont généralement hors équilibre thermodynamique ; ainsi, la température cinétique, à elle seule, ne peut décrire le système. Il est alors nécessaire de décrire plusieurs températures selon le phénomène physique observé, en associant à chaque forme d'énergie une température (température cinétique, température d'excitation, température de rotation, etc.). Pour l'analyse spectrochimique, la température d'excitation (ou de Boltzmann) est la plus utile. Cette température est aisément évaluée à partir de la loi de Boltzmann et l'intensité des raies spectrales (Eq. 23).

Ainsi, en posant comme hypothèse que le plasma est à l'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 (cf partie I, p. 45).

$$\frac{I_i}{I_a} = \left(\frac{4{,}83\times 10^{21}}{n_e}\right)\left(\frac{g_i\,A_i\,\lambda_a}{g_a A_a\,\lambda_i}\right) T_e^{3/2}\, e^{\left(-\frac{E_{ion}}{kT_e}\right)}\, e^{\left[\frac{-\left(E_{exc,i}-E_{exc,a}\right)}{kT_{exc}}\right]} \qquad \text{(Eq. 23)}$$

avec

A : probabilité de transition (s^{-1})

g : poids statistique ou dégénérescence du niveau électronique

E_{exc} et E_{ion} : énergies d'excitation et d'ionisation (cm^{-1})

k : constante de Boltzmann

n_e : densité électronique du plasma (cm^{-3})

T_e et T_{exc} : température d'ionisation et température d'excitation du plasma (K) (on suppose $T = T_e = T_{exc}$)

Ainsi, en ICP-OES, en supposant un plasma à l'ETL et composé majoritairement d'argon, il est possible de calculer le rapport théorique Mg(II) 280,270 nm/Mg(I) 285,213 nm et de contrôler ainsi en conditions réelles, si l'injection d'une matrice chargée fait dévier le plasma de son état initial [191]. Dans le cas des plasmas LIBS, plus denses et composés de différents éléments à concentrations élevées, en supposant également un ETL atteint et une composition connue du plasma, Tognoni *et al.* ont proposé une approche similaire, fondée sur la combinaison des rapports d'intensité de raies de deux éléments différents [192]. Ainsi, l'utilisation du double ratio permet d'estimer la température et la densité électronique du plasma, et ainsi d'identifier rapidement la présence d'effets de matrices. Pour cela, il suffit de mesurer les rapports d'intensités d'une raie ionique et d'une raie atomique de deux éléments différents a et b ; le double ratio R_a/R_b peut alors être utilisé et se définit de la manière suivante :

$$\frac{R_a^{II/I}(T,n_e)}{R_b^{II/I}(T,n_e)} = \left(\frac{F^{exp}(\lambda_{II})}{F^{exp}(\lambda_I)}\right)_a \left(\frac{F^{exp}(\lambda_I)}{F^{exp}(\lambda_{II})}\right)_b \left(\frac{A_{ij}^{II}\, g_i^{II}}{A_{kl}^{I}\, g_k^{I}}\right)_a \left(\frac{A_{kl}^{I}\, g_k^{I}}{A_{ij}^{II}\, g_i^{II}}\right)_b e^{-\left\{\left[(E_i^{II}+E_{ion})-E_k^I\right]_a-\left[(E_i^{II}+E_{ion})-E_k^I\right]_b\right\}/(k_B\, T)}$$

(Eq. 24)

avec

E, A et g sont définis à l'équation 23, ils se rapportent ici aux éléments a et b

$R^{II/I}$: rapport d'intensité d'une raie ionique sur une raie atomique

k_B : constante de Boltzmann = 1,3806 10^{-23} J.K^{-1}

T : température du plasma (K)

F^{exp} : fonction expérimentale efficace tenant compte de la réponse spectrale du système de détection. La sélection de raies proches en longueur d'onde conduit à approximer les termes $\left(\frac{F^{exp}(\lambda_{II})}{F^{exp}(\lambda_I)}\right)_a$ et $\left(\frac{F^{exp}(\lambda_I)}{F^{exp}(\lambda_{II})}\right)_b$ comme étant égaux à 1.

Lorsque le double ratio $\frac{R_a^{II/I}}{R_b^{II/I}}$ est mesuré expérimentalement et que la température du plasma est la seule inconnue de l'équation, T peut être dérivé numériquement de l'équation 24 :

$$T = \frac{1}{k_B}\ \frac{\left[(E_i^{II}+E_{ion})-E_k^I\right]_a-\left[(E_i^{II}+E_{ion})-E_k^I\right]_b}{ln\left[\left(\frac{F^{exp}(\lambda_{II})}{F^{exp}(\lambda_I)}\right)_a \left(\frac{F^{exp}(\lambda_I)}{F^{exp}(\lambda_{II})}\right)_b \left(\frac{A_{ij}^{II}\, g_i^{II}}{A_{kl}^{I}\, g_k^{I}}\right)_a \left(\frac{A_{kl}^{I}\, g_k^{I}}{A_{ij}^{II}\, g_i^{II}}\right)_b \frac{R_a^{II/I}}{R_b^{II/I}}\right]} \quad \text{(Eq. 25)}$$

En considérant la loi de Saha, le rapport $R^{II/I}$ d'un élément est directement relié à la température et la densité électronique du plasma. Dans notre cas, la température étant déterminée précédemment, la mesure expérimentale du rapport $R^{II/I}$ de l'élément a ou de l'élément b permet de calculer la densité électronique de la manière suivante :

$$n_e = \frac{F^{exp}(\lambda_{II})}{F^{exp}(\lambda_I)}\ \frac{4.83\ 10^{15}}{R^{II/I}}(T)^{3/2}\ \frac{A_{ij}^{II}\, g_i^{II}}{A_{kl}^{I}\, g_k^{I}}\, e^{-\left[(E_i^{II}+E_{ion})-E_k^I\right]/(k_B\, T)} \qquad \text{(Eq. 26)}$$

Comme le montre l'équation 24, la sensibilité du double ratio aux variations de température du plasma dépend majoritairement du terme exponentiel. Il convient donc d'effectuer un choix judicieux pour sélectionner les raies d'émission de deux éléments pour ce calcul. D'une part, les raies sélectionnées ne doivent pas être interférées par un autre élément, être saturées ou bien encore auto-absorbées. D'autre part, la valeur absolue du terme $|[(E_i^{II}+E_{ion})-E_k^I]_a-[(E_i^{II}+E_{ion})-E_k^I]_b|$ doit être la plus grande possible, c'est-à-dire que l'écart d'énergie entre l'élément a et l'élément b doit être le plus élevé possible, afin de bénéficier de la meilleure sensibilité du double ratio aux variations de température. En tenant compte de ces critères et en fonction des raies d'émission

disponibles sur les spectres précédents, le choix s'est porté sur des raies ioniques et atomiques du chrome et du baryum. Les paramètres des raies sélectionnées pour le double ratio sont résumés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Paramètres des raies de Cr et de Ba sélectionnées pour le double ratio.

Elément	Raie atomique		Raie ionique		E_{ion} (cm^{-1})	$(A^{II}_{ij}\, g^{II}_{i})/(A^{I}_{kl}\, g^{I}_{k})$	$[(E^{II}_{i} + E_{ion})-E^{I}_{k}]$ (cm^{-1})
	λ (nm)	E^{I}_{k} (cm^{-1})	λ (nm)	E^{II}_{i} (cm^{-1})			
Cr	357,875	27935	283,563	47752	54576	1,802	74393
Ba	553,548	18060	493,408	20262	42035	0,534	44237

Quatre solutions contenant 1000 mg/L de baryum et 2000 mg/L de chrome ont été préparées avec des teneurs croissantes en sel : 0, 10, 100 et 300 g/L en NaCl, soit 4, 40 et 120 g/L en sodium respectivement. Le double ratio R_{Ba}/R_{Cr} a été mesuré expérimentalement pour chaque solution puis les températures et les densités électroniques ont été calculées respectivement à partir des équations 25 et 26.

Tableau 23 : Température et densité électronique du plasma estimées par la méthode du double ratio en fonction de la teneur en sodium.

[Na] (g/L)	**R_{Ba}/R_{Cr}**	**T (K)**	**n_e (cm^{-3})**
0	133	7098	$1,34 \times 10^{16}$
4	102	7418	$3,33 \times 10^{16}$
40	78	7790	$8,42 \times 10^{16}$
120	68	7975	$1,25 \times 10^{17}$

Comme le montre le Tableau 23, le ratio R_{Ba}/R_{Cr} diminue lorsque la teneur en sodium augmente. De plus, la température et la densité électronique du plasma augmentent fortement en fonction de la teneur en sel. En exemple, la température du plasma généré sur l'eau (solution sans sel) est d'environ 7000 K avec une densité électronique de $1,34.10^{16}$ cm^{-3}, tandis que la température du plasma généré sur la solution contenant 120 g/L de sodium est d'environ 8000 K avec une densité électronique de $1,25.10^{17}$ cm^{-3}. Par conséquent, l'apport de sodium engendre clairement des effets de matrice et modifie les équilibres ainsi que les étapes d'ionisation et d'excitation des éléments dans le plasma.

La présence de sodium conduit à une augmentation importante de la densité électronique car cet élément est facilement ionisable, ce phénomène est observé dans la majorité des sources d'atomisation (flammes et plasmas). De même, une variation importante de la température du

plasma est mesurée dans l'eau et dans la solution saline. L'intensité d'émission étant fonction de la température de la source, l'effet de matrice lié à cette variation sera par conséquent important. Il convient donc de caractériser et de quantifier les variations induites par le sodium sur l'intensité des raies d'émission de l'ensemble des éléments étudiés. Pour une même concentration en élément recherché, des variations de concentration en sel similaires aux précédentes sont étudiées : 10, 100 et 300 g/L en NaCl, soit 4, 40 et 120 g/L en sodium. Pour réaliser cette étude, plusieurs solutions ont été préparées : l'une contenant 500 mg/L en Mn, Ni et Cr et l'autre contenant Sr, Ba et Al à 500 mg/L. Suite à l'analyse des différentes solutions dans les conditions optimisées précédemment, une comparaison des signaux par rapport à la référence mesurée dans l'eau est présentée sur la Figure 55. L'effet de l'interférent est calculé à partir de la valeur absolue du biais suivant :

$$Biais\ (\%) = \left|1 - \frac{Intensité\ de\ l'élément\ dans\ la\ matrice}{Intensité\ de\ l'élément\ dans\ l'eau}\right| \times 100 \quad \text{(Eq. 27)}$$

L'effet matrice induit par la présence d'un élément facilement ionisable sur le signal de l'analyte peut être exaltant ou dépressif. Dans le cas où la présence d'un élément dans la matrice n'affecte pas le signal de l'analyte, l'intensité de l'élément dans la matrice est équivalente à l'intensité de l'élément dans l'eau ; le biais est donc nul. Les résultats obtenus sur le traitement des raies atomiques montrent que plus la concentration en sodium augmente et plus l'effet sur le signal des éléments est important. L'effet du sodium sur les raies atomiques est exaltant et le signal d'un élément peut être multiplié par deux en présence de sodium à 120 g/L, par rapport au signal dans l'eau. En moyenne, un effet de 150 % est observé pour une concentration en sodium de 120 g/L.

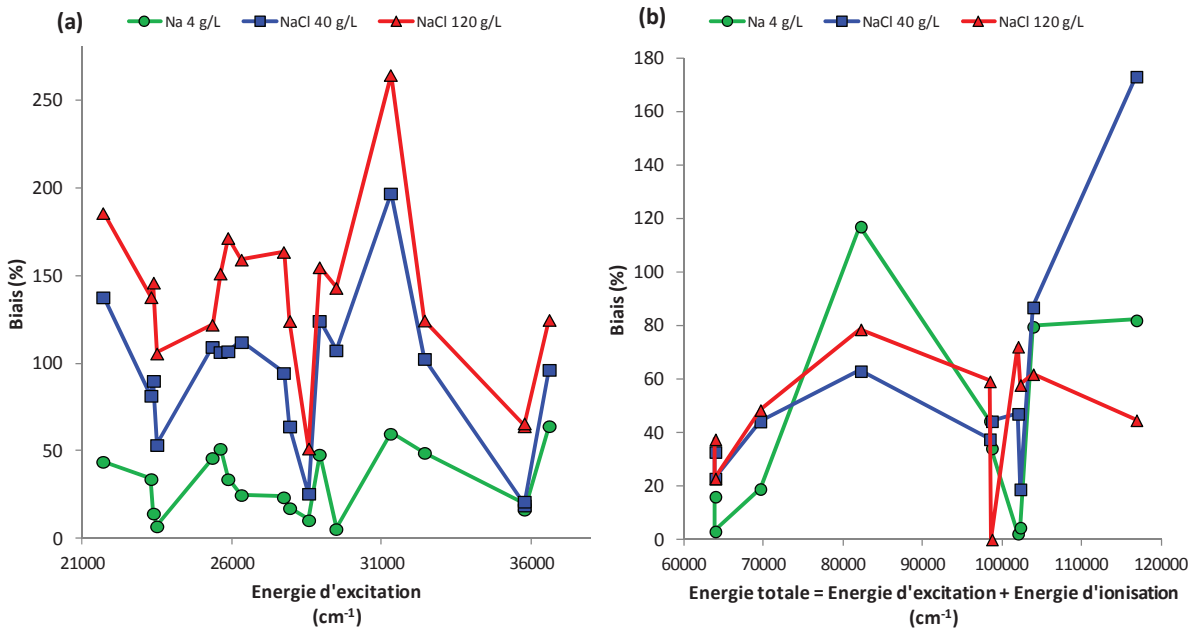

Figure 55 : Effet de la concentration en Na sur le signal des éléments (a) raies atomiques et (b) raies ioniques.

Contrairement à l'effet du sodium observé sur les raies atomiques, l'effet sur l'ensemble des raies ioniques ne présente pas de tendance significative commune. Cependant, les raies ioniques Ba(II) 455,403 nm, Ba (II) 614,171 nm et Sr(II) 421,552 nm, ayant des énergies totales comprises entre 60000 et 70000 cm^{-1}, sont sensibles et semblent suivre la même tendance que les raies atomiques. Les raies ioniques d'énergie totale supérieure à 70000 cm^{-1} émettent dans une région de longueur d'onde où le spectromètre offre peu de sensibilité (230-280 nm). Il est donc difficile d'exploiter les résultats et de dégager une tendance pour ces raies difficilement détectées. Toutefois, de manière globale, l'ensemble des raies ioniques est beaucoup moins affecté par la présence de sodium, même à forte teneur (120 g/L en Na).

IV - Normalisation

Dans ce travail, nous avons vu que les raies les plus sensibles des éléments recherchés étaient des raies atomiques. Comme nous l'avons constaté précédemment, elles sont malheureusement fortement affectées par la présence de sodium. Il sera donc important de compenser ces effets de matrice afin d'obtenir une justesse correcte du dosage des éléments. En analyse, l'utilisation d'un étalon interne permet de suivre l'évolution du signal, soit en fonction des variations de quantités d'échantillon injectées ou ablatées, soit en fonction des variations de signal dues à une variation de la matrice (autres éléments et molécules de l'échantillon).

En spectrométrie optique, la richesse d'un spectre d'émission permet de sélectionner a priori un grand nombre de candidats en tant qu'étalons internes. Il est possible de normaliser la raie de l'analyte par une raie du gaz ambiant, une raie de la matrice, d'un élément ajouté ou présent en concentration connue ou bien encore par le fond spectral. Contrairement à la normalisation par une raie issue du gaz ambiant, la normalisation par un élément de la matrice nécessite la connaissance de sa concentration dans chaque échantillon, ce qui limite parfois son application. Les raies de gaz ou la mesure du fond spectral reposent sur l'hypothèse que ces intensités sont bien fonction de la matrice qui est analysée, ce qui est vérifié en spectrométrie LIBS où l'on travaille sur le plasma de l'échantillon. Trois analytes ont été sélectionnés pour cette étude, l'aluminium, le strontium et le chrome et différentes normalisations ont été testées. L'air étant employé comme gaz de gainage, des raies d'oxygène, d'hydrogène ou bien encore d'azote sont détectées sur le spectre et peuvent être employées comme étalon interne aussi bien dans des matrices salines que dans la matrice eau. Les raies intenses sont écartées car elles sont souvent saturées, tout comme les raies de résonance qui sont souvent auto-absorbées. La comparaison des signaux nets ou normalisés dans la matrice saline par rapport à la référence mesurée dans l'eau a été calculée à partir des expressions suivantes :

$$Effet\ (\%) = \frac{Intensité\ nette\ de\ l'élément\ dans\ la\ matrice}{Intensité\ nette\ de\ l'élément\ dans\ l'eau} \times\ 100 \quad \text{(Eq. 28)}$$

$$Effet\ (\%) = \frac{(Intensité\ de\ l'élément/Intensité\ de\ l'étalon\ interne)\ dans\ la\ matrice}{(Intensité\ de\ l'élément/Intensité\ de\ l'étalon\ interne)\ dans\ l'eau} \times\ 100 \quad \text{(Eq. 29)}$$

Lorsque la normalisation est efficace, l'effet est égal à 100 %, ce qui signifie qu'aucun biais n'est présent entre la matrice saline et la matrice de référence (l'eau). Les effets de la concentration en sodium ajouté sur les signaux nets sans normalisation sont représentés sur la Figure 56(a). Pour l'ensemble des raies étudiées (Al(I) 309, Al(I) 396, Sr(I) 407, Sr(II) 460, Cr(I) 357 et Cr(I) 427 nm), plus la concentration en sel augmente et plus l'effet sur les raies est important. En exemple, le signal net de la raie de Sr(II) 460 peut être triplé en présence de sodium à 120 g/L par rapport à l'eau. Les effets sont donc très importants sans normalisation du signal. Les signaux nets normalisés par la raie d'hydrogène H(I) 656 nm, par la raie d'azote N(I) 821 nm et par la raie d'oxygène à 844 nm sont représentés sur la Figure 56. Les échelles des ordonnées ont été volontairement fixées de manière identique à la Figure 56(a) (gamme 0-350 %) afin de mettre clairement en évidence l'amélioration apportée par la normalisation. En effet, en normalisant par une raie du gaz ambiant, les effets liés à la présence de sodium dans la matrice sont fortement atténués. Malgré la limitation de ces effets, la normalisation par une raie de gaz ne permet pas de corriger parfaitement les effets de matrice entre l'eau et les différentes matrices salines. En effet, comme le montrent les histogrammes, les raies de Cr(I) comportent un biais de 39 à 94 % par rapport à la matrice eau suivant la raie de gaz employée lors de la normalisation.

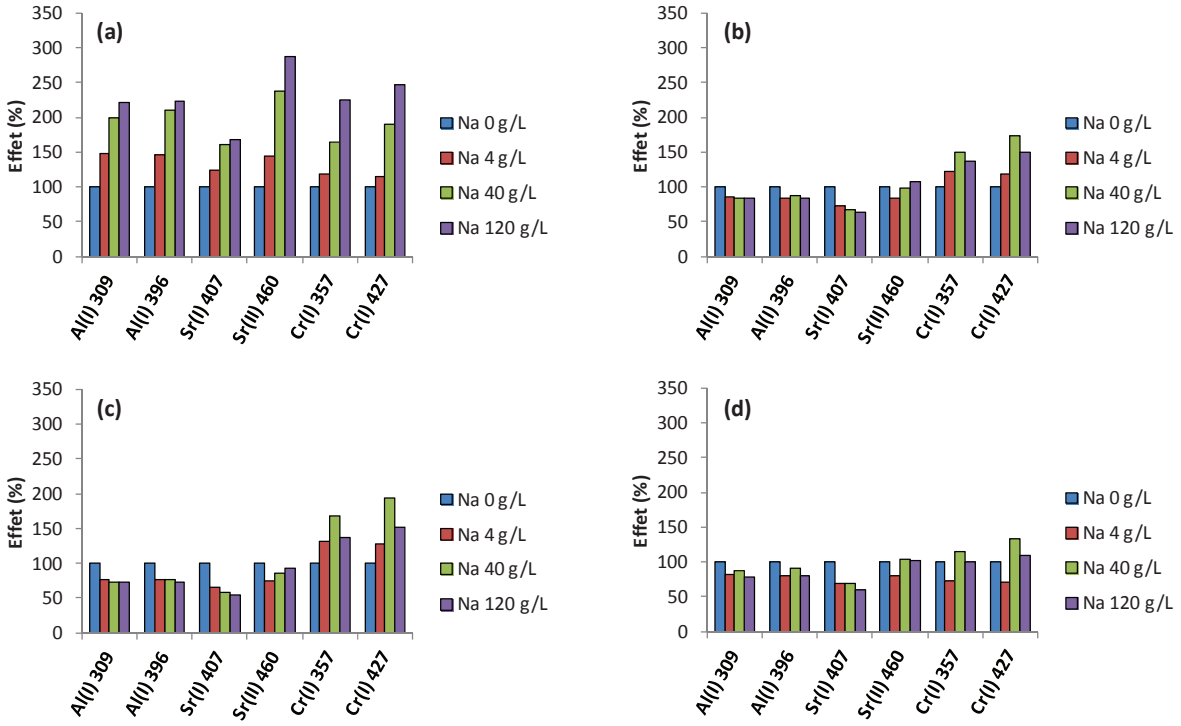

Figure 56 : **Effet de la concentration en Na sur le signal des éléments (a) sans normalisation et avec normalisation par (b) H(I) 656 nm, (c) N(I) 821 nm et (d) O(I) 844 nm.**

Par ailleurs, la reproductibilité de la normalisation est un paramètre important lors de la sélection de l'étalon interne. Pour cela, des tests de normalisation par les différentes raies de gaz ont été réalisés sur trois jours pour l'eau et la matrice saline contenant 120 g/L de sodium. La Figure 57 représente la référence (eau), les signaux nets des éléments et les signaux normalisés par la raie d'hydrogène, la raie d'azote ou bien encore la raie d'oxygène. Les résultats montrent que la normalisation par une raie du gaz ambiant limite les effets de matrice mais de manière non reproductible. Les variations des signaux du gaz ambiant sont probablement dues à des fluctuations de production du plasma d'un jour à l'autre, le débit de gainage n'étant contrôlé qu'à partir d'un débitmètre à bille par exemple.

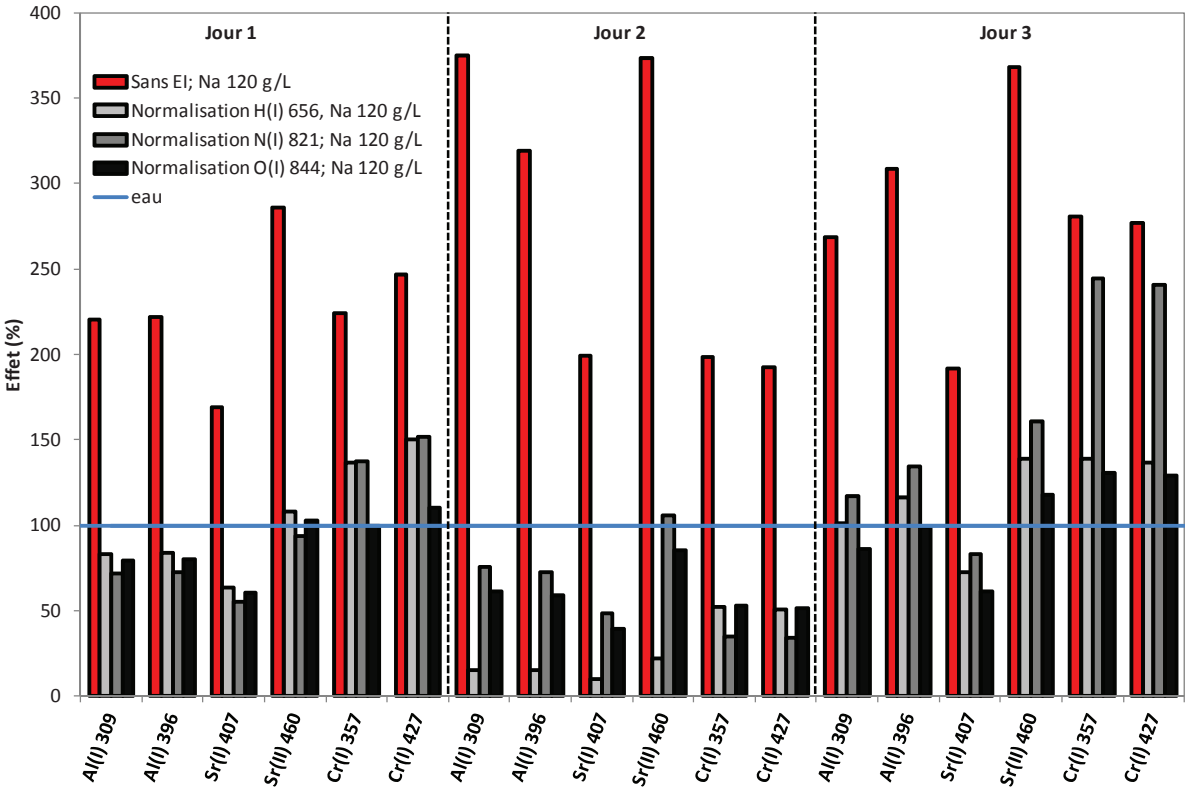

Figure 57 : Reproductibilité de la normalisation par différentes raies de gaz et sans étalonnage interne (sans EI) sur les éléments Al, Sr et Cr sur trois jours.

Par conséquent, dans le cas extrême d'un étalonnage dans l'eau et d'un échantillon salin, le résultat analytique reste juste à 20 % près.

Si un appariement de matrices est conservé entre les étalons et les échantillons comportant des teneurs variables en sel, il est envisageable de normaliser le signal de l'analyte avec une raie de la matrice. Une gamme de concentration du sodium allant de 4 à 120 g/L a été évaluée. Le sodium est un alcalin possédant peu de raies d'émission et les énergies d'excitation des raies ioniques étant très élevées, seules des raies atomiques de très faibles énergies sont détectées au moment choisi pour la détection LIBS (Figure 58). Les raies Na(I) 588 et 589 nm sont les raies les plus intenses du sodium. Toutefois, à partir de 40 g/L, ces raies d'émission sont saturées et ne peuvent donc pas être employées pour la normalisation. Seule la raie Na(I) 330 nm ne subit ni interférence spectrale ni saturation et peut donc être utilisée pour la normalisation. Le sodium étant choisi comme étalon interne, et en supposant sa concentration connue dans chaque échantillon, les rapports d'intensité élément/Na(I) 330 nm et les rapports de concentration élément/Na peuvent être calculés.

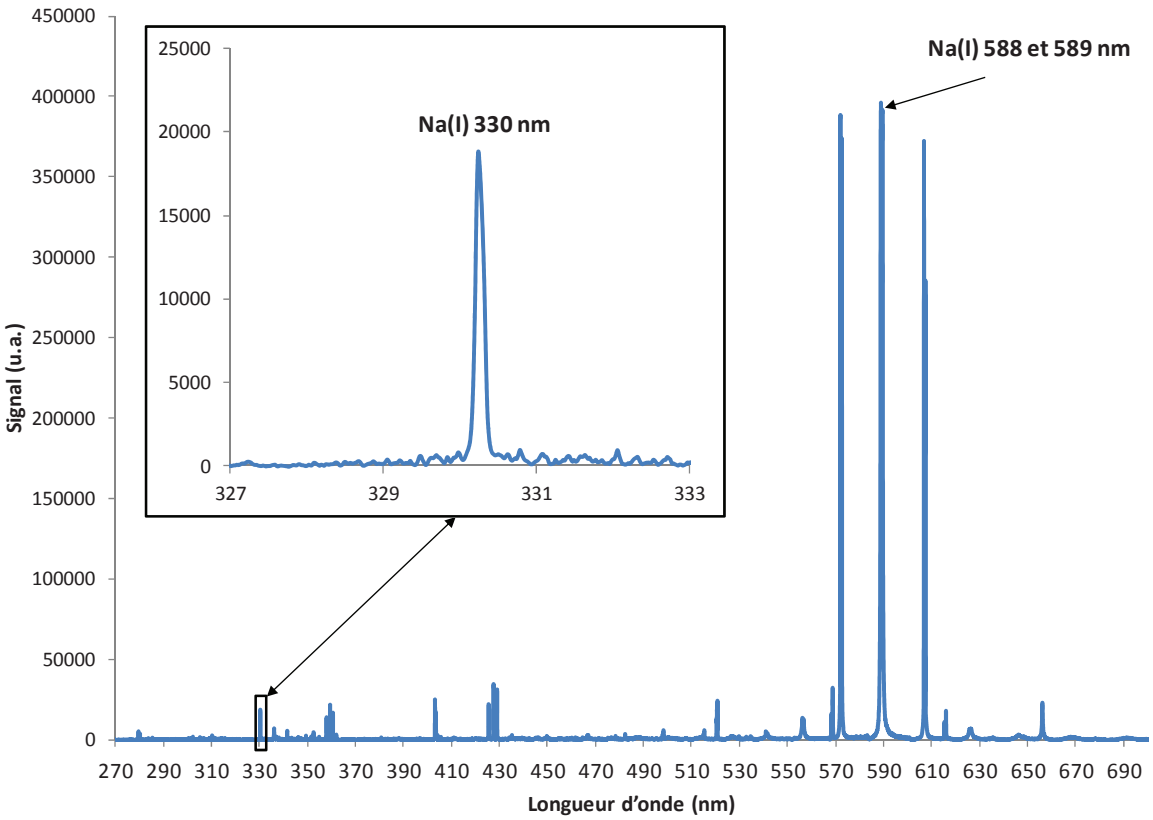

Figure 58 : Raies de sodium détectées sur le spectre LIBS d'une solution de Cr, Ni et Mn contenant 40 g/L en Na.

Les résultats obtenus sur l'aluminium, le strontium et le chrome sont résumés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Etalonnage interne des éléments Sr, Al et Cr par le sodium.

[Na] (g/L)	[élément]/[Na]	Al(I)309 /Na(I)330	Al(I)396 /Na(I)330	Sr(I)407 /Na(I)330	Sr(I)460 /Na(I)330	Cr(I)357 /Na(I)330	Cr(I)427 /Na(I)330
4	0,125	3,2	17,0	28,9	49,5	3,80	7,8
40	0,013	0,5	2,9	4,4	9,7	0,75	1,8
80	0,006	0,4	1,8	2,3	6,4	0,40	1,0
100	0,005	0,3	1,4	1,8	4,9	0,38	0,9
120	0,004	0,2	1,2	1,9	4,7	0,35	0,8
cœfficient de corrélation		**0,9995**	**0,9994**	**0,9995**	**0,9991**	**0,9988**	**0,9972**

Les rapports d'intensité et de concentration entre l'élément recherché et le sodium sont très fortement corrélés, avec des cœfficients de corrélation allant de 0,9972 à 0,9995. Par conséquent, l'utilisation du sodium comme étalon interne peut être envisagée pour corriger les effets de matrice générés dans des matrices salines à différentes teneurs en sodium. La reproductibilité de la procédure de normalisation par l'étalon interne a été testée sur trois échantillons de teneur en sodium de 80, 100 et 120 g/L sur deux jours. Le Tableau 25 présente les rapports d'intensité et de concentration entre le strontium, l'aluminium ou le chrome d'une part et le sodium d'autre part,

obtenus sur deux jours. Les résultats mettent en évidence une bonne reproductibilité des rapports d'intensités d'un jour à l'autre.

Tableau 25 : Reproductibilité de l'étalonnage interne des éléments Sr, Al et Cr par le sodium.

	[Na] (g/L)	[élément]/[Na]	Al(I)309 /Na(I)330	Al(I)396 /Na(I)330	Sr(I)407 /Na(I)330	Sr(I)460 /Na(I)330	Cr(I)357 /Na(I)330	Cr(I)427 /Na(I)330
Jour 1	**80**	0,006	0,4	1,8	2,3	6,4	0,40	1,0
	100	0,005	0,3	1,4	1,8	4,9	0,38	0,9
	120	0,004	0,2	1,2	1,9	4,7	0,35	0,8
Cœfficient de corrélation			**0,9995**	**0,9994**	**0,9995**	**0,9991**	**0,9988**	**0,9972**
Jour 2	**80**	0,006	0,4	2,1	2,7	6,5	0,42	1,0
	100	0,005	0,3	1,6	2,0	5,6	0,40	0,9
	120	0,004	0,2	1,4	1,8	5,0	0,36	0,8
Cœfficient de corrélation			**0,9864**	**0,9784**	**0,9735**	**0,9989**	**0,9906**	**0,9925**

L'utilisation du sodium en tant qu'étalon interne permet alors le dosage d'éléments dans des matrices aqueuses comportant des teneurs variables en éléments facilement ionisables tels que le sodium, le calcium ou bien encore le potassium. Cette méthode de normalisation compense les effets de matrice générés par la présence de sodium dans une matrice aqueuse. Toutefois, dans le cas d'une matrice organique contenant du sodium, il convient d'effectuer une nouvelle étude approfondie afin de valider la compensation des effets de matrice de l'étalon interne.

Conclusion

Dans le cas d'une matrice modèle, l'eau, les différents paramètres LIBS ont été étudiés et optimisés. L'optimisation a montré que les limites de détection les plus basses sont atteintes avec les raies atomiques les plus sensibles. Des limites de détection allant du mg/L à la centaine de mg/L ont été obtenues en fonction de l'élément recherché. Ces limites de détection sont en accord avec celles issues de la littérature mais sont toutefois élevées comparées à d'autres techniques élémentaires de laboratoire, comme par exemple l'ICP-OES.

Les effets de matrices liés à la présence d'un élément facilement ionisable tel que le sodium ont été mis en évidence et caractérisés. A partir de la méthode du double ratio (R_{Ba}/R_{Cr}), nous avons constaté une augmentation importante de la température et de la densité électronique entre un plasma produit sur l'eau et un plasma produit sur une saumure à 120 g/L en Na. Les raies atomiques sont fortement affectées par la présence de sodium, conduisant à des biais pouvant atteindre 250 % par rapport au signal obtenu dans l'eau. Afin de compenser cet effet de matrice, une normalisation par plusieurs raies de gaz (H, N et O) et une normalisation par une raie de la matrice (Na) ont été

comparées. Les résultats ont montré que l'utilisation d'une raie de gaz pour la procédure de normalisation ne permet pas de compenser de manière répétable les effets de matrice liés au sodium. En revanche, la normalisation de la raie de l'analyte par une raie de la matrice (Na(I) 330 nm) permet de compenser les effets de matrice liés à une variation de la teneur en Na. Cependant, dans le cas extrême d'un étalonnage effectué dans l'eau et du dosage d'un élément dans des saumures, aucune procédure de normalisation n'a permis de compenser ces effets de matrice.

Chapitre 2 : Étude du platine dans des huiles silicones

Nous avons vu en matrice saline des limites de détection basses mais non adaptées à l'analyse de traces (< µg/L). Un problème analytique où la concentration cible est la centaine de mg/kg a été ensuite investigué. Ce chapitre présente les optimisations de la spectrométrie LIBS en vue de détecter et de quantifier le platine dans des huiles silicones. Une fois les conditions d'analyse optimisées, les performances analytiques obtenues dans les différents modes seront estimées et comparées. Des travaux à deux longueurs d'onde laser ont été effectués et deux configurations de mise en circulation du liquide ont également été testées. Une estimation de la justesse dans les conditions optimisées sera présentée.

I - Étude d'un plasma produit sur les huiles silicones

Comme décrit dans la partie II, les huiles silicones sont des liquides incolores de viscosité modérée à température ambiante. Par conséquent, les trois modes d'analyse de liquide (statique, jet et écoulement décrits dans la partie II de ce manuscrit) ont pu être mis en œuvre et étudiés dans le cadre de cette problématique. L'ensemble des essais a été réalisé sur l'appareil LIBS de laboratoire (MobiLIBS).

I.1 - Sélection des raies d'analyses

Le spectre d'émission d'un plasma produit sur un catalyseur (huile silicone contenant du Pt) est présenté sur la Figure 59.

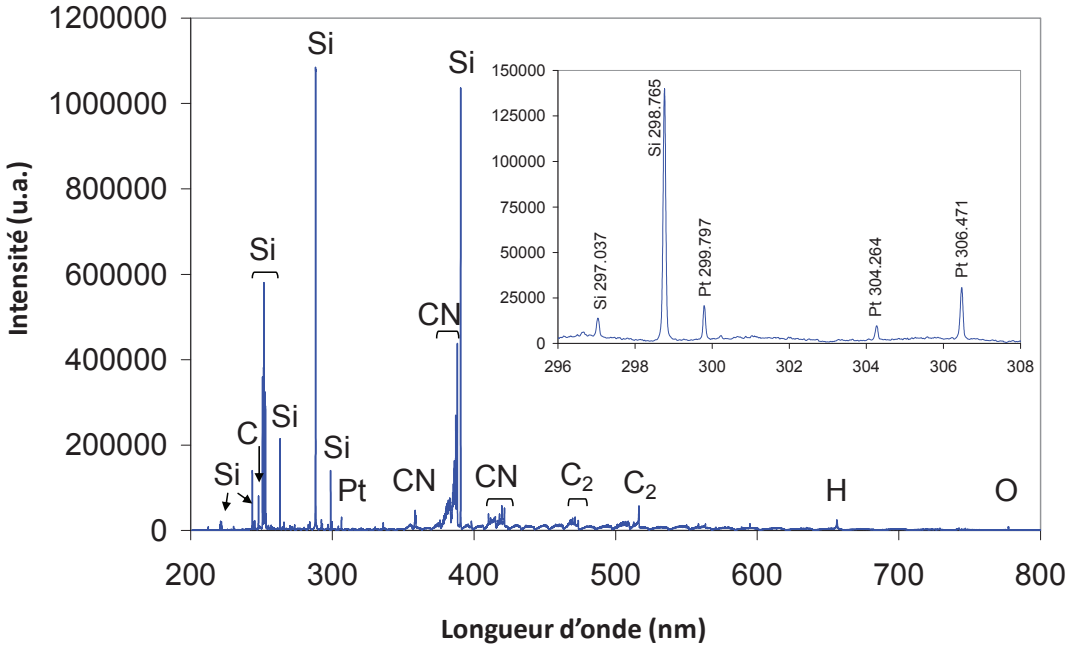

Figure 59 : Spectre LIBS d'une huile silicone de 200 à 800 nm avec un zoom sur la zone d'intérêt pour la détection du Pt et du Si.

Sur la gamme 200-800 nm, plusieurs raies atomiques et plusieurs bandes moléculaires ont été détectées provenant de l'échantillon, du gaz ambiant ou à la fois de l'échantillon et du gaz ambiant.

Le platine présente des raies sensibles dans la région UV entre 250 et 306 nm. Une région spectrale d'intérêt est présentée sur la Figure 59, elle regroupe les raies atomiques sensibles du platine : Pt(I) 299,797 nm, Pt(I) 304,264 nm et Pt(I) 306,471 nm, ainsi que la raie Si(I) 298,765 nm issue de la matrice. Les caractéristiques des raies de silicium et de platine sont résumées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Caractéristiques des raies de platine et de silicium dans la zone d'intérêt.

Espèce	λ (nm)	Énergie : E_i - E_k (cm^{-1})	Intensité relative (u.a.)
Si (I)	297,037	6299 - 39955	55
Si (I)	298,765	6299 - 39760	150
Pt (I)	299,797	776 - 34122	1800
Pt (I)	304,264	824 - 33680	800
Pt (I)	306,471	0 - 32620	3200

D'autres raies de platine ont été également détectées, telles que Pt(I) 270,240, 270,589, 271,903 et 273,396 nm, émettant dans une région spectrale où le détecteur offre peu de sensibilité. Le choix s'est donc porté sur les raies de platine Pt(I) 299,797, 304,264 et 306,471 nm car elles sont plus

sensibles en LIBS, en s'assurant toutefois que la raie Pt(I) 306,471 nm ne soit auto-absorbée. La raie atomique du silicium Si(I) 288,158 nm étant une raie de résonance, elle est supposée auto-absorbée, aussi, la raie Si(I) 298,765 nm a été sélectionnée comme étant une raie de la matrice pouvant être utilisée pour la normalisation.

I.2 - Optimisation des conditions de mesure

L'efficacité d'absorption du faisceau laser par le liquide est fonction de la longueur d'onde employée. Les spectres d'absorbance des huiles silicones dans la région UV-visible (190-900 nm) sont illustrés sur la Figure 60.

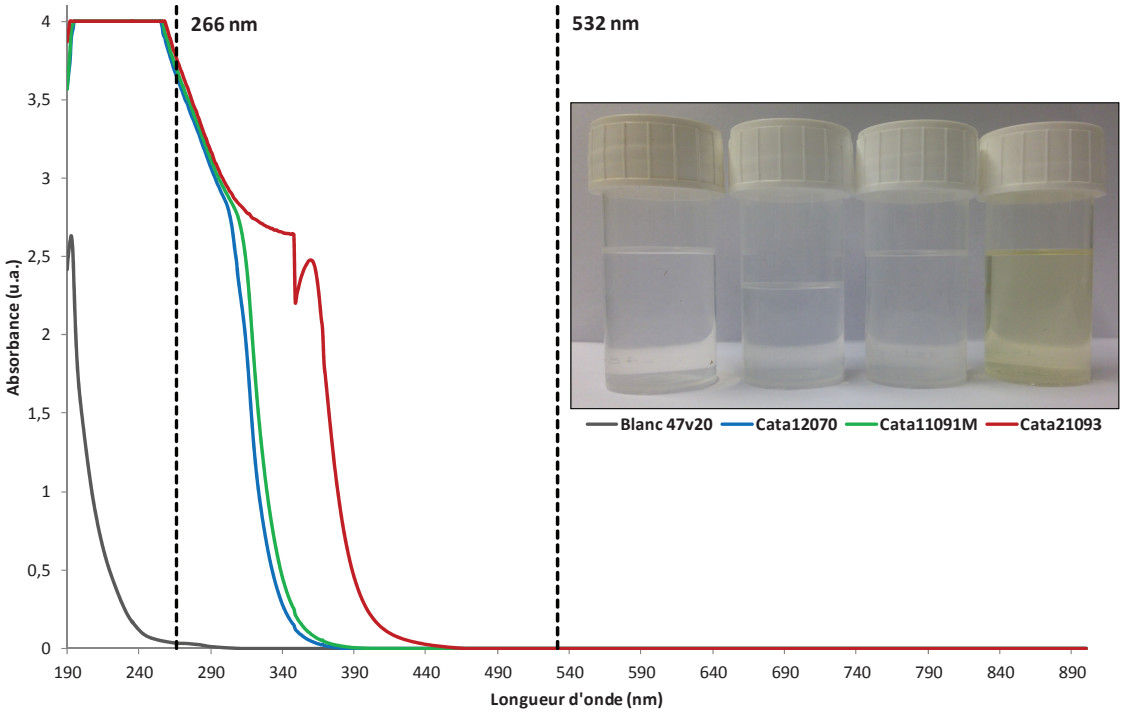

Figure 60 : Spectres d'absorbance UV-visible des huiles silicones étudiées.

Les catalyseurs présentent une forte absorbance dans la région 190-290 nm avant que cette dernière chute de manière brutale aux alentours de 340-440 nm. Au-delà de ces longueurs d'onde, les huiles silicones étudiées deviennent totalement transparentes à toute onde électromagnétique. Comme nous l'avons vu dans la partie I, de nombreux auteurs travaillent à la fois avec un laser émettant dans l'UV ou dans l'IR pour l'analyse de liquides, même transparents [11,59]. Bien que défavorable à l'interaction laser/matière, la seconde harmonique du laser (532 nm) a été évaluée car elle permet l'utilisation d'une irradiance légèrement plus grande qu'en UV. L'absorbance des liquides à 266 nm étant élevée, l'interaction laser/liquide sera clairement améliorée avec un laser UV, conduisant à des signaux plus intenses (Figure 61).

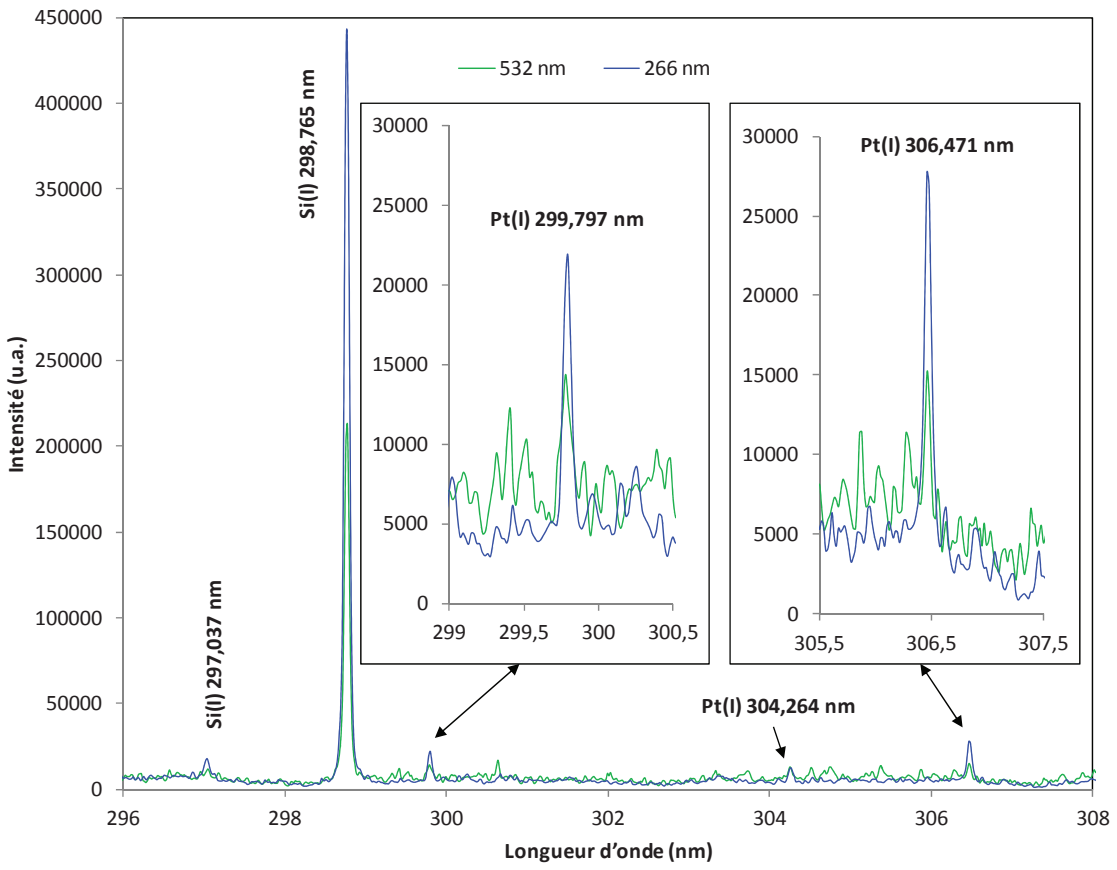

Figure 61 : Comparaison des spectres LIBS obtenus avec le laser émettant à 266 nm et 532 nm sur une huile de silicone contenant 2009 mg/kg en Pt.

Comme le montre la Figure 61, la sensibilité est bien plus élevée avec le laser UV. La suite des travaux sera donc réalisée grâce à un laser émettant à 266 nm.

I.3 - Influence de l'énergie laser

L'influence de l'énergie laser sur l'intensité nette et le fond a été étudiée dans les trois modes d'analyse de liquide à 2, 4, 6 et 8 mJ, correspondant respectivement à une irradiance de 34, 68, 102 et 136 GW/cm². L'évolution de l'intensité nette et du SNR des trois raies de platine sélectionnées précédemment montre que le meilleur signal et le meilleur SNR ont été obtenus avec la raie de Pt(I) 306,471 nm quel que soit le mode d'analyse employé. Un exemple de ces résultats obtenus en mode écoulement est présenté sur la Figure 62.

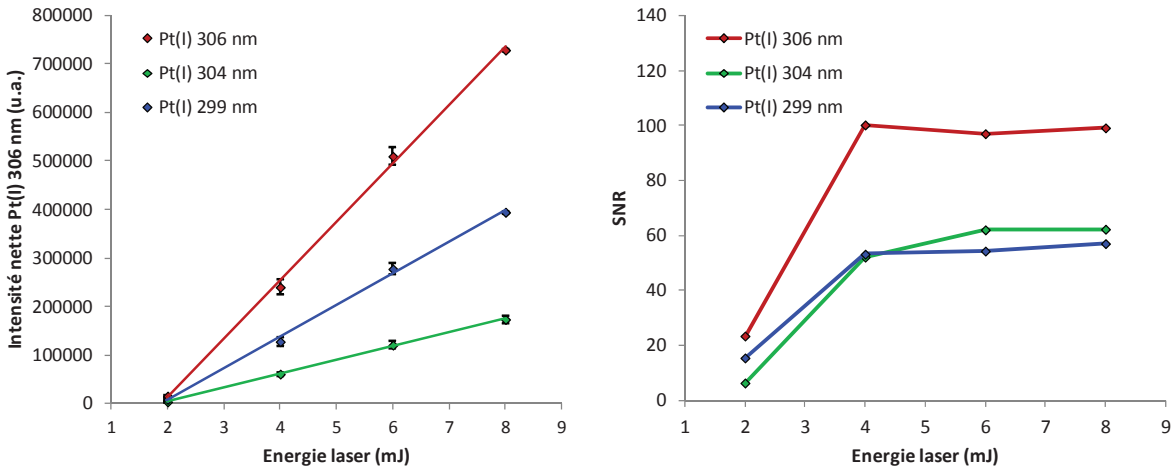

Figure 62 : Intensité nette et SNR des trois raies d'émission du Pt détectées en fonction de l'énergie laser.

Les meilleurs résultats ont été atteints pour une énergie laser de 8 mJ dans les modes jet de liquide et écoulement. En effet, l'intensité nette varie linéairement en fonction de l'énergie laser et le fond croît de manière moins importante que l'intensité nette de la raie de platine. En conséquence, le bruit étant étroitement lié au fond spectral, le rapport signal sur bruit (SNR) augmente significativement entre 2 et 4 mJ avant d'atteindre un plateau pour des énergies supérieures à 4 mJ. Toutefois, une amélioration significative des écarts-types relatifs (RSD) du signal net de la raie de l'analyte a été obtenue à 8 mJ comparé à 4 ou 6 mJ (RSD= 0,3 % à 8 mJ contre RSD= 3 % à 6 mJ).

Dans le cas du mode statique, les meilleurs résultats ont été atteints pour une énergie laser basse de 4 mJ. En effet, dans ce cas, le fond et le bruit augmentent de manière plus importante que l'intensité nette de la raie d'émission en fonction de l'énergie laser. Cette tendance est probablement due à l'augmentation de l'intensité de l'onde de choc produite par le tir laser à des énergies élevées (6 à 8 mJ). Sur un liquide peu visqueux, cette onde a pour effet direct la défocalisation du faisceau entre deux tirs laser consécutifs ainsi que la formation de projections de gouttelettes si aucun gaz de protection n'est employé.

I.4 - Optimisation des paramètres temporels

La sélection des paramètres temporels optimaux pour l'acquisition du signal LIBS est une étape également importante pour atteindre la meilleure sensibilité. L'intensité nette, le fond ainsi que le SNR ont été tracés en fonction du délai et de la largeur de la porte de mesure dans le mode jet de liquide (Figure 63).

Le SNR étant le critère d'optimisation, un délai de 500 ns et une largeur de porte de mesure de 1 µs ont été retenus comme paramètres temporels optimaux pour les modes de jet de liquide et écoulement. Pour les analyses en mode statique, l'énergie optimale étant différente des autres

modes d'analyse (4 mJ), le délai optimal est de 700 ns et la largeur de porte de mesure optimale est de 0,6 µs.

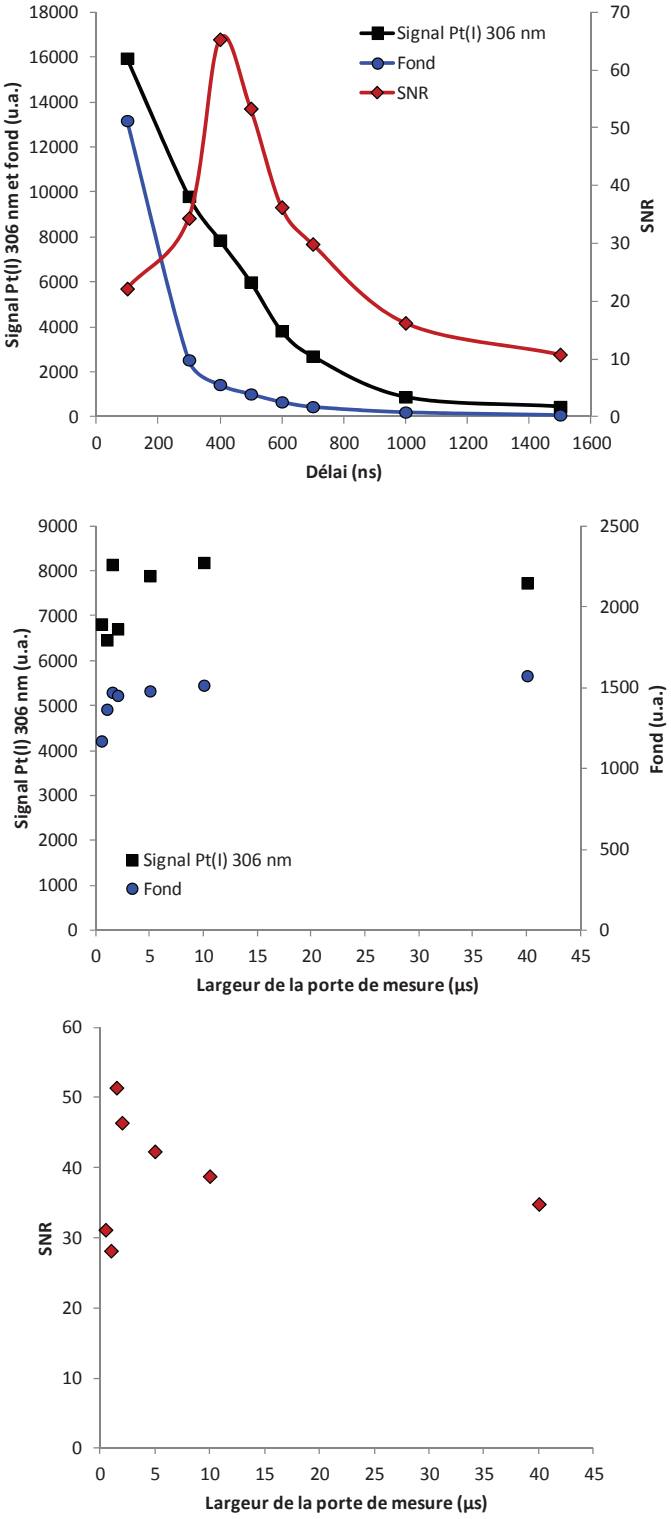

Figure 63 : Signal Pt(I) 306 nm, fond et SNR en fonction du délai avec une largeur de porte de mesure fixe de 1,5 µs et en fonction de la largeur de la porte de mesure avec un délai fixe de 500 ns à 8 mJ en mode jet liquide.

I.5 - Influence du nombre de tirs laser employé

Le nombre de tirs laser employé par spectre a également été étudié. Dans la configuration de jet de liquide, l'intensité nette et le fond croissent linéairement en fonction du nombre de tirs laser utilisés (Figure 64). En conséquence, aucune différence significative n'a été observée sur le SNR lorsque le nombre de tirs laser a été augmenté. Un nombre de 100 tirs laser par spectre a été sélectionné pour cette configuration d'analyse.

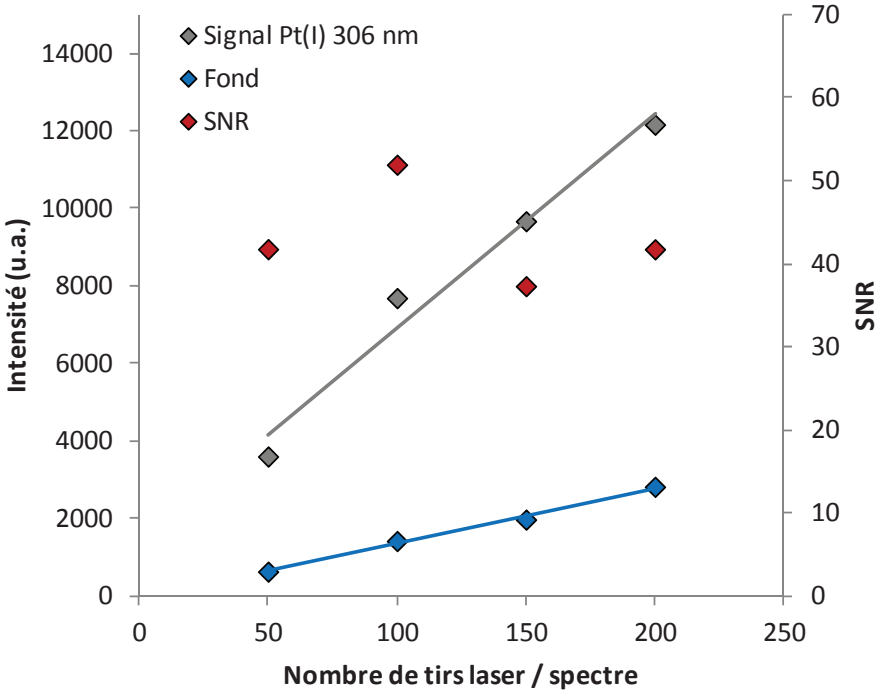

Figure 64 : Intensité nette, fond et SNR de la raie Pt(I) 306 nm en fonction du nombre de tirs employé par spectre en mode jet liquide.

Dans le mode écoulement, le choix du nombre de tirs laser appliqué par spectre est plus important car pour un nombre élevé de tirs à une fréquence laser de 20 Hz, le canal dans lequel s'écoule le liquide peut être ablaté. Nous avons mesuré une épaisseur du film de liquide s'écoulant dans le canal de 1 millimètre lorsqu'un débit de liquide de 14 mL/min est utilisé. À ce débit, un nombre de 100 tirs laser par spectre ne conduit pas à l'ablation du support et offre un signal acceptable.

L'influence du nombre de spectres sommés pour l'analyse a également été évaluée afin d'améliorer les statistiques de comptage. L'écart-type relatif du fond spectral (RSDb) a été diminué de 15 à 9 %, et ainsi le SNR a été amélioré d'un facteur 1,6 lorsque le nombre de spectres sommés a été multiplié par 9 (225 spectres) dans les modes jet et écoulement. En conséquence, pour limiter la durée d'analyse, une somme de 25 spectres a été préférée pour chaque mesure, correspondant à 2500 tirs laser et un temps d'analyse inférieur à 5 minutes pour les modes jet et écoulement. Dans le cas du

mode statique, un spectre correspondant à un seul tir, une somme de 50 spectres a été sélectionnée. En effet, au delà de 50 tirs, la quantité de projection de liquide augmente fortement et conduit à une dégradation des performances analytiques.

Les paramètres de détection sélectionnés après optimisation pour chaque mode d'analyse de liquide sont résumés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Paramètres LIBS sélectionnés après optimisation et performances analytiques pour les trois modes d'analyse.

	Mode statique	Mode écoulement	Mode jet liquide
Énergie laser	4 mJ	8 mJ	8 mJ
Délai	700 ns	500 ns	500 ns
Largeur de porte	0,6 µs	1 µs	1 µs
Nombre de tirs laser /spectre	1	100	100
Nombre de spectres sommés	50	25	25
Sensibilité (Snet/C)	0,6	21	15
LDD (SNR=3)	700 mg/kg	137 mg/kg	179 mg/kg

La sensibilité voisine ainsi que le bruit également proche conduisent à des limites de détection estimées proches pour les modes écoulement et jet liquide. Au contraire, le mode statique donne de mauvais résultats. La poursuite des travaux vise à effectuer une comparaison approfondie des performances analytiques des deux modes d'échantillonnage de liquide écoulement et jet.

II - Comparaison des deux modes d'échantillonnage : écoulement et jet

II.1 - Mode écoulement

Le mode écoulement repose sur l'échantillonnage laser d'une fraction de liquide qui s'écoule à un débit constant dans une rigole lisse. Le débit de liquide et l'épaisseur du film qui coule dans le canal sont liés. De même, l'absence de rugosité dans le canal est importante pour obtenir un écoulement régulier. L'influence du débit de liquide sur le signal LIBS a donc été étudiée. Pour des débits de liquides allant de 6 à 14 mL/min, aucun effet sur l'épaisseur du liquide ni sur le signal LIBS n'a été observé. Pour des débits plus faibles, inférieurs à 5 mL/min, le film de liquide est très mince. Toutefois, lorsque le débit de liquide augmente (>5 mL/min), un film liquide approprié est produit dans le canal et son épaisseur reste constante quel que soit le débit employé (6-14 mL/min). La

vitesse de chute du liquide par gravité l'emporte alors sur la formation d'un film liquide en surface. Aucune différence significative n'a été constatée sur le signal LIBS dans cette gamme de débit de liquide. Cette observation a également été faite sur plusieurs matrices visqueuses, où le débit de liquide n'a eu aucune influence sur le signal LIBS. Dans l'optique d'un renouvellement de la surface de liquide analysé entre chaque tir laser, un débit de 14 mL/min a été sélectionné. Dans ces conditions d'analyse (E=8 mJ, d=500 ns, p=1 µs, 100 tirs et 25 spectres sommés), la limite de détection du platine a été estimée à 90 mg/kg.

II.2 - Mode jet liquide

Dans la configuration de jet liquide, le débit de solution est imposé sur le montage commercial, fixé à 140 mL/min, et est suffisamment élevé pour produire un jet liquide au travers d'une buse de 700 µm de diamètre. Le jet peut être gainé par un gaz dit « de gainage ». De plus, un gaz de coupure est placé entre le jet liquide et l'optique de focalisation/collection. Ce dernier permet d'éviter les projections de liquide sur ce système.

Le gaz de gainage quant à lui permet également de stabiliser le jet. Certains auteurs montrent cependant que des mesures stables peuvent être obtenues en l'absence de gaz de gainage [58]. Ce gaz environnant la surface du liquide peut être sélectionné en vue d'améliorer le signal LIBS. L'air, l'argon, l'azote, l'hélium et le néon ont été évalués dans cet objectif. Les gaz sélectionnés ont un potentiel d'ionisation élevé (12 à 24 eV). De même, ils possèdent des capacités thermiques ainsi que des densités variables, susceptibles d'améliorer la capacité d'excitation du plasma. Le Tableau 28 montre les valeurs des signaux nets et du fond adjacent à la raie de platine sélectionnée.

Tableau 28 : Influence de la nature du gaz de gainage sur le signal net de la raie Pt(I) 306 nm et le fond.

Nature du gaz	Signal net Pt(I) 306 nm (u.a.)	Fond adjacent à la raie de Pt (u.a.)
Air	21084	3019
Argon	25876	4419
Hélium	12695	1972
Azote	22162	2736
Néon	22037	3605
Sans gaz de gainage (air ambiant)	12305	1807

Comme nous pouvons le constater, le signal net de la raie Pt(I) 306 nm est maximal sous argon et minimum dans l'air sans gainage. Cette valeur faible est également obtenue sous hélium. L'argon et le néon, bien qu'ayant des potentiels d'ionisation très différents, conduisent à des fonds élevés, aussi la densité électronique seule ne peut être incriminée. L'air, l'azote et le néon conduisent à des

signaux nets et des fonds proches avec cependant une légère augmentation du signal net et une légère diminution du fond sous azote. Lorsqu'aucun gaz de gainage n'a été employé, les résultats montrent un fond et une intensité nette plus faible à cause de l'instabilité du jet liquide, défocalisant ainsi le faisceau laser de la surface du liquide.

La Figure 65 représente la zone de la raie d'émission Pt(I) 306,471 nm avec les différents gaz de gainage employés et sans gaz de gainage (air ambiant).

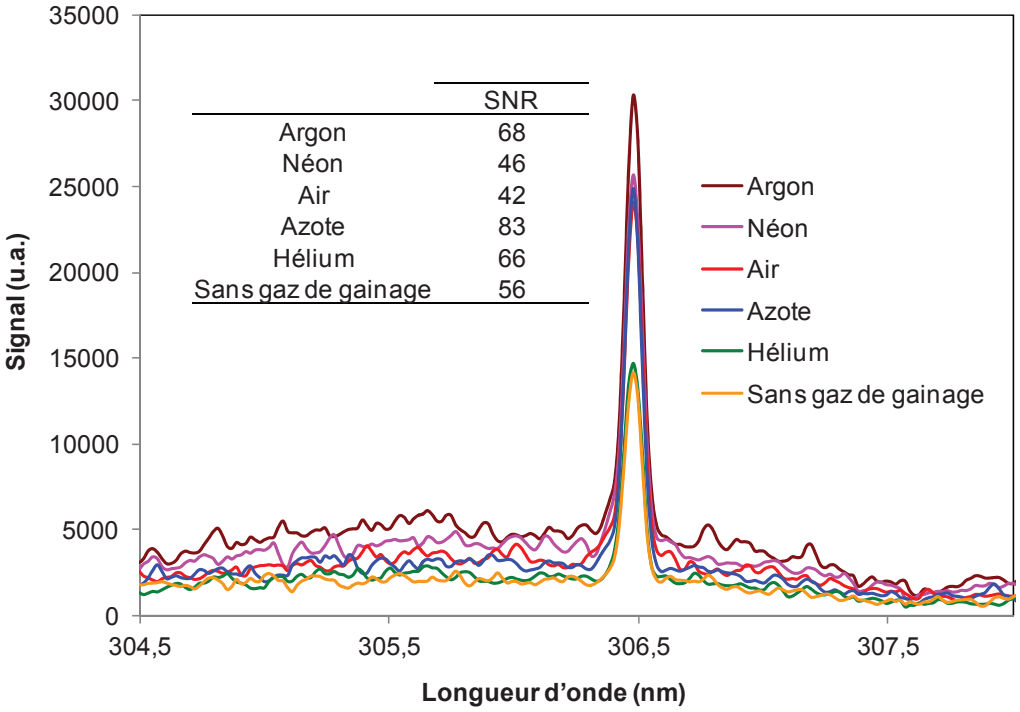

Figure 65 : Spectre de la raie de Pt(I) 306,471 nm avec différents gaz et sans gaz de gainage.

L'azote conduit aux résultats les plus prometteurs avec un rapport signal-sur-bruit maximal égal à 83. L'argon et l'hélium conduisent également à des résultats intéressants tandis que l'air et le néon ont les rapports signal-sur-bruit les plus faibles (respectivement 42 et 46). Par conséquent, une étude de comparaison détaillée de N_2, Ar et He en vue d'améliorer les limites de détection du platine dans les huiles silicones a été menée. L'argon est bien connu pour augmenter la sensibilité du signal LIBS [193] en raison de son potentiel d'ionisation, suffisamment faible pour produire un plasma d'argon et supérieur à ceux des éléments d'intérêt, améliorant ainsi leur excitation. Par ailleurs, l'hélium est également fréquemment employé pour améliorer la détection d'éléments spécifiques comme par exemple les halogènes [177]. Pour finir, plusieurs auteurs travaillant sur des analyses LIBS de liquides ont déjà utilisé l'azote comme gaz de gainage [15,65].

Les propriétés du gaz de gainage (potentiel d'ionisation, conductivité thermique et densité) ayant une influence sur les propriétés (température, densité électronique, etc.), sur l'expansion et sur la

durée de vie du plasma, il a été nécessaire de déterminer les paramètres temporels optimaux pour chaque gaz. Par conséquent, une optimisation complète sur une grande échelle de temps a été réalisée pour l'azote, l'hélium et l'argon. Les gammes d'étude du délai et de la largeur de porte ont été respectivement de 100 à 1500 ns et de 0,5 à 50 µs. La Figure 66 illustre l'influence des trois gaz sur l'intensité nette et le SNR déterminés sur la raie Pt(I) 306,471 nm.

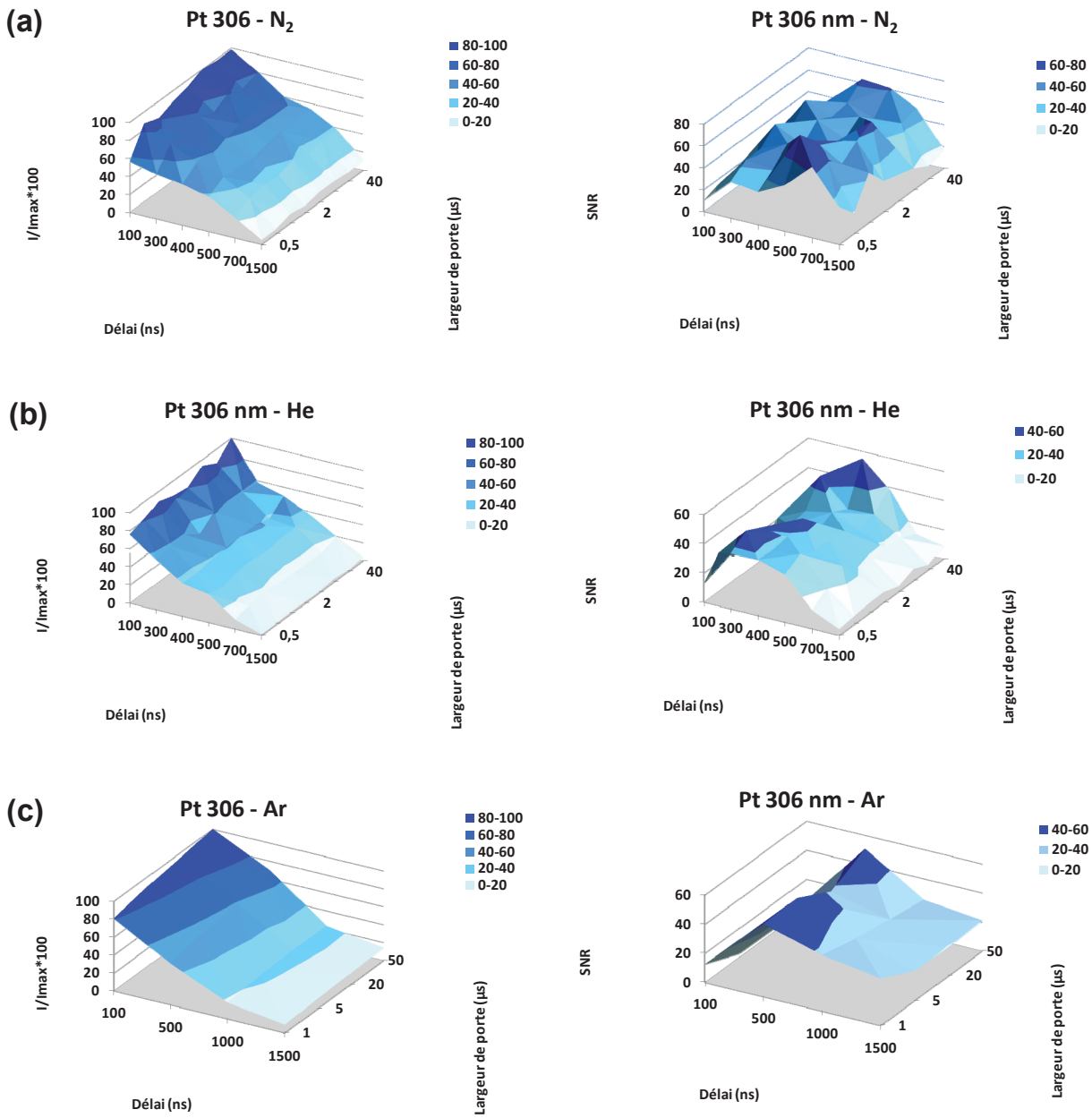

Figure 66 : Intensité normalisée et SNR de la raie Pt(I) 306 nm en fonction du délai et de la largeur de porte en mode jet liquide avec un gaz de gainage (a) d'azote, (b) d'hélium et (c) d'argon.

Pour des temps de délai courts et pour les trois gaz étudiés, l'intensité de la raie d'émission de platine est maximale, puis diminue au fur et à mesure que le plasma se refroidit. Quel que soit le gaz employé, une légère augmentation de l'intensité nette lorsque la largeur de porte augmente a été également observée. Le fond diminue rapidement jusqu'à 300 ns et reste inchangé quelle que soit la durée de la largeur de porte pour tous les gaz. À l'inverse, le rapport signal-sur-bruit (SNR) montre un comportement différent en fonction de la nature du gaz de gainage. L'azote présente un SNR maximal dans les mêmes conditions d'acquisition que dans l'air (délai = 500 ns et largeur de porte = 1 µs). Le meilleur rapport signal-sur-bruit avec l'hélium est atteint pour un délai plus court (400 ns) et pour une largeur de porte plus longue (50 µs). Le délai optimal avec l'argon est également de 500 ns et la largeur de porte semble avoir peu d'effet sur le SNR. Le Tableau 29 résume le meilleur SNR pour chaque gaz de gainage employé.

Tableau 29 : Comparaison des SNR obtenus sous argon, hélium et azote.

	Argon	**Hélium**	**Azote**
SNR pour [Pt] = 0,29%	51	55	78

L'hélium et l'argon conduisent à des rapports signal-sur-bruit proches pouvant s'expliquer par une augmentation significative du fond sous atmosphère d'argon dans les expériences. Comme l'ont mentionné Fichet *et al.*, ce phénomène n'est pas entièrement compris et certains auteurs favorisent l'utilisation de l'azote par rapport à l'argon comme gaz de gainage [65]. Dans notre cas, la meilleure sensibilité a été obtenue avec un gaz de gainage d'azote.

Les résultats ont montré que le mode jet liquide avec un gaz de gainage d'azote et le mode écoulement conduisent à des limites de détection proches, respectivement de 115 et 90 mg/kg de Pt.

III - Courbes d'étalonnage, effet de matrice et normalisation

Les paramètres optimisés, à savoir l'énergie laser, le délai, la largeur de la porte de mesure et le nombre total de tirs laser pour l'acquisition ont été fixés pour l'ensemble des analyses effectuées lors de l'étalonnage. Six solutions étalons allant de 50 à 2000 mg/kg en Pt ont été préparées pour les analyses en mode écoulement et de 25 à 4000 mg/kg pour les analyses en mode jet liquide. Chaque point de la courbe d'étalonnage correspond à la moyenne de cinq mesures différentes réalisées dans les mêmes conditions d'analyse. L'intensité de la raie d'intérêt intégrée sur trois pixels a été systématiquement calculée et corrigée par le fond évalué au pied de la raie de platine.

L'utilisation d'un étalon interne pour le procédé de normalisation est souvent employée en spectroscopie fondée sur l'ablation laser, pour compenser les variations de processus d'ablation, d'échantillonnage et de détection. Dans notre cas, la raie de silicium Si(I) 298,765 nm issue de la matrice silicone a été choisie en raison de sa proximité avec la raie de platine d'intérêt. Les deux raies sont des raies atomiques et sont influencées de manière similaire par les fluctuations du signal. Comme le silicium est l'élément majoritaire de la matrice siliconée, l'absence d'auto-absorption de cette raie a été vérifiée. La raie Si(I) 298,765 nm n'est pas une raie de résonance et l'évolution de son intensité nette en fonction de la concentration en Si a été similaire à l'évolution de l'intensité nette d'autres raies mineures de silicium exemptes de tout phénomène d'auto-absorption.

Une courbe d'étalonnage a été tracée pour chacun des modes d'analyse les plus prometteurs, le mode écoulement et le mode jet liquide. La comparaison visait à évaluer la présence ou l'absence de différence significative en termes d'effet de matrice et donc de justesse entre ces deux modes d'analyse. À partir des droites d'étalonnage et des bandes de prédictions associées, la limite de détection a été calculée par la méthode d'Hubaux et Vos.

III.1 - Construction des courbes d'étalonnage et limites de détection

III.1.1 - Mode écoulement

Les courbes d'étalonnage pour la raie de Pt(I) 306,471 nm sont tracées sur la Figure 67. Les courbes d'étalonnage illustrent l'amélioration apportée par la procédure de normalisation, que ce soit au niveau de la linéarité ou de la répétabilité des mesures. En effet, le cœfficient de détermination (R^2) augmente de 0,88 à plus de 0,99 et le RSD moyen diminue légèrement de 10 à 8,7 %. Les RSD sont inférieurs à 7 % pour l'ensemble des échantillons, excepté pour la solution étalon de plus basse concentration en Pt (RSD = 26 %).

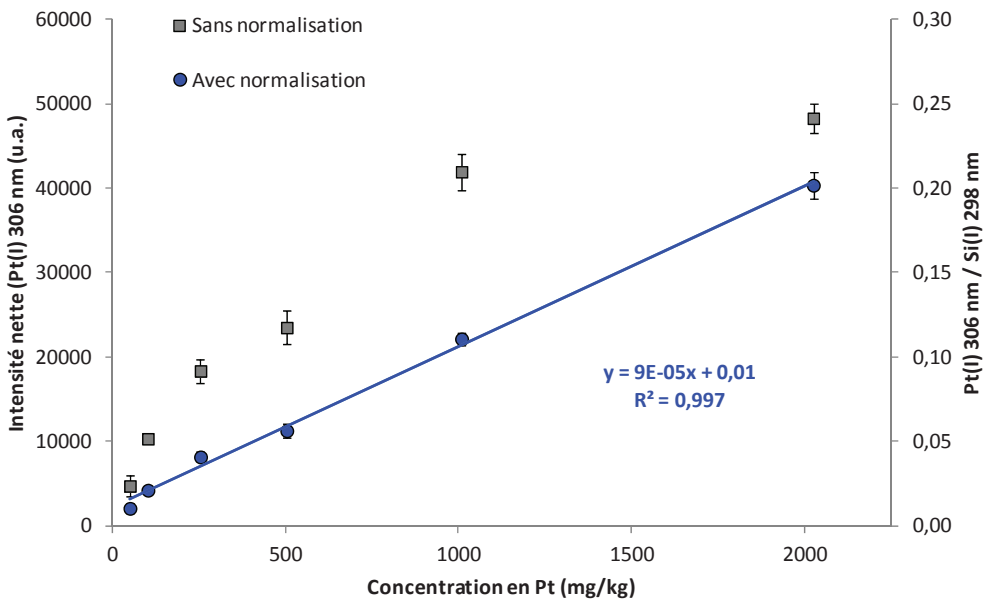

Figure 67 : Étalonnage du Pt dans les huiles silicones avec et sans normalisation en mode écoulement.

La limite de détection estimée à partir des bandes de prédictions est de 410 mg/kg sans normalisation (en utilisant la partie linéaire de la courbe d'étalonnage externe) et de 350 mg/kg avec normalisation par la raie de silicium. Cette amélioration peut s'expliquer par l'éloignement plus important des bandes de prédictions par rapport à la droite d'étalonnage dans le cas où aucune normalisation interne n'est employée.

III.1.2 - Mode jet liquide

Dans le but de comparer les performances analytiques entre les deux configurations testées en termes de sensibilité et répétabilité, la même procédure a été appliquée sur le mode jet liquide. Les mêmes paramètres d'acquisition ont été utilisés pour l'étalonnage à l'exception de l'énergie laser, qui a été de 6 mJ. L'utilisation d'une énergie plus élevée n'a pas été possible en raison d'un problème technique sur le laser. La même procédure de normalisation a été appliquée aux données. Aucun gaz de gainage n'a été employé dans le mode jet liquide pour l'étalonnage afin de comparer rigoureusement les deux configurations d'analyse sans effet du gaz sur le signal. La courbe d'étalonnage utilisant la procédure de normalisation présente également une bonne linéarité avec un cœfficient de détermination (R^2) > 0,99 (Figure 68). Le RSD moyen (15 %) est plus élevé que celui obtenu en mode écoulement, probablement dû à l'absence de gaz de gainage, conduisant à un jet liquide moins stable et pouvant donc dégrader la répétabilité des mesures.

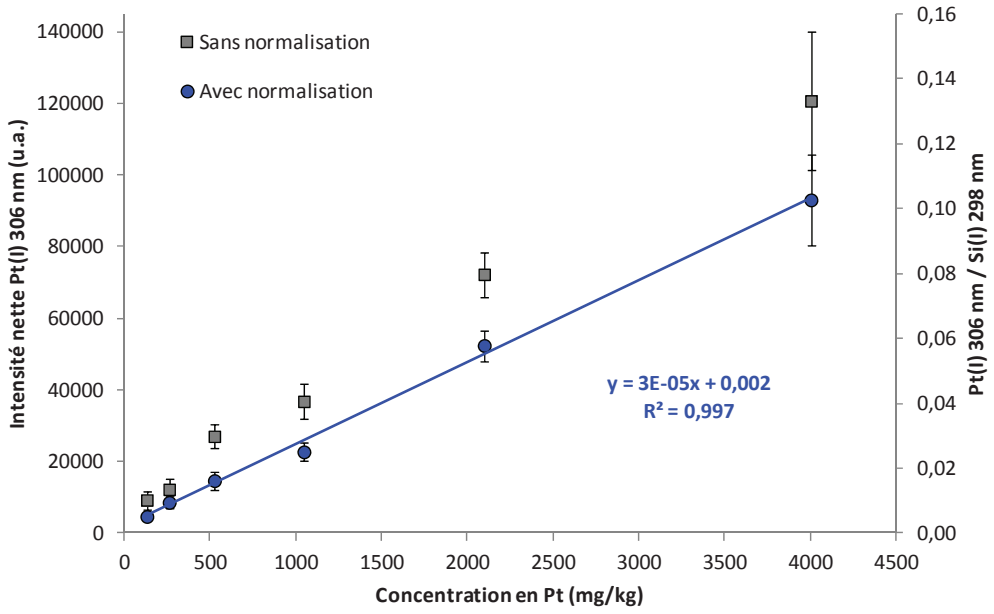

Figure 68 : Étalonnage du Pt dans les huiles silicones avec et sans normalisation en mode jet liquide.

En utilisant les courbes d'étalonnage obtenues dans la configuration de jet liquide, la limite de détection estimée à partir des bandes de prédictions a été de 940 mg/kg sans normalisation et de 540 mg/kg avec la normalisation par la raie de silicium. Pour ce calcul de limite de détection, une partie similaire des courbes d'étalonnage (100 à 1000 mg/kg) a été utilisée pour une comparaison rigoureuse des deux modes d'analyse. Par ailleurs, la sensibilité (S_{net}/C) a été calculée pour les modes écoulement et jet liquide sans normalisation et les résultats étant du même ordre de grandeur, aucune différence significative n'a été observée (soit 34 pour le mode écoulement et 27 pour le jet liquide).

III.2 - Dosage des catalyseurs 12070 et 11091M

Les courbes d'étalonnage ont été ensuite utilisées pour déterminer quantitativement la teneur en Pt dans deux huiles silicones employées en industrie : les catalyseurs 12070 et 11091M. Les écarts-types relatifs sur les intensités nettes ont été légèrement améliorés pour les catalyseurs comme pour les solutions étalons lorsque la procédure de normalisation par la raie de silicium a été appliquée. Le même comportement entre les échantillons et les solutions étalons peut être expliqué par l'effet de matrice réduit, étant donné que la matrice des catalyseurs correspond à celle des solutions étalons. Les taux de récupération (valeur mesurée/valeur théorique x 100) pour les catalyseurs avec et sans normalisation sont représentés sur la Figure 69 dans les modes d'écoulement et de jet liquide.

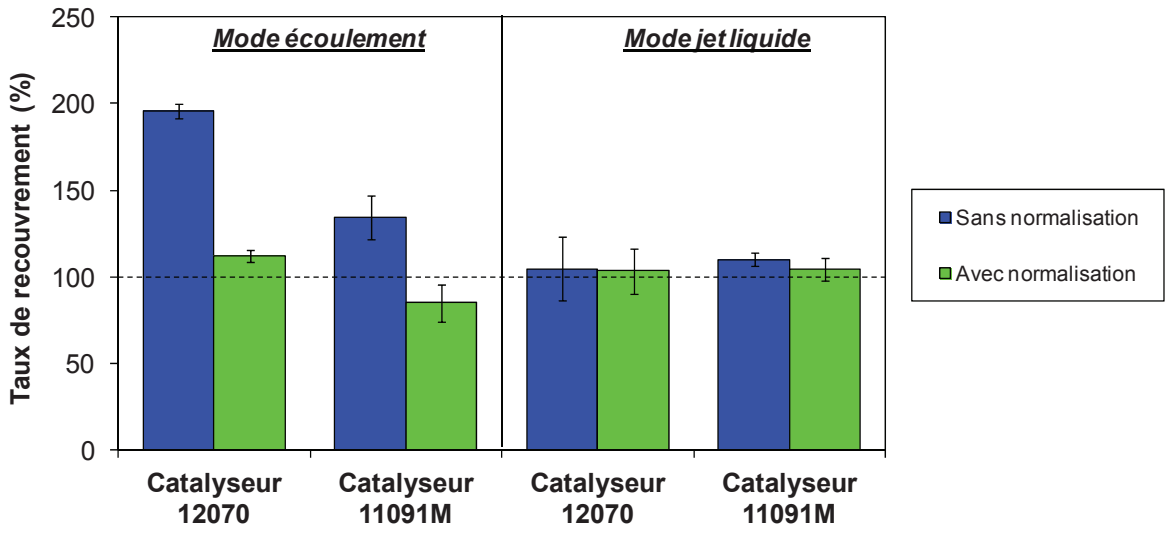

Figure 69 : Taux de recouvrement de la teneur en Pt dans différents catalyseurs analysés en mode jet liquide et en mode écoulement.

Pour la configuration d'écoulement, la teneur en platine dans le catalyseur 12070 a été largement surestimée (+96 %) sans normalisation ; toutefois, cette surestimation a été ramenée à +12 % après application de la procédure de normalisation. De meilleurs résultats ont été obtenus dans le mode de jet liquide. En effet, la teneur en platine dans les catalyseurs 12070 et 11091M a été surestimée respectivement de seulement 10 et 5 % en l'absence de normalisation et de 5 et 3 % avec l'application de la procédure de normalisation. Quelle que soit la configuration d'analyse employée, la procédure de normalisation a été efficace pour corriger les faibles effets de matrice entre les catalyseurs et les solutions étalons et donc améliorer la justesse du dosage ainsi que la répétabilité des mesures.

IV - Modes d'analyse et analyseur LIBS en ligne envisagés

Sur la base de ces résultats, le mode jet liquide ou le mode écoulement peuvent être mis en œuvre pour échantillonner les huiles silicones sur les lignes industrielles pour le suivi du platine par spectrométrie LIBS.

Dans le cas d'une analyse LIBS en mode écoulement, les résultats ont montré que ce mode d'analyse conduit à une limite de détection plus faible qu'en mode jet liquide avec toutefois une précision moins bonne avec et sans le processus de normalisation. Son inconvénient en ligne est d'exiger un contrôle soigneux du débit de liquide dans les lignes du procédé afin d'obtenir un niveau de liquide très stable dans le canal, ce qui n'est pas toujours le cas. Cela peut être résolu par l'utilisation d'une

pompe régulant le débit de liquide en amont de la cellule ou par l'ajout d'un autofocus au niveau de l'analyseur.

Le mode jet liquide peut également être envisagé en ligne avec certes une sensibilité légèrement plus faible que celle obtenue en mode écoulement mais avec une justesse de mesure tout à fait acceptable, que ce soit par étalonnage externe classique ou bien avec le processus de normalisation. La légère baisse de sensibilité peut être compensée par l'utilisation d'azote comme gaz de gainage, pouvant améliorer la limite de détection du platine d'un facteur 1,5 à 2. L'azote étant fréquemment employé sur les procédés industriels, il est tout à fait compatible pour l'analyse en ligne en termes de sécurité et nécessite peu de coûts opérationnels supplémentaires. Contrairement à l'écoulement, les risques de bouchage au niveau de la buse employée en jet liquide sont plus élevés, notamment en présence de matières en suspension ou de particules de diamètre égal ou supérieur à celui de la buse. Suite à des essais de circulation en laboratoire, la construction d'une buse en inox d'un diamètre de 700 µm permettrait de minimiser les risques de bouchages dans le cas d'une circulation des huiles silicones. La stabilité du jet de liquide est fonction de la stabilité du débit de liquide mais également de la stabilité du débit du gaz de gainage. Avec un système de focalisation fixe, une perturbation au niveau du jet liquide peut conduire à une défocalisation du laser à la surface du liquide. Il convient alors d'étudier l'influence de la focalisation du laser sur le signal. En conséquence, l'influence de la position de focalisation du faisceau laser a été étudiée en déplaçant le jet liquide entre -3,5 et +4 mm dans l'axe de propagation du faisceau laser. La position zéro a été définie comme étant la position pour laquelle le faisceau laser est focalisé à la surface du jet liquide. Les évolutions du signal de Pt, du signal de Si et du rapport Pt/Si normalisés en fonction de la position de focalisation sont représentées sur la Figure 70.

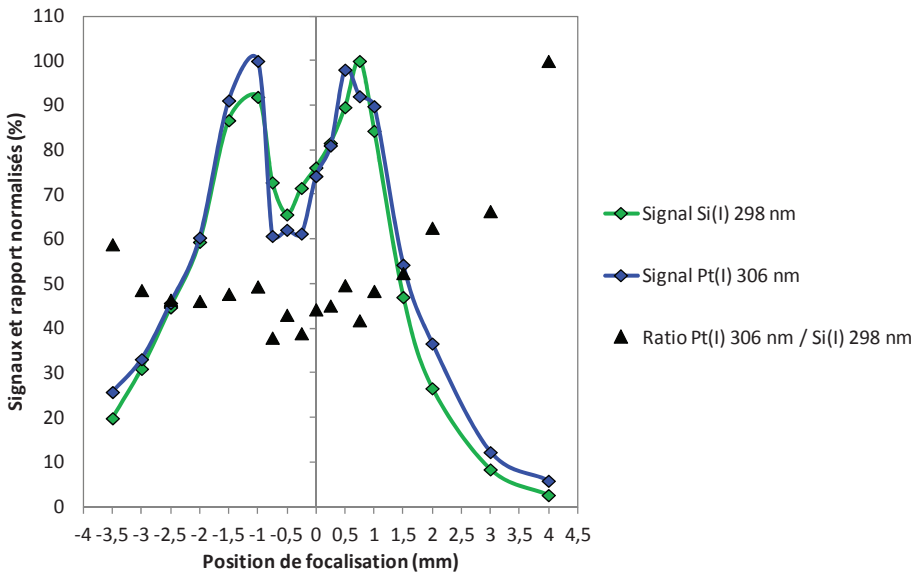

Figure 70 : Effet de la focalisation sur le signal Pt, le signal Si et le rapport Pt/Si en mode jet liquide.

Les résultats ont montré que les signaux de platine et de silicium ont un comportement similaire lorsque la position de focalisation varie. En effet, un maximum a été observé lorsque le faisceau laser est focalisé 1 mm devant le jet liquide (position -1 mm) ainsi qu'un second maximum lorsque le faisceau laser est focalisé à l'intérieur du jet liquide (position +0,75 mm). Par conséquent, l'intensité optimale des raies de platine et silicium n'a pas été obtenue en focalisant le laser à la surface du jet liquide. Ce phénomène a été mis en évidence par Yaroshchyk *et al.*, démontrant que le signal LIBS optimal sur un jet liquide est fonction de l'énergie laser employée et de la position de focalisation [64]. Les auteurs expliquent que lorsque le faisceau laser est défocalisé par rapport à la surface du jet liquide et que l'énergie seuil suffisante à la création du plasma est atteinte, la surface du faisceau laser augmente et conduit à un volume de liquide ablaté supérieur. En conséquence, pour une énergie laser donnée, le signal maximal est atteint à une position de focalisation à l'intérieur du jet liquide et à une position de focalisation devant le jet liquide. Suite à ces résultats, une chute brutale du signal de platine et de silicium a été constatée (environ 50 % de signal lors d'une défocalisation de 750 µm par rapport à la zone optimale), réduisant fortement la zone optimale de focalisation (quelques centaines de micromètres). L'utilisation d'un autofocus étant peu évidente, la normalisation de la raie de Pt par la raie atomique de silicium permet de compenser les variations de signal dues à une variation de la position de focalisation.

S'il s'avère que l'utilisation d'un laser UV a conduit à des résultats analytiques prometteurs pour l'analyse du platine dans les huiles silicones, l'emploi d'un tel laser pour l'analyse en ligne présente peu d'avantages. En effet, la création de l'impulsion laser UV nécessitant des cristaux doubleur de

fréquence, la robustesse des lasers UV est par conséquent faible. Il convient alors de trouver un compromis entre sensibilité (laser UV) et robustesse (laser IR). Par ailleurs, les expériences présentées précédemment ont été réalisées en laboratoire à l'aide d'un spectromètre échelle très sensible à la température environnante et donc non compatible avec les conditions variables d'une unité industrielle. L'utilisation d'un spectromètre de type Czerny-Turner couplé à une barrette CCD plus robuste et plus compact pour des applications en ligne permettrait également d'améliorer la limite de détection du platine.

Conclusion

Dans le but d'implanter un système LIBS sur les procédés industriels, trois configurations d'analyse ont été testées pour le suivi en ligne du platine dans les huiles silicones par spectrométrie LIBS : le mode statique, le mode jet liquide et le mode écoulement. Les résultats ont montré que ces deux derniers modes ont conduit aux limites de détection les plus basses. À la suite de l'optimisation des paramètres d'acquisition tels que l'énergie laser, le délai, la largeur de la porte de mesure et le nombre de tirs laser, les courbes d'étalonnage ont été établies pour ces deux configurations. Il a été démontré que l'utilisation d'un processus de normalisation avec une raie atomique de silicium issue de la matrice améliore nettement la linéarité de la courbe d'étalonnage et la précision des mesures. Les limites de détection pour le platine ont été estimées à 90 et 115 mg/kg par la méthode du SNR et à 350 et 540 mg/kg par la méthode des bandes de prédictions pour le mode écoulement et pour le mode jet liquide, respectivement. Le taux de récupération obtenu sur les catalyseurs a été inférieur à 5 % dans le mode jet liquide lorsque la procédure de normalisation a été appliquée.

Sur la base de ces résultats, ces deux modes d'analyse peuvent être adaptés au contrôle de procédé étant donné le peu de différence des performances analytiques observées entre les deux modes. Le choix du mode d'analyse le plus approprié pour une application en ligne sur des huiles silicones est fonction du besoin et des contraintes imposées par l'unité industrielle. Dans l'application ciblée de cette étude, le mode jet liquide avec un dispositif robuste tel qu'une buse en inox et le gainage d'azote serait compatible avec une analyse en ligne. La normalisation par la raie atomique du silicium permettrait de s'affranchir des phénomènes d'instabilités comme montré dans ce travail. Les raies de l'analyte et de l'étalon interne étant sur une plage de 8 nm, une barrette de photodétecteurs de faible dimension peut être employée. L'analyseur en ligne envisagé peut être composé d'un laser UV, d'un spectromètre Czerny-Turner couplé à une barrette CCD et semble un bon compromis entre sensibilité et robustesse pour le suivi en ligne du platine dans des huiles silicones.

Chapitre 3 : Optimisation pour l'analyse du Ni, V et S dans les produits pétroliers

I - Introduction

Le travail présenté ci-après porte sur l'analyse LIBS de liquides carbonés dans lesquels l'objectif est de détecter le nickel, le vanadium et le soufre à faible concentration. Ce travail s'inscrit toujours dans un projet portant sur la construction d'un appareil LIBS dédié à l'analyse en ligne des produits pétroliers.

Les liquides pétroliers étant très complexes et radicalement différents de par leur composition carbonée des liquides précédemment étudiés, l'optimisation des paramètres tenant compte de ces particularités ainsi que les configurations d'analyse envisageables sont discutées dans ce chapitre.

II - Étude du nickel et du vanadium dans les produits pétroliers

La détermination des éléments Ni et V sera présentée ci-après tandis que la détection du soufre fera l'objet d'une discussion séparée. En effet, les deux premiers métaux doivent être mesurés à faible teneur et leur émission ne présente pas de difficultés particulières. À l'inverse, le soufre possède des caractéristiques spectrales particulières nécessitant une étude spécifique.

II.1 - Sélection de la région spectrale d'intérêt dans les produits pétroliers

La forte teneur en molécules carbonées conduit, dans le cas d'un plasma produit dans l'air, à l'observation de nombreuses bandes moléculaires. Ces molécules diatomiques proviennent de recombinaisons entre des atomes issus de l'échantillon, entre ces derniers et du gaz environnant ou encore à une atomisation incomplète de la matière ablatée. Le Tableau 30 résume les gammes de concentrations élémentaires rencontrées dans les produits pétroliers.

Tableau 30 : Gamme de concentrations élémentaires des produits pétroliers.

C (%m/m)	H (%m/m)	S (%m/m)	N (%m/m)	O (%m/m)	Métaux (%m/m)
83 à 87	10 à 14	0,05 à 6	0,1 à 2	0,05 à 1,5	0,005 à 0,015 (dont 75 % de Ni et V)

Comme le montre la Figure 71, le spectre d'émission d'un plasma formé sur une charge pétrolière est riche en bandes moléculaires de type C2 et CN dans la région spectrale 350-570 nm.

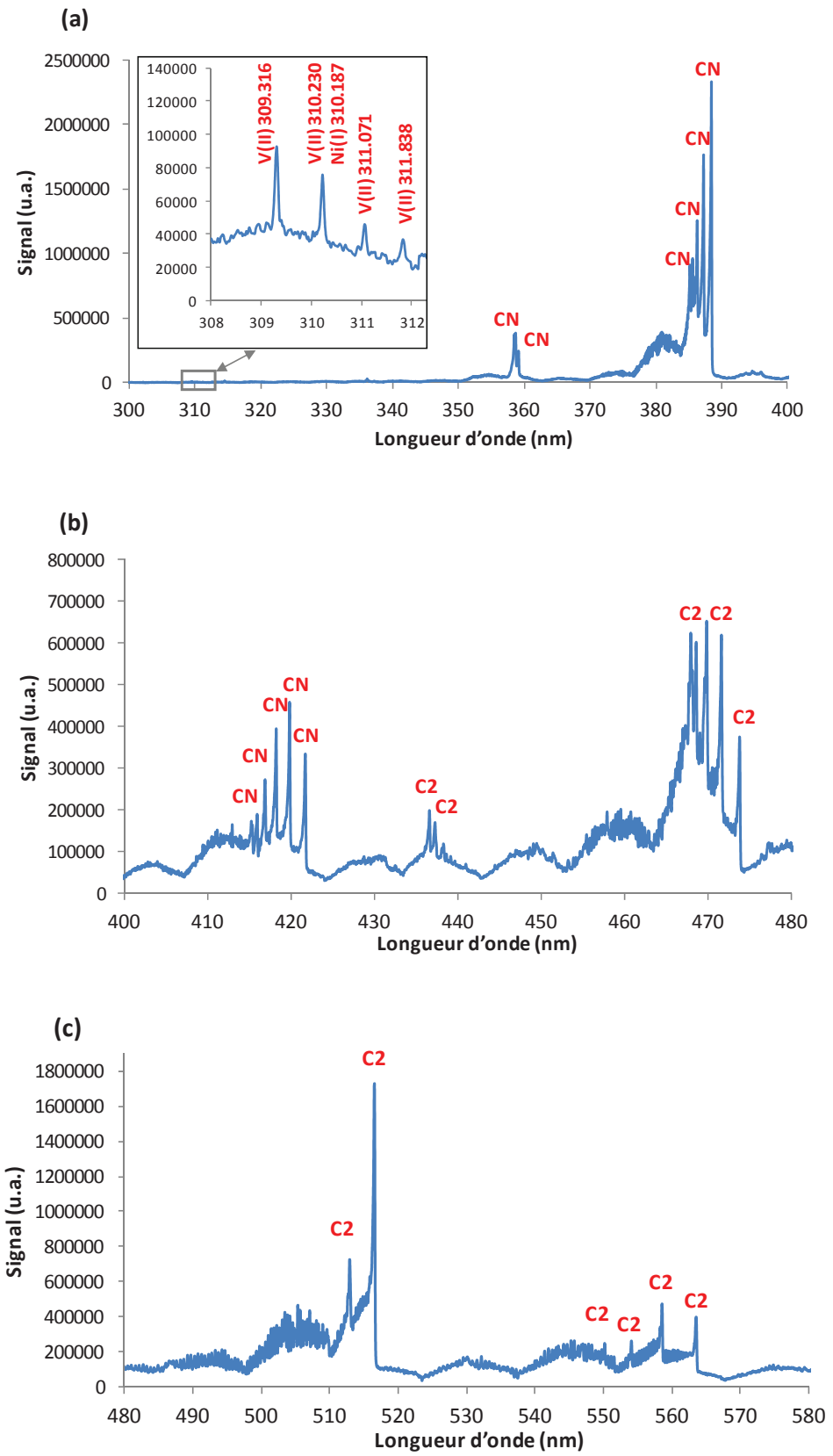

Figure 71 : Spectre LIBS d'une charge pétrolière : (a) 300-400 nm, (b) 400-480 nm et (c) 480-580 nm.

Les raies les plus sensibles du vanadium émettant entre 437 et 440 nm subissent la présence du fond continu lié au phénomène de Bremsstrahlung et sont proches de bandes moléculaires C2. Il convient alors de sélectionner une région spectrale d'intérêt exempte d'interférences et où les raies de nickel et de vanadium disponibles sont isolées. Deux raies sensibles du nickel : Ni(I) 341 nm et Ni(I) 352 nm ainsi que trois raies ioniques caractéristiques du vanadium : V(II) 309, 310, 311 et 312 nm sont détectées sur le spectre. Ces trois raies étant proches en énergie, leur comportement sera par conséquent similaire. Le Tableau 31 résume les caractéristiques des cinq raies sélectionnées.

Tableau 31 : Caractéristiques des raies Ni et V sélectionnées.

Espèce	λ (nm)	Énergie : E_i - E_k (cm^{-1})	Intensité relative (u.a.)
		Énergie d'ionisation V(II) : 117 900 cm^{-1}	
V (II)	309,316	3163 - 35483	3800
V (II)	310,230	2968 - 35193	3000
V (II)	311,071	2809 - 34947	2600
Ni (I)	341,476	205 - 29481	8200
Ni (I)	352,454	205 - 28569	8200

Parmi les trois raies de vanadium, la raie V(II) 310,230 nm est potentiellement interférée avec une raie de nickel Ni(I) 310,187 nm. La raie V(II) 309,316 nm étant la plus sensible, elle a été sélectionnée pour la suite de l'étude. Par ailleurs, deux raies de nickel Ni(I) 341,476 nm et Ni(I) 352,454 nm comportent une sensibilité similaire, cependant la raie Ni(I) 352,454 nm est proche de bandes CN très intenses, par conséquent, la raie Ni(I) 341,476 nm a été préférée pour la suite de l'étude.

II.2 - Optimisation des différents paramètres LIBS en mode statique

Au cours de cette optimisation, deux longueurs d'onde laser ont été étudiées : 266 nm (UV) et 532 nm (visible). Des contraintes techniques ont conduit à adopter une stratégie d'optimisation différente pour chaque longueur d'onde laser.

II.2.1 - Laser opérant à 266 nm

L'influence de l'énergie laser sur l'intensité nette et le rapport signal sur bruit (SNR) pour les raies de nickel et de vanadium a été étudiée pour des énergies de 2 à 8 mJ, avec un diamètre de spot faible de 50 µm, ce qui correspond à une irradiance laser de 34 à 136 GW/cm². L'intensité nette de la raie Ni(I) 341 nm et celle de la raie V(II) 309 nm suivent une tendance linéaire en fonction de l'énergie laser (Figure 72). Le signal net et le rapport signal sur bruit (SNR) optimaux sont atteints à la plus haute énergie. Par conséquent, une énergie de 8 mJ est sélectionnée pour la suite de l'optimisation.

Il convient de signaler que c'est là l'énergie maximale qui a été délivrée par le laser du système LIBS commercial employé. Au cours de l'étude, il a été impossible de maintenir cette énergie, certaines expériences n'ont donc pas été effectuées à 8 mJ mais à 6 mJ.

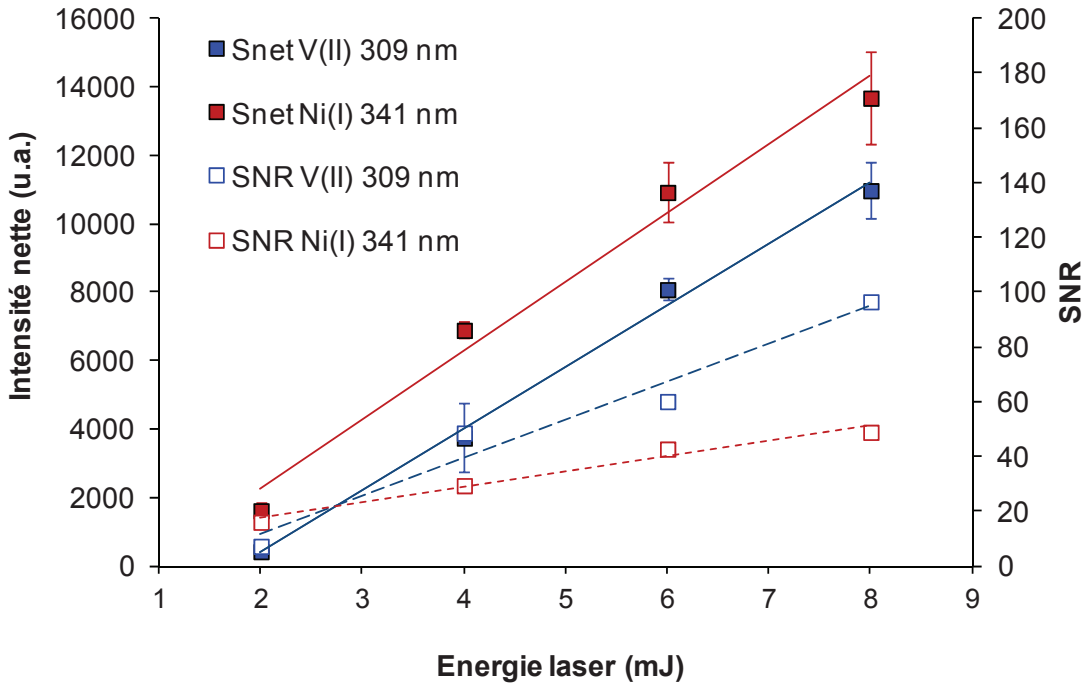

Figure 72 : Influence de l'énergie laser sur les signaux nets et SNR des raies V(II) 309 nm et Ni(I) 341 nm avec un laser émettant à 266 nm.

Comme le signal d'émission du plasma évolue rapidement en fonction du temps, les paramètres temporels tels que le délai et la largeur de la porte de mesure sont également sélectionnés en vue d'obtenir un SNR élevé. Pour une meilleure optimisation, le délai et la largeur de la porte de mesure ont été étudiés par combinaison ; l'ensemble des mesures est réalisé sur un échantillon pétrolier dopé en Ni et V à 1250 mg/kg. L'apport d'analyte se fait aux moyens d'étalons organométalliques miscibles aux produits pétroliers.

Le rapport signal sur bruit et le fond associé à la raie de nickel et du vanadium sont respectivement tracés en fonction du délai et de la largeur de porte de mesure sur la Figure 73.

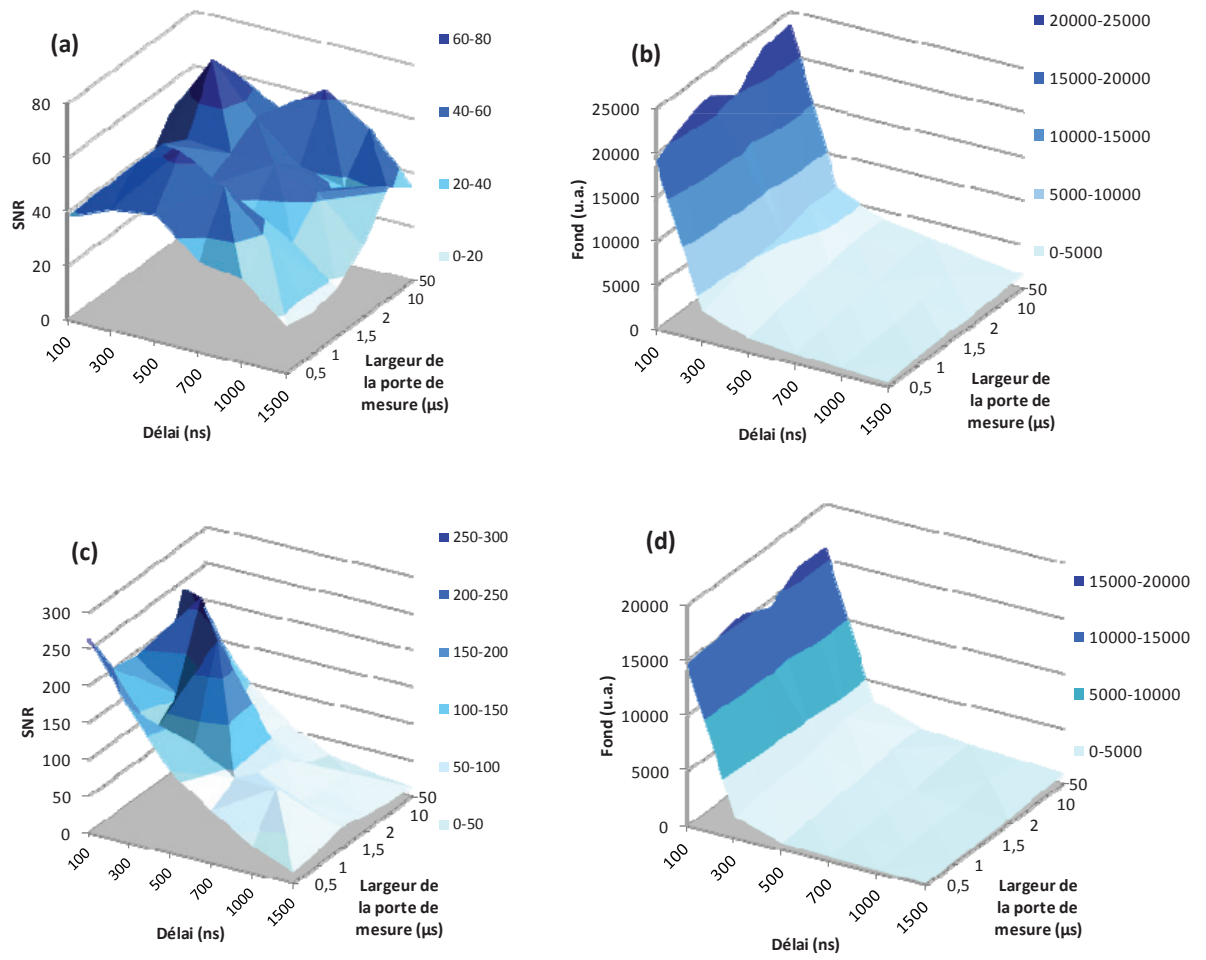

Figure 73 : Evolution temporelle (a) du SNR de la raie Ni(I) 341 nm, (b) du fond spectral adjacent à la raie Ni(I) 341 nm, (c) du SNR de la raie V(II) 309 nm et (d) du fond spectral adjacent à la raie V(II) 309 nm.

Le fond spectral est prédominant et élevé pour les délais courts avant de décroître fortement entre 100 et 200 ns. La diminution de l'intensité du signal est significativement plus rapide pour la raie ionique du vanadium que pour la raie atomique du nickel. Après un délai de 300 ns, les deux raies diminuent de manière similaire. Un délai optimal de 300 ns après le tir laser est obtenu pour les raies Ni(I) 341 nm et V(II) 309 nm. La largeur de porte de mesure donne de meilleurs résultats pour des valeurs élevées pour la raie de nickel tandis qu'une valeur optimale de 2 µs est obtenue pour la raie de vanadium. Le fond spectral aux alentours de la raie de nickel reste significativement plus élevé qu'aux alentours de la raie de vanadium, quelle que soit la largeur de porte employée. Un compromis a été sélectionné privilégiant un délai de 300 ns et une largeur de porte de mesure de 2 µs.

L'influence du nombre de tirs laser a également été évaluée dans ces conditions temporelles pour une énergie de 8 mJ. L'intensité nette et le fond spectral des raies de nickel et de vanadium varient de manière linéaire en fonction du nombre de tirs laser employé (Figure 74). Un nombre de tirs laser élevé a permis de réduire significativement le bruit, l'augmentation du SNR étant marquée jusqu'à

150 tirs et ce pour les deux raies. Au-delà, le SNR de la raie de nickel décroît alors que celui du vanadium stagne. Ainsi, un nombre optimal de 150 tirs laser a été choisi pour la détection du nickel et du vanadium.

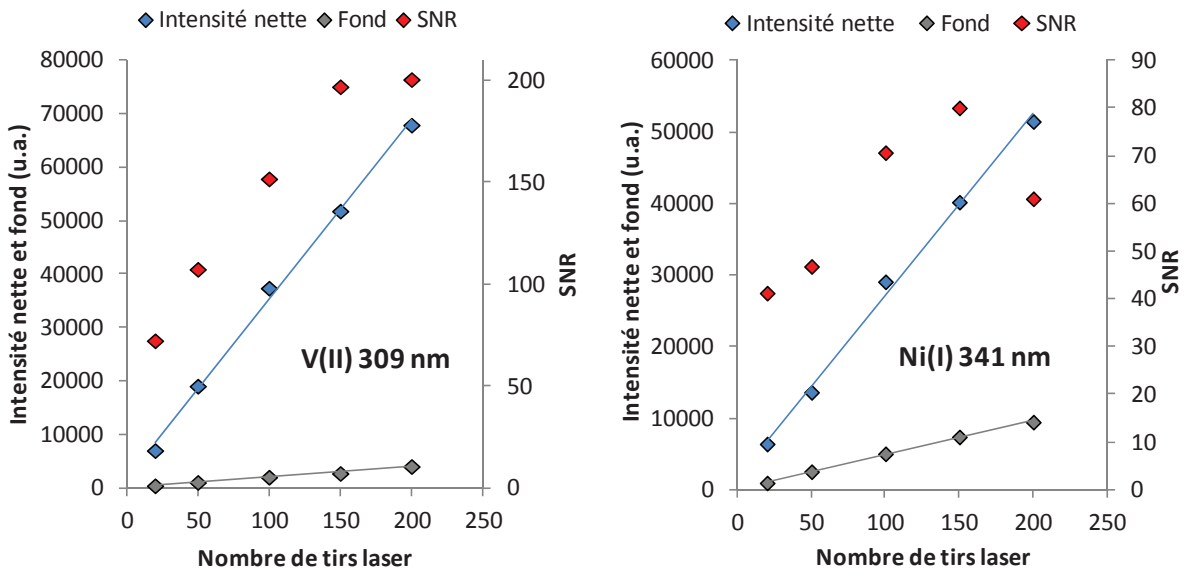

Figure 74 : Influence du nombre de tirs laser sur l'intensité nette, le fond et le SNR des raies V(II) 309 nm et Ni(I) 341 nm.

Le nombre de tirs laser employé pour l'acquisition d'un spectre est réalisé sur un seul point. Il est également possible de déplacer l'échantillon et de sommer x fois le signal résultant des 150 tirs laser. Une comparaison d'un nombre de spectres sommés de 9 et de 25 a été menée pour chaque élément. Si à partir d'un échantillon solide de surface peu homogène cette méthode est risquée pour l'obtention de signaux représentatifs et stables, dans le cas d'un liquide, qui lui est plus homogène et dont la surface sera renouvelée entre chaque tir laser, elle permet une amélioration potentielle du SNR. Si le bruit prépondérant est lié à la détection, le signal va augmenter en fonction du nombre de photons comptés (n) alors que le bruit de fond augmente en fonction de $n^{1/2}$. Cependant, on peut également supposer que l'arrivée du liquide provoque un bruit lié à la pompe ou à la production de vaguelettes en surface du liquide dans notre cas. Le liquide, en mouvement ou statique, doit rester stable tout au long de l'expérience soit ici au maximum 81 x 150 tirs.

Tableau 32 : Influence du nombre de spectres sommés.

Raie d'émission	Nombre de spectres sommés	Signal net (u.a.)	Fond (u.a.)	SNR	RSDb (%)	LDD (mg/kg)
V(II) 309,316 nm	9	48879	2774	176	10	21
	25	142253	7727	429	4	9
	81	454517	25097	312	6	12
V(II) 310,230 nm	9	43106	3284	460	14	40
	25	137524	9039	835	9	24
	81	431585	28657	2163	8	20
V(II) 311,071 nm	9	27575	3080	44	20	84
	25	80273	8183	58	17	64
	81	259960	27186	67	14	55
Ni(I) 341,476 nm	9	40958	7093	79	7	48
	25	107397	19312	76	7	50
	81	328995	61373	73	7	52
Ni(I) 352,454 nm	9	40849	18929	13	16	283
	25	115889	51680	15	14	244
	81	366712	162788	15	15	253

Comme le montre le Tableau 32, aucune amélioration n'a été observée entre 9 et 25 spectres sommés pour Ni alors que pour la raie de vanadium, l'écart-type relatif du fond a diminué de 10 à 4 % et le rapport signal sur bruit a été amélioré d'un facteur d'environ 2,5 pour 25 spectres sommés par rapport à 9 spectres sommés. Une mesure correspond donc à une somme de 25 spectres où chaque spectre représente une accumulation de 150 tirs. Lorsque ces paramètres sont employés, le temps total de mesure est d'environ 3 min.

Comme le montre le Tableau 32, les limites de détection calculées se situent au niveau de 50 mg/kg pour le nickel et de 20 mg/kg pour le vanadium dans ces conditions optimales.

Ces valeurs de LDD sont bien plus élevées que les teneurs visées (1 à 10 mg/kg en Ni et V). De plus, le calcul de limite de détection effectué se fait avec une solution dopée dont la concentration (1250 mg/kg) est éloignée du domaine de concentration visé. Comme nous le verrons ci-après les performances du laser n'étant plus celles qui permettent une limite de détection basse, nous avons dû travailler à 532 nm.

II.2.2 - Laser opérant à 532 nm

Comme le montre la Figure 72, le signal LIBS et le SNR augmentent avec l'énergie laser employée. À 266 nm, pour une énergie de 8 mJ et un diamètre de spot de 50 µm, la fluence est de 407 J/cm². Le laser employé délivrait toutefois sur la fin de l'étude une énergie maximale de seulement 5 à 6 mJ, soit une diminution d'un facteur 1,6 de la fluence. Un changement de la longueur d'onde du laser,

passant de 266 à 532 nm conduit à une énergie maximale de 38 mJ à 532 nm. Le diamètre de spot est dégradé à 130 µm, soit une augmentation d'un facteur 6 de la surface du spot ce qui conduit à une fluence voisine (280 contre 286 J/cm²) de celle obtenue à 266 nm avec cependant un plasma plus volumineux et une émission plus élevée (Figure 75).

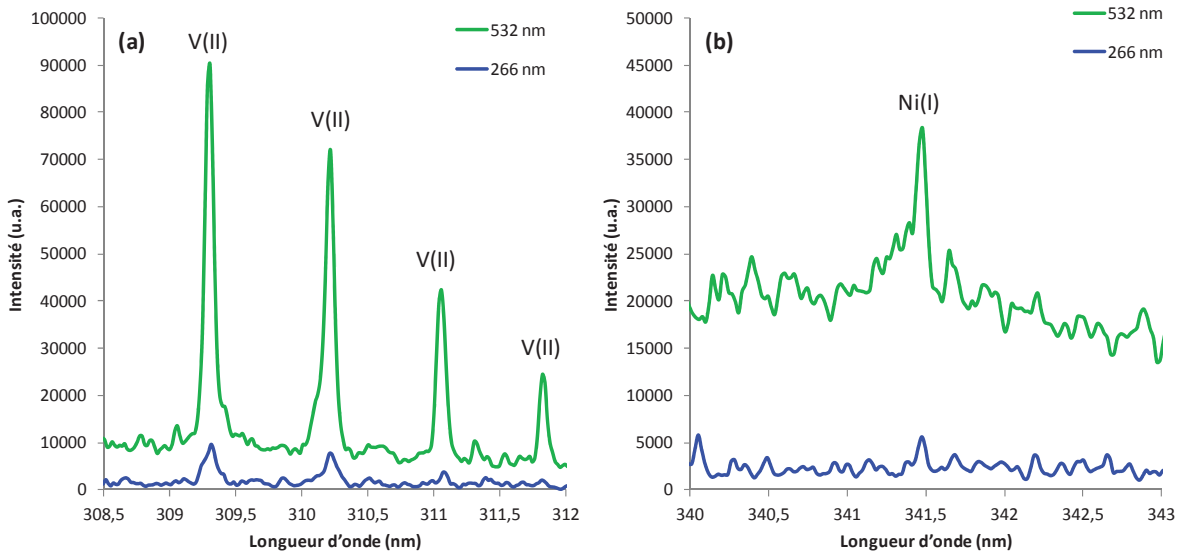

Figure 75 : (a) zone spectrale du vanadium et (b) zone spectrale du nickel des spectres LIBS obtenus avec le laser émettant à 266 nm et à 532 nm sur un asphaltène (produit pétrolier solide avec [V] = 628 mg/kg et [Ni] = 204 mg/kg).

Avec un laser opérant dans le visible (532 nm), la sensibilité étant immédiatement bien plus élevée, le dopage s'est avéré inutile. Les paramètres sont donc de nouveau optimisés. La méthode d'optimisation univariée nécessitant un nombre de mesures et une quantité d'échantillons importants, une stratégie beaucoup plus rapide a été envisagée. Un plan d'expérience de Doelhert a été construit et l'utilisation d'un modèle quadratique complet a permis de tracer les surfaces de réponse prédites à partir des résultats du plan d'expériences.

Le nombre de tirs laser, le délai, la largeur de porte de mesure et l'énergie laser ont été sélectionnés comme étant les quatre facteurs du plan d'expériences. Les bornes minimales et maximales de chaque facteur ont été choisies à partir des résultats précédents et sont résumées dans le Tableau 33. La matrice de Doelhert se compose de 21 expériences et requiert différents niveaux pour chaque facteur. En effet, un modèle de 5, 7, 7 et 3 niveaux a été utilisé respectivement pour le nombre de tirs laser, le délai, la largeur de porte de mesure et l'énergie laser. Un nombre de 7 niveaux a été choisi pour les paramètres temporels (délai et largeur de porte) car le signal diffère de manière importante pour une variation modérée de ces paramètres. Les expériences sont effectuées dans un ordre aléatoire sur un seul échantillon, non dopé cette fois, contenant 68 mg/kg en V et 22 mg/kg en

Ni. La réponse analytique étudiée pour le modèle est le rapport signal sur bruit de la raie V(II) 309 nm. La matrice de Doelhert complète est présentée dans le Tableau 34.

Tableau 33 : Gammes d'études des facteurs du plan d'expériences.

Variable	Paramètre LIBS	(-)	(+)
X1	Nombre de tirs laser	20	250
X2	Délai (ns)	100	5000
X3	Largeur de porte (µs)	0.5	10
X4	Énergie laser (mJ)	20	35

Tableau 34 : Matrice de Doelhert du plan d'expériences.

Expérience	Variables			
N°	Nombre de tirs laser	Délai (ns)	Largeur de porte (µs)	Énergie laser (mJ)
1	250	2550	5,25	27,5
2	20	2550	5,25	27,5
3	193	4672	5,25	27,5
4	78	428	5,25	27,5
5	193	428	5,25	27,5
6	78	4672	5,25	27,5
7	193	3257	9,12	27,5
8	78	1843	1,37	27,5
9	193	1843	1,37	27,5
10	135	3965	1,37	27,5
11	78	3257	9,12	27,5
12	135	1135	9,12	27,5
13	193	3257	6,22	33,4
14	78	1843	4,28	21,6
15	193	1843	4,28	21,6
16	135	3965	4,28	21,6
17	135	2550	8,15	21,6
18	78	3257	6,22	33,4
19	135	1135	6,22	33,4
20	135	2550	2,34	33,4
21	135	2550	5,25	27,5

Suite à la réalisation des 21 expériences répétées 5 fois, le modèle quadratique complet a été calculé. L'ensemble des cœfficients attribués aux termes du premier degré (X), aux termes du second degré (X^2) et également aux termes d'interactions (X1X2) sont représentés sur la Figure 76.

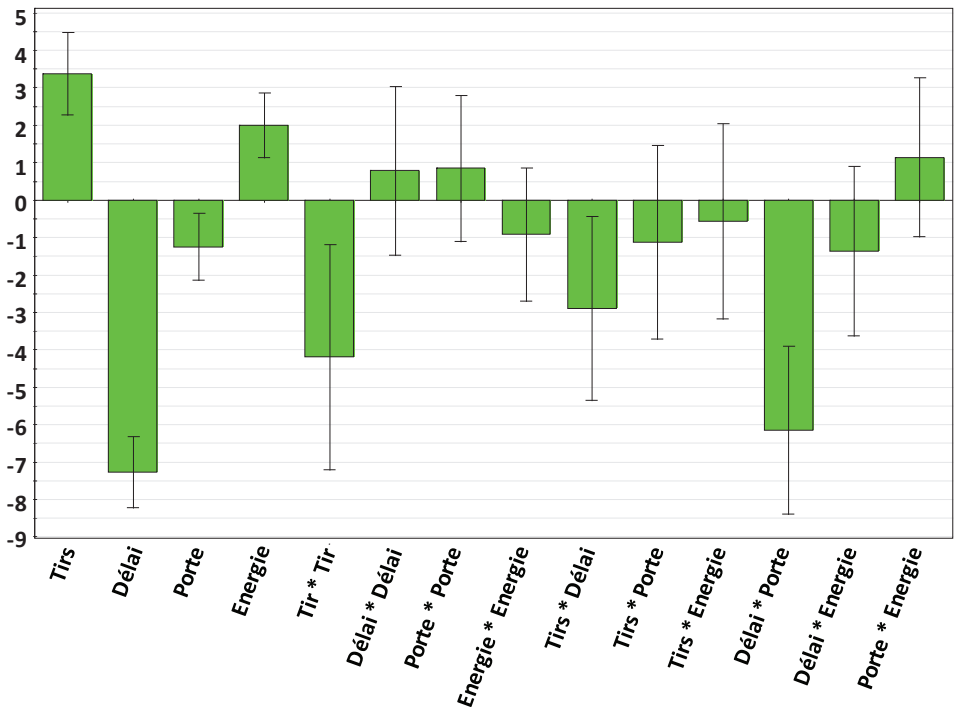

Figure 76 : Cœfficients du premier degré, du second degré et termes d'interactions du modèle.

Les cœfficients non significativement différents de zéro ont été éliminés du modèle et l'équation résultante du modèle est la suivante :

$SNR(V(II)309nm) = 12.59 + 3.38N - 7.27D - 1.24L + 2.00E - 4.19N^2 - 2.89ND - 6.15DL$ (Eq. 30)

Où N, D, L et E représentent respectivement le nombre de tirs laser, le délai, la largeur de porte et l'énergie laser. Les cœfficients du modèle obtenus démontrent que le délai est le facteur le plus influant sur le rapport signal sur bruit de la raie V(II) 309 nm. Le nombre de tirs laser, la largeur de la porte de mesure et l'énergie laser sont également des facteurs significatifs. De plus, d'autres paramètres ont également statistiquement une influence sur le SNR tels que le terme du second degré N^2 et les termes d'interactions ND (nombre de tirs laser x délai) et DL (délai x largeur de la porte).

Deux surfaces de réponse sont représentées sur la Figure 77. Sur la première Figure 77(a), le rapport signal sur bruit est tracé en fonction de l'énergie laser et du nombre de tirs laser pour un délai de 2550 ns et une largeur de porte de mesure de 5,25 µs fixés au milieu de leur gamme expérimentale. La réponse de surface montre que le SNR de la raie V(II) 309 nm augmente de manière significative en fonction de l'énergie laser et du nombre de tirs laser, d'où une zone optimale observée pour une énergie laser et un nombre de tirs laser élevés. En conséquence, une énergie de 34 mJ et un nombre de 200 tirs laser permettent d'atteindre le SNR optimal. Sur la seconde Figure 77(b), le SNR est tracé

en fonction du délai et de la largeur de la porte de mesure dans les conditions optimales sélectionnées à partir de la première surface de réponse. Le SNR augmente en fonction de la largeur de la porte de mesure et diminue en fonction du délai. Par conséquent, un SNR de 30 est prédit par le modèle pour un délai court inférieur à 500 ns et une largeur de porte de mesure élevée supérieure à 8 µs.

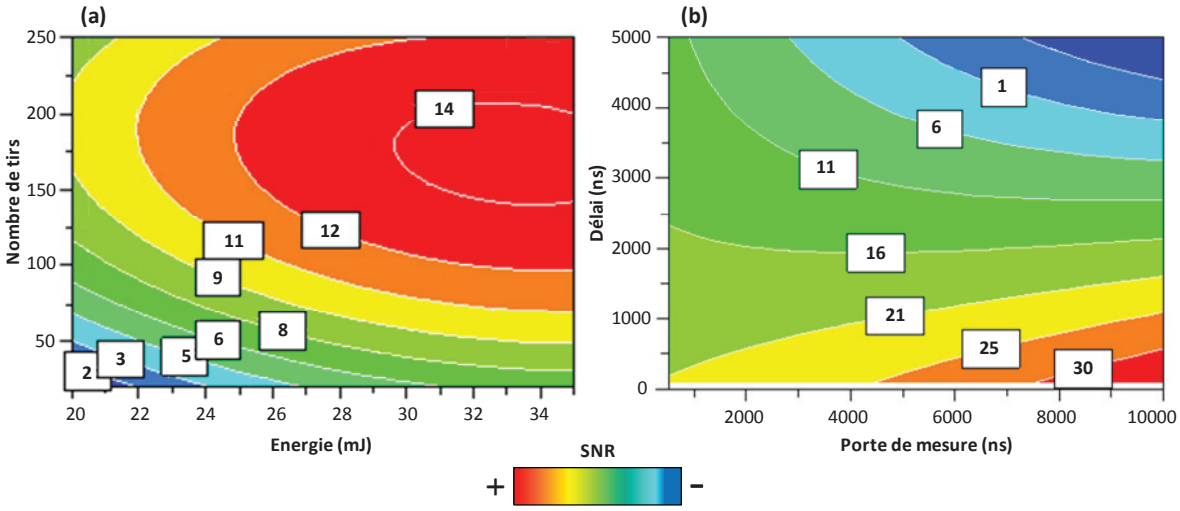

Figure 77 : Surfaces de réponses du SNR de la raie V(II) 309 nm prédites par le modèle :
(a) en fonction du nombre de tirs laser et de l'énergie avec des paramètres temporels fixés au milieu de leur gamme,
(b) en fonction du délai et de la largeur de porte de mesure pour une énergie laser de 32 mJ et un nombre de tirs de 200.

Les conditions optimales obtenues à partir du plan d'expériences sont une énergie de 32 mJ, un délai de 415 ns pour une largeur de porte de 22 µs. Chaque spectre sera le résultat de 200 tirs.

Le même protocole de traitement a été appliqué en remplaçant le SNR par l'intensité nette de la raie de V(II) 309 nm comme réponse analytique du modèle. La surface de réponse prédite dans les conditions optimales d'énergie et du nombre de tirs est tracée sur la Figure 78. L'intensité nette de la raie de vanadium suit la même tendance que le SNR et l'intensité nette maximale est obtenue dans les mêmes conditions optimales.

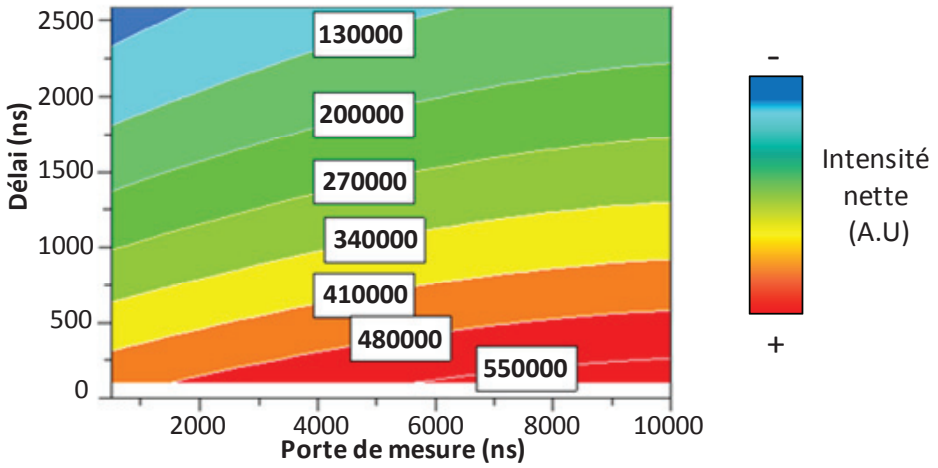

Figure 78 : Surface de réponse de l'intensité nette V(II) 309 nm en fonction du délai et de la largeur de porte de mesure pour une énergie de 32 mJ et un nombre de tirs de 200.

Afin de vérifier la validité de l'optimisation réalisée à partir du plan d'expériences, une analyse de la charge pétrolière a été réalisée dans les conditions optimales ainsi obtenues. Les intensités nettes et le SNR mesurés dans ces conditions sont comparés aux mesures de chaque expérience du plan de Doelhert (Figure 79). Un SNR de 30 est obtenu pour la raie de V(II) 309 nm dans les conditions optimales. Ce résultat est en concordance parfaite avec les prédictions faites par le plan d'expériences et conduit à une limite de détection de 7 mg/kg. En comparaison avec la valeur obtenue avec un laser émettant à 266 nm, la limite de détection est améliorée d'un facteur trois. Ce résultat est obtenu directement à partir d'une concentration proche de la LDD et sur l'échantillon non dopé, ce qui est plus fiable par rapport aux concentrations des produits visées dans cette étude.

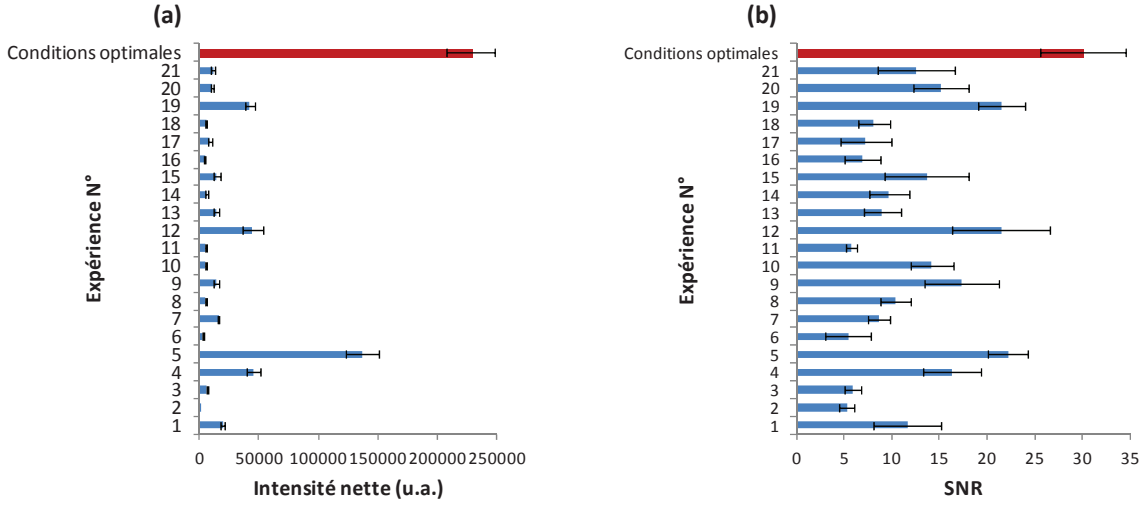

Figure 79 : (a) Intensité nette et (b) SNR de la raie V(II) 309 nm obtenus dans les conditions du plan d'expériences et dans les conditions optimales.

Suite à l'optimisation de ces quatre paramètres LIBS, le nombre de spectres employé pour la mesure a été étudié de manière indépendante. Des sommes de 1, 5, 10, 15, 20 et 25 spectres ont été testées. Le SNR de la raie V(II) 309 nm augmente entre un spectre unique et une somme de 5 spectres, mais reste approximativement identique pour un nombre de spectres sommés égal ou supérieur à 5. Par conséquent, afin de limiter le temps d'analyse, une mesure correspond à une somme de 5 spectres, correspondant au total à 1000 tirs laser avec un temps d'analyse inférieur à la minute.

II.3 - Résultats analytiques obtenus sur le système de laboratoire : MobiLIBS

Dans les conditions optimisées précédemment, une gamme d'échantillons contenant des teneurs en vanadium allant de 7 à 72 mg/kg a été analysée en mode statique. L'étalonnage est effectué sur une gamme limitée de concentrations en raison de la disponibilité des échantillons. L'intensité nette de la raie V(II) 309 nm est tracée en fonction de la concentration en vanadium, conduisant au tracé de la Figure 80(a).

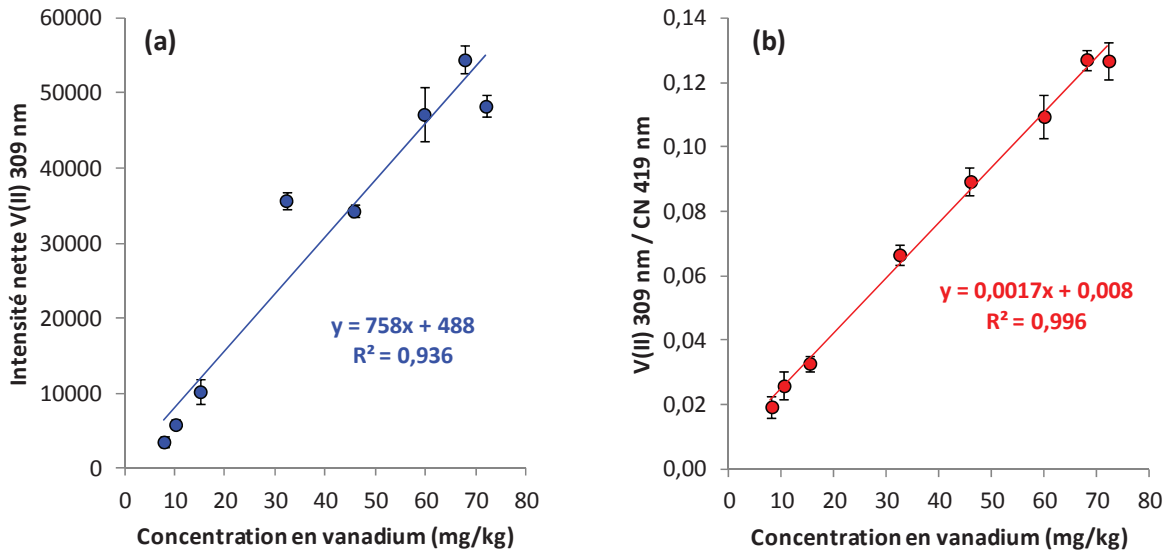

Figure 80 : Etalonnage du vanadium (a) sans normalisation et (b) avec normalisation CN 419 nm.

Comme le montre la Figure 80(a), la linéarité en l'absence de normalisation est faible avec un cœfficient de détermination de 0,936. Ces effets de matrice sont probablement dus aux différences entre des fuels lourds et des effluents ou des charges de pilote d'hydrotraitement. Ces échantillons sont issus de procédés différents et possèdent des propriétés physiques (viscosité, couleur, etc.) et chimiques (composition) différentes. Pour compenser les variations de sensibilité, la sélection d'une raie de la matrice ou du gaz environnant l'échantillon (air) a été envisagée afin de normaliser l'intensité des raies d'analyse.

Les corrélations entre la raie de vanadium d'intérêt et différentes raies d'éléments issus de la matrice pétrolière ou de l'air environnant l'échantillon ont été calculées et sont illustrées sur la Figure 81.

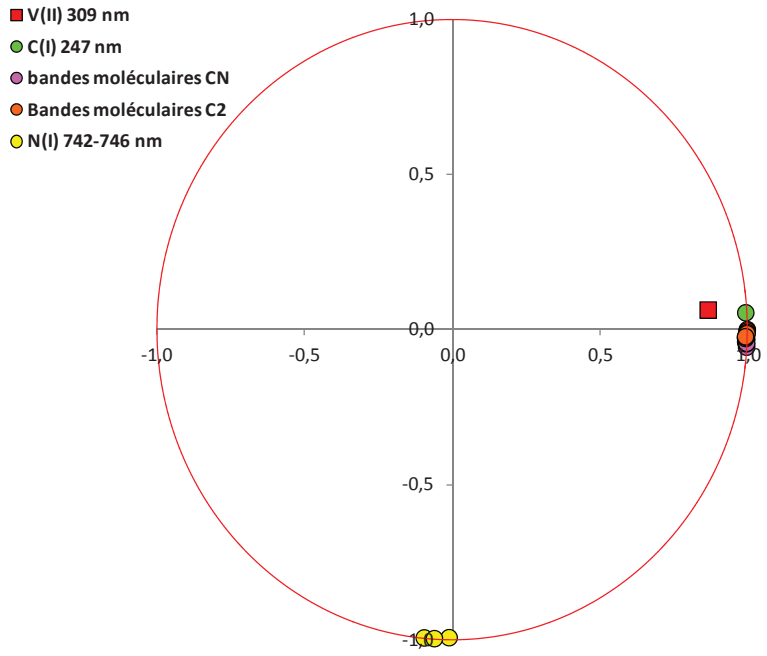

Figure 81 : Cercle de corrélation des différentes raies détectées sur le spectre pour la normalisation de la raie V(II) 309 nm.

Les résultats ont mis en évidence une forte corrélation de la raie de vanadium avec l'ensemble des raies de carbone issues de la matrice comme la raie de carbone C(I) 247 nm ainsi que les bandes moléculaires du type CN ou C2. À l'inverse, les raies d'azote majoritairement issues de l'air ambiant n'ont présenté aucune corrélation avec la raie de l'analyte. La corrélation entre la raie de vanadium et les espèces carbonées n'est pas parfaite car son intensité est liée à sa concentration alors que l'intensité des espèces carbonées ne varie qu'en fonction de la nature des échantillons. Les raies liées au carbone ayant des corrélations proches avec la raie de vanadium, un exemple de normalisation avec une raie moléculaire CN 419 nm a permis d'améliorer clairement la linéarité de l'étalonnage (Figure 80(b)). En effet, le cœfficient de détermination de la droite d'étalonnage est de 0,936 sans normalisation et de 0,996 avec normalisation.

Sur les unités pilotes, les produits pétroliers sont en mouvement avec des débits variables. La répétabilité a été évaluée dans les deux modes d'analyse, à savoir en statique et avec un liquide en mouvement sur 25 mesures consécutives. Le RSD du signal net de la raie V(II) 309 nm est égal à 18 % dans le mode statique et 14 % dans le mode écoulement. La répétabilité dans les deux modes d'analyse est donc du même ordre de grandeur.

De même, la sensibilité et les limites de détection ont été vérifiées en mode écoulement. Dans la configuration d'écoulement, le débit de liquide a été ajusté en fonction de la nature de l'échantillon analysé, en effet, une charge pétrolière étant beaucoup plus visqueuse qu'un fuel, les débits de liquide ont été respectivement fixés à 0,6 et 2,0 mL/min pour le fuel et la charge pétrolière. Des limites de détection de 17 mg/kg et 16 mg/kg en vanadium ont été atteintes respectivement en mode statique et en mode écoulement. Ce qui montre l'absence d'effet lié au mouvement du liquide, une fois que celui-ci circule en film mince dans le canal.

Ces deux résultats étant différents de ceux obtenus sur l'ablation de liquides (matrice saline et huiles de silicones), on peut supposer que les échantillons visqueux investigués se comportent comme des solides. Un impact laser ne perturbe pas leur surface et le matériau fond sans sortir du cratère. Aucune dérive de la mesure n'étant constatée, on peut également en conclure que ce processus n'appauvrit pas la surface de l'échantillon en élément. La fusion conduit sans doute à un re-mélange du fluide. C'est pourquoi, aucune dégradation de la limite de détection ni de la répétabilité n'a été observée entre les deux modes, d'autant plus que le débit du liquide du mode écoulement employé est faible (jusqu'à 2,0 mL/min).

L'étalonnage du nickel n'a pas été possible avec les échantillons disponibles, ceux-ci contenant des teneurs faibles de nickel allant de 4 à 58 mg/kg. Le signal de nickel a été détecté uniquement dans l'échantillon le plus chargé contenant 58 mg/kg en Ni (Figure 82). Un rapport signal sur bruit de 3 a été calculé sur la raie Ni(I) 341 nm ; cela signifie que la limite de détection dans ces conditions est de 58 mg/kg.

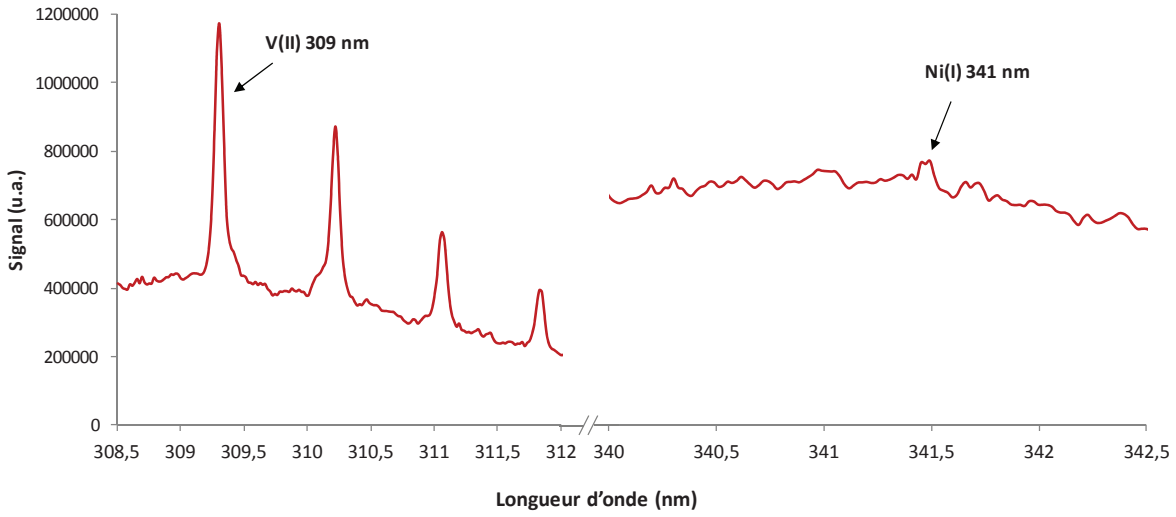

Figure 82 : Zoom spectral sur les raies V(II) 309 nm et Ni(I) 341 nm d'un spectre du RSV analysé en mode statique.

Dans les conditions optimisées grâce au plan d'expérience et grâce à la comparaison des modes statique et écoulement, nous pouvons dégager de ce travail des valeurs de limites de détection proches de celles estimées à 266 nm. Pour le vanadium, une valeur de 20 mg/kg est finalement obtenue par la méthode du SNR et pour le nickel, la LDD est à 58 mg/kg. Il est à remarquer une faible dégradation des valeurs en raison d'une dégradation non maitrisée du système optique du montage LIBS commercial (opacification du hublot).

II.4 - Évaluation de différents spectromètres pour l'analyse en ligne

De manière générale, l'environnement d'un pilote industriel est beaucoup moins stable que l'environnement de laboratoire, en particulier la température ambiante peut varier de manière très importantes d'un jour sur l'autre voire d'une heure sur l'autre et impacter fortement l'analyse. Bien qu'un spectromètre échelle permette une détection multi-élémentaire simultanée sur une large bande spectrale, il requiert une maîtrise parfaite de l'environnement et particulièrement la température dans laquelle il travaille, ce qui le rend peu robuste et difficilement intégrable dans les conditions d'un pilote industriel. Il convient alors de sélectionner dans le cas idéal un spectromètre compact, robuste, sensible et à faible coût. En vue d'adapter un système LIBS pour l'analyse en ligne, trois montages LIBS comportant différentes configurations spectromètre-détecteur ont été testées pour la détection du nickel et du vanadium dans les produits pétroliers (Tableau 35).

Tableau 35 : Différents montages LIBS pour la détection des éléments Ni et V dans les produits pétroliers (Partie II p. 91-94).

Echantillon	Laser	Collection	Spectromètre+détecteur
RSV	532 nm	Télescope	Echelle+ICCD
RSV	532 nm	Lentille/fibre angulaire	Czerny-Turner+ICCD
RSV	532 nm	Télescope	µCzerny-Turner+PM

Dans un premier temps, une comparaison des limites de détection obtenues avec le spectromètre échelle (Mechelle 5000, Andor Technology) et avec un spectromètre de type Czerny-Turner (iHR320, Jobin-Yvon), tous deux équipés d'une caméra ICCD, a été effectuée dans les mêmes conditions d'analyse sur le résidu sous vide, contenant les plus hautes teneurs de vanadium et de nickel de la gamme d'étude. Les limites de détection obtenues sont présentées sur la Figure 83.

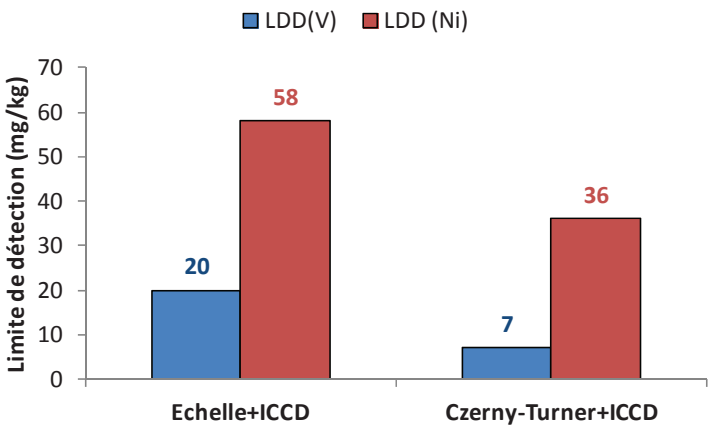

Figure 83 : Limites de détection du nickel et du vanadium obtenues avec différents spectromètres.

Les résultats montrent que les limites de détection ont été améliorées d'un facteur 3 pour le vanadium et d'un facteur 1,5 pour le nickel lorsqu'un spectromètre de type Czerny-Turner, plus lumineux, est employé par rapport à l'utilisation d'un spectromètre de type échelle.

Les caméras ICCD sont difficilement intégrables en ligne, en revanche, une détection par photomultiplicateur ne nécessite pas de système de refroidissement et semble être plus robuste et mieux adaptée pour l'analyse en ligne. De plus, les PMT sont des détecteurs compacts et à faible coût (≈2 k€) comparés aux caméras ICCD. Par conséquent, une comparaison des performances analytiques obtenues avec le spectromètre échelle équipé d'une caméra ICCD et avec un spectromètre de type Czerny-Turner (µHR) couplé à un photomultiplicateur a été effectuée. Afin de réaliser une comparaison rigoureuse, le même laser, le même système de focalisation et de collection ont été employés pour les deux configurations. Dans le cas du spectromètre µHR, l'énergie laser a été abaissée à 12 mJ afin d'éviter toute saturation du photomultiplicateur. Les échantillons pétroliers disponibles ont été analysés dans le mode statique étant donné qu'aucune différence significative n'a été observée précédemment entre les deux configurations d'analyse de liquide.

Le signal de nickel correspondant à la raie Ni(I) 341 nm est tracé en fonction de la concentration en Ni sur une gamme de concentration allant de 5 à 58 mg/kg. Le RSD maximal du signal de nickel calculé à partir de 20 mesures consécutives est égal à 4,6 %. Pour le vanadium, la gamme de concentration s'étend de 9 à 183 mg/kg avec un RSD maximal de 4,6 %. Un blanc de la matrice pétrolière n'étant pas accessible, la détermination des limites de détections pour les deux éléments est beaucoup plus difficile. Cependant, comme le montre la Figure 84, une réponse linéaire du signal en fonction de la concentration a été obtenue pour les deux éléments avec des cœfficients de détermination supérieurs à 0,998.

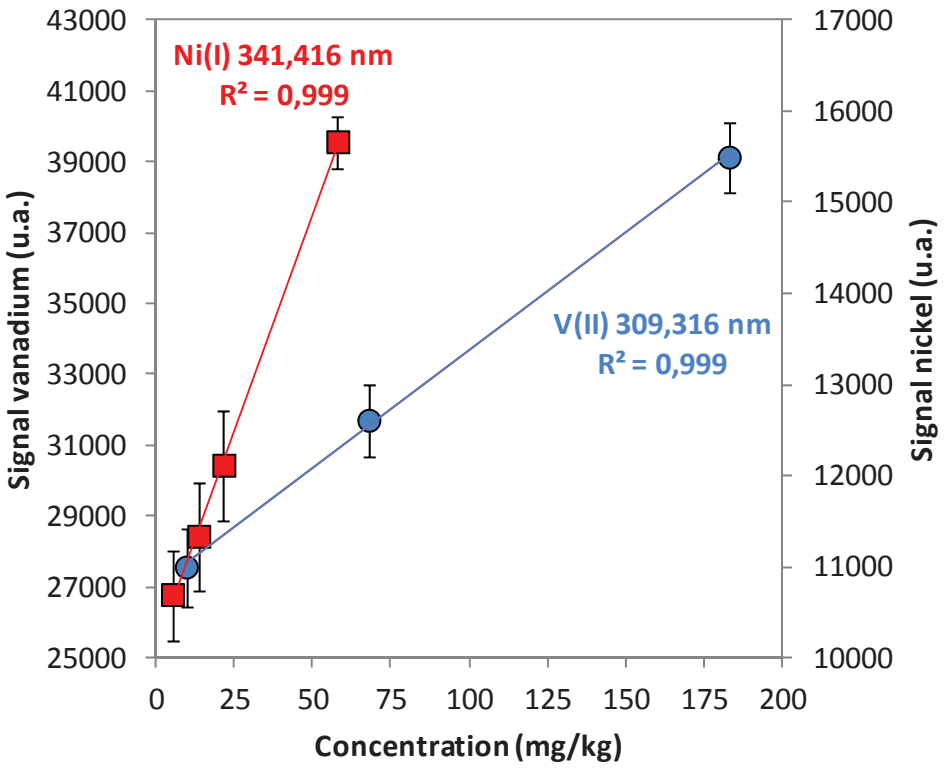

Figure 84 : Signaux PM en fonction de l'augmentation des concentrations de Ni et V, enregistrés respectivement à 309,316 nm et 341,416 nm pour la détection du vanadium et du nickel.

Comparé au système LIBS précédent (spectromètre échelle couplée à une caméra ICCD), la détection du nickel a été nettement améliorée et des concentrations faibles ont pu être détectées : 5 et 13 mg/kg avec des RSD de l'ordre de 5 %, alors que précédemment la limite de détection était de 58 mg/kg. En revanche, la détection du vanadium a été moins sensible que le nickel, comme le montre les pentes des droites d'étalonnage. Cette perte de sensibilité peut être expliquée par la difficulté à placer le réseau manuellement à la longueur d'onde d'émission de la raie de vanadium V(II) 309 nm. Toutefois, des concentrations relativement basses de l'ordre de 10 mg/kg ont été détectées avec un RSD de 3 %.

Ces résultats sont très prometteurs pour la fabrication d'un système LIBS en ligne pour la détermination du nickel et du vanadium à partir d'un laser non UV et d'un spectromètre Czerny-Turner équipé d'un photomultiplicateur.

III - Étude du soufre dans les produits pétroliers

Nous allons présenter dans cette partie les travaux réalisés en laboratoire pour la détection du soufre dans les liquides pétroliers à un seuil cible de 0,3 %m/m. Les différents échantillons pétroliers

contenant des teneurs en soufre allant de 0,2 à 4,8 %m/m utilisés dans cette étude sont issus des pilotes industriels de l'IFPEN.

III.1 - Cas particulier de la détection du soufre

La formation de soufre à l'état atomique et son excitation en vue d'obtenir une émission optique constitue pour la plupart des techniques de spectrométrie d'émission un réel challenge, en raison des énergies élevées des niveaux électroniques de l'élément et des régions spectrales dans lesquelles il émet. Les caractéristiques des raies sensibles sont indiquées dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Caractéristiques des raies d'émission sensibles du soufre.

Espèce	λ émission (nm)	Configuration électronique	E_i - E_k (cm^{-1})	Intensité relative (u.a.)
S(I)	180,73	$3s^2 3p^4$ - $3s^2 3p^3(^4S°)4s$	0,000 - 55330,811	20000
S(I)	182,03	$3s^2 3p^4$ - $3s^2 3p^3(^4S°)4s$	396,055 - 55330,811	17500
S(I)	182,60	$3s^2 3p^4$ - $3s^2 3p^3(^4S°)4s$	573,640 - 55 330,811	15000
S(I)	921,29	$3s^2 3p^3(^4S°)4s$ - $3s^2 3p^3(^4S°)4p$	52 623,640 - 63 475,051	1500
S(I)	922,81	$3s^2 3p^3(^4S°)4s$ - $3s^2 3p^3(^4S°)4p$	52 623,640 - 63 457,142	1050
S(I)	923,75	$3s^2 3p^3(^4S°)4s$ - $3s^2 3p^3(^4S°)4p$	52 623,640 - 63 446,065	810

Nous avons tout d'abord sélectionné les raies atomiques S(I) 180,73, 182,03 et 182,60 nm et émis l'hypothèse d'employer un spectromètre non purgé dont le trajet optique dans l'air est limité (2 x 30 cm). Des essais ont été ainsi menés à l'aide du spectromètre µHR. Le signal du photomultiplicateur est tracé pour un déplacement du réseau entre 170 et 200 nm sur la Figure 85. Entre 170 et 186 nm, aucune raie d'émission n'a été détectée. En revanche, à partir de 186 nm, le fond augmente fortement avec l'apparition de plusieurs raies correspondant au silicium.

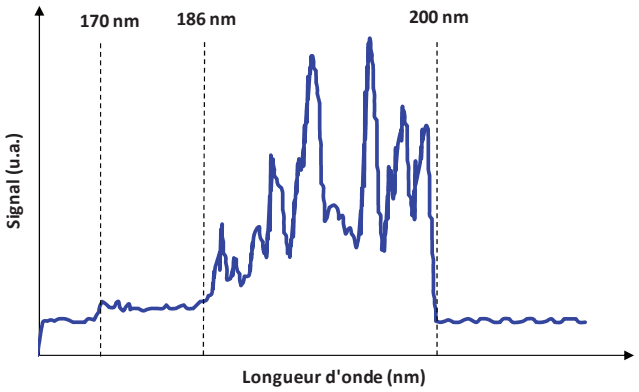

Figure 85 : Signal PM d'un verre contenant du bore sur une gamme de 170 à 200 nm.

Comme le montre la figure précédente, aucun signal n'est détecté en dessous de 186 nm. Le trajet plasma/spectromètre additionné au trajet à l'intérieur du spectromètre inhibe complètement les signaux émis dans l'UV à cause de l'absorption des émissions par l'oxygène de l'air ambiant. La purge complète du système étant trop coûteuse pour cette application industrielle, la détection du soufre dans l'UV a donc été écartée.

Contrairement à la détection du soufre dans l'UV, la détection de cet élément dans le proche infrarouge ne nécessite pas de purger le trajet optique des photons. Les raies atomiques du soufre les plus sensibles émettant dans cette région spectrale ont été listées dans le Tableau 36. La suite de l'étude s'est donc portée sur la détection des raies S(I) 921,29, 922,81 et 923,75 nm émettant dans le proche infrarouge.

III.2 - Sélection d'un montage pour la détection du soufre dans les produits pétroliers

Dans le but de détecter le soufre à une valeur cible de 0,3 %m/m dans les produits pétroliers, différents montages ont été évalués. Deux échantillons contenant du soufre à forte et moyenne teneur ont été employés afin de comparer les montages car les produits pétroliers ne contiennent que des concentrations proches du pourcent masse. Un échantillon solide de sulfure de plomb ([S] = 13 %m/m) et une charge pétrolière contenant 4,8 %m/m de soufre ont donc été utilisés. L'échantillon métallique conduit à une détection simple de par la concentration et la nature du matériau et l'interaction laser/matière qui en résulte, au contraire de l'échantillon pétrolier qui lui est « liquide », à plus faible teneur et non conducteur. Pour cela, différents types de spectromètres, différents systèmes de collection ainsi que l'utilisation d'une cellule balayée par différents gaz ont été testés avec le laser Nd:YAG émettant à 532 nm à une fluence constante de 300 J/cm². Le Tableau 37 résume les différentes configurations LIBS employées pour la détection du soufre dans le proche infrarouge.

Tableau 37 : Caractéristiques des montages étudiés pour la détection du soufre dans l'infrarouge (Partie II p. 89-96).

Montage	Conditions de mesure	Laser	Collection	Spectromètre+détecteur
1	Air ambiant	532 nm	Télescope	Echelle+ICCD
2	Air ambiant	532 nm	Télescope	Czerny-Turner+CCD
3	Air ambiant	532 nm	Fibre angulaire	Czerny-Turner+CCD
4	Cellule / Air	532 nm	Fibre angulaire	Czerny-Turner+CCD
5	Cellule / He	532 nm	Fibre angulaire	Czerny-Turner+CCD

La Figure 86 illustre le montage employé afin de confiner l'échantillon sous un flux d'hélium.

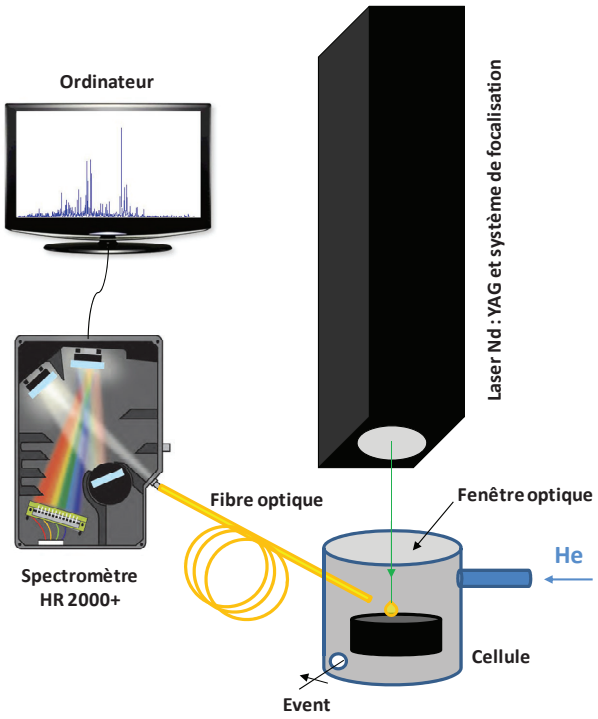

Figure 86 : Montage sélectionné pour la détection du soufre dans les produits pétroliers.

La Figure 87 illustre les limites de détection obtenues sur la galène et sur la charge pétrolière dans les cinq montages décrits précédemment.

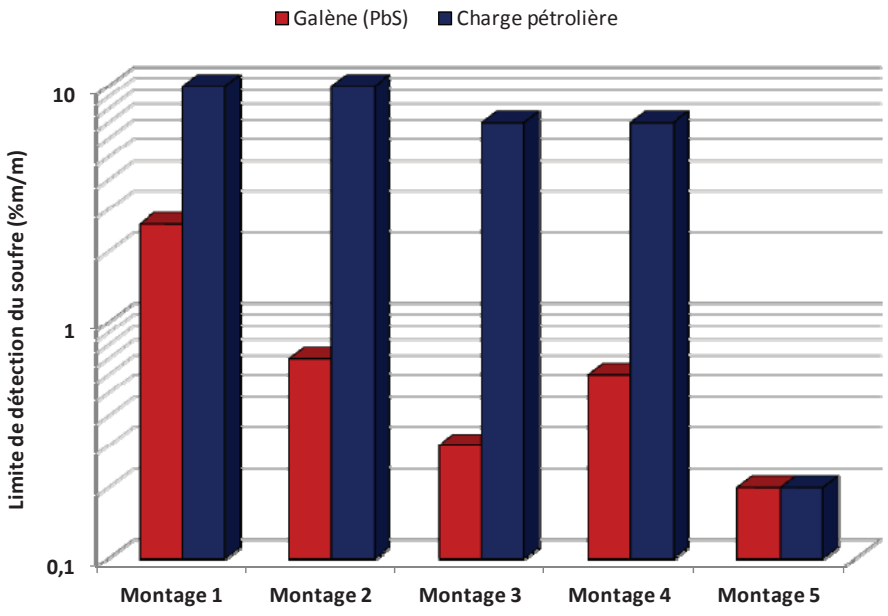

Figure 87 : Limites de détection du soufre sur la galène et sur une charge pétrolière avec différents montages.

Comme attendu, la LDD en milieu liquide ou solide métallique est radicalement différente. Dans le cas du solide, la limite de détection passe de 2,6 %m/m à 0,7 %m/m en sélectionnant un détecteur spécifique à l'IR. De même, une collection plus efficace permet de diminuer encore cette LDD.

L'apport d'hélium dans une cellule confinée conduit à une valeur à 0,2 %m/m. La valeur cible de 0,3 %m/m est proche quel que soit le système de collection employé. À l'inverse, la limite de détection du soufre dans le liquide pétrolier dépasse largement la valeur cible dans l'air ambiant quelles que soient la collection et la détection. C'est uniquement lorsque l'échantillon est placé dans une cellule balayée par un flux d'hélium que la valeur cible de 0,2 %m/m est atteinte (Figure 87).

III.3 - Optimisation des paramètres LIBS

Le montage pour la détection du soufre dans les produits pétroliers étant optimisé, les paramètres de nature et de débit de gaz ont ensuite été ajustés.

III.3.1 - Nature du gaz environnant l'échantillon

Nous avons pu voir très rapidement que l'apport d'hélium améliore le rapport signal sur bruit pour un produit pétrolier. D'autres gaz comme l'argon ou l'azote ont également été testés car ils ont été largement employés dans la littérature. Les spectres LIBS obtenus sous air (a), sous azote (b), sous argon (c) et sous hélium (d) sont présentés sur la Figure 88.

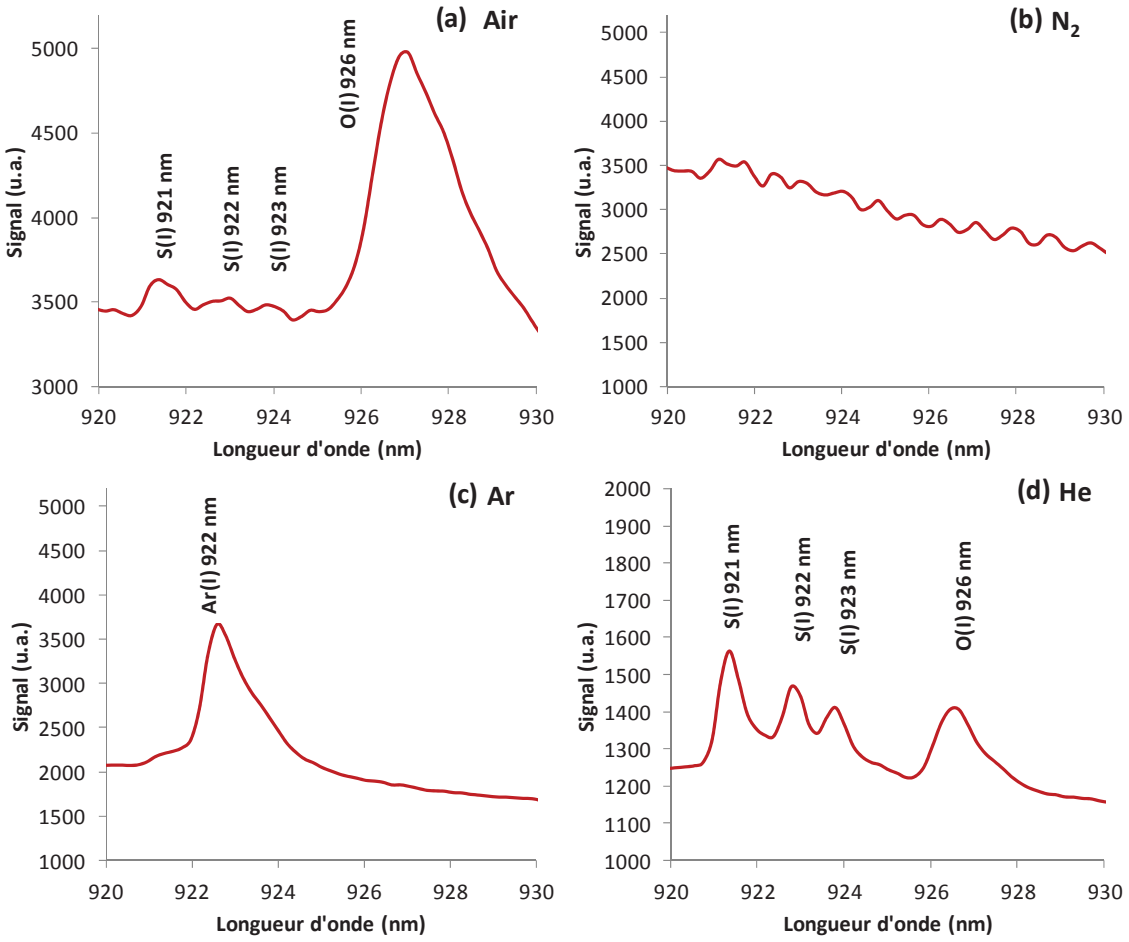

Figure 88 : Spectres LIBS d'une charge pétrolière analysée sous (a) air, (b) azote, (c) argon et (d) hélium.

Lorsque la cellule est balayée par un flux d'air, le fond spectral est relativement élevé et les raies de soufre sont difficilement distinguables du fond. Sous un débit d'azote, le fond spectral est aussi élevé que dans l'air mais aucune raie de soufre n'est détectée. Dans une atmosphère d'argon, le niveau de fond est plus faible que sous air ou sous azote ; toutefois, une raie d'émission du gaz, Ar(I) 922 nm interfère avec le triplet de soufre. Les meilleures conditions expérimentales ont été obtenues sous une atmosphère d'hélium, qui améliore à la fois l'allure et la détection des raies d'émission du soufre et diminue fortement le niveau de fond. Cependant, comme sous atmosphère d'air mais de manière beaucoup moins importante, la raie d'émission O(I) 926 nm apparaît également sous hélium. Sa détection est probablement due à l'oxygène résiduel dans la cellule et/ou à l'oxygène présent dans l'échantillon soit environ 0,3 %m/m.

III.3.2 - Énergie laser

L'influence de l'énergie laser sur le signal net et le rapport signal sur bruit de la raie de soufre S(I) 921 nm ont été étudiées pour une énergie laser de 5 à 38 mJ. Cinq répétitions ont été réalisées pour chaque énergie sélectionnée et le RSD du signal net de la raie de soufre S(I) 921 nm a été calculé.

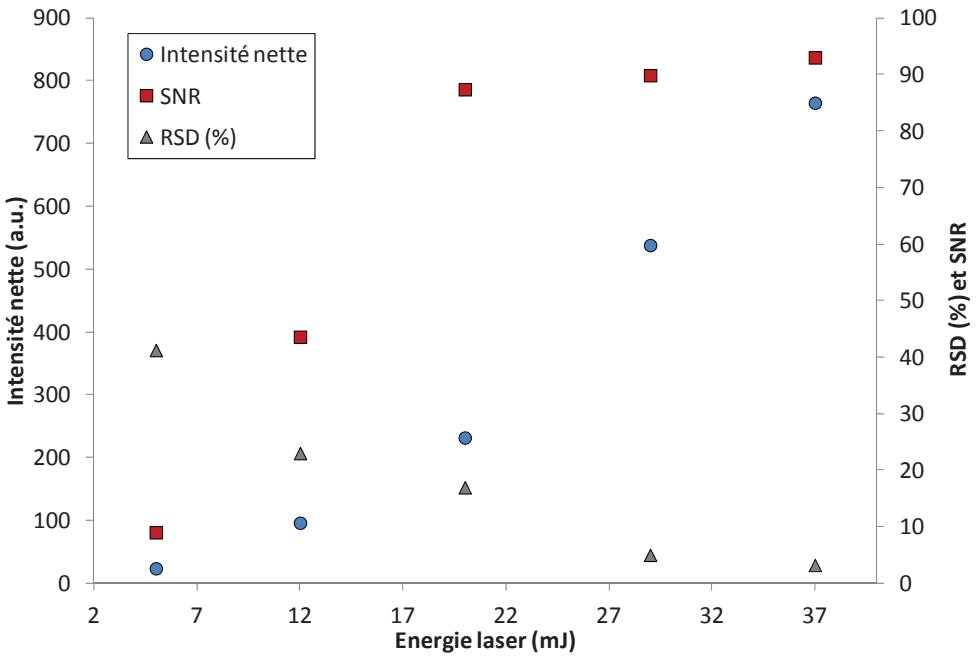

Figure 89 : Influence de l'énergie laser sur l'intensité nette, le SNR et le RSD de la raie S(I) 921 nm.

L'intensité nette augmente linéairement en fonction de l'énergie laser (Figure 89) et le fond spectral augmente également. Le rapport signal sur bruit est significativement amélioré entre 5 et 20 mJ, puis constant pour les énergies laser supérieures à 20 mJ. Le RSD du signal net de soufre diminue radicalement entre 5 et 38 mJ passant de 40 à 3 %. En conséquence, une énergie de 38 mJ a été sélectionnée pour la suite de cette étude.

III.3.3 - Débit du gaz balayant la cellule

L'effet du débit d'hélium injecté dans la cellule de mesure sur le signal d'émission du soufre a été étudié sur une gamme de débit allant de 0,2 à 1,4 L/min (Figure 90). Le balayage d'hélium permet d'exclure l'oxygène présent dans le milieu ambiant mais aussi d'évacuer les aérosols formés suite à une série de tirs laser. Cependant, le coût de l'hélium étant important, il convient de réduire autant que possible le débit et donc la consommation nécessaire pour des mesures en ligne.

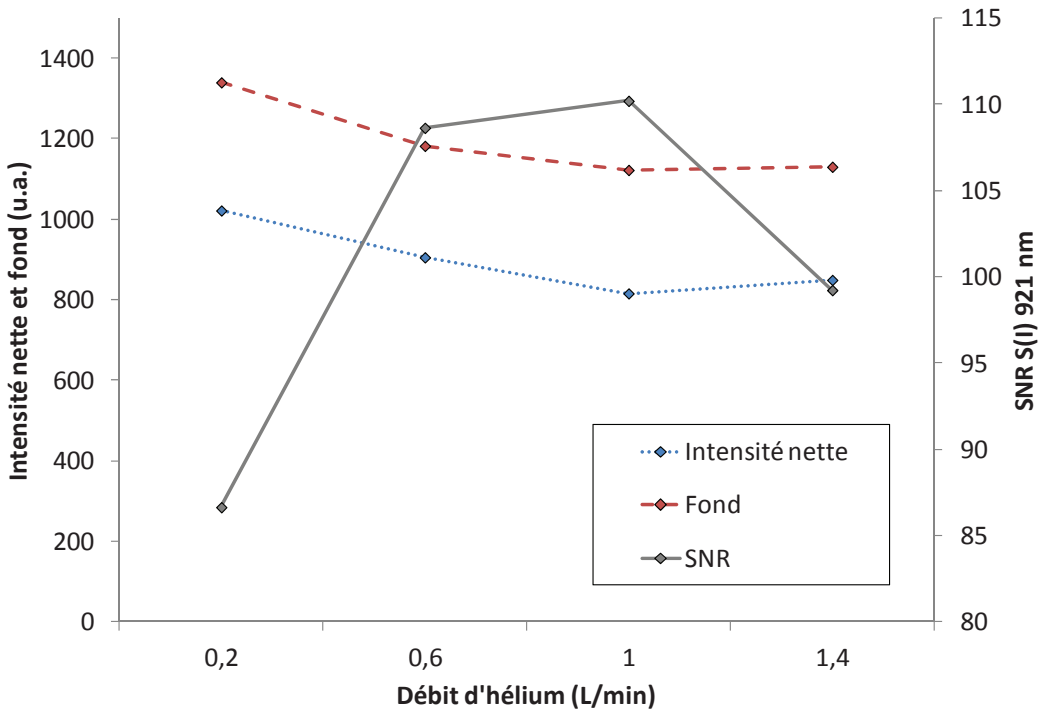

Figure 90 : Influence du débit d'hélium sur le fond, l'intensité nette et le SNR de la raie S(I) 921 nm.

Lorsqu'un débit d'hélium de 0,2 L/min est employé, la quantité d'hélium injectée n'est pas suffisante pour remplir complètement la cellule, ce qui conduit à l'observation de raies d'azote et d'oxygène de par la présence d'air résiduel dans la cellule. Par ailleurs, le niveau de fond reste relativement élevé. À partir de 0,6 L/min d'hélium, les raies d'azote et d'oxygène sont très fortement atténuées et le niveau de fond diminue. Pour des débits d'hélium supérieurs à 0,6 L/min, le niveau du fond spectral et le SNR de la raie S(I) 921 nm ne varient pas de manière significative. De plus, des débits encore plus élevés pourraient générer une surpression dans la cellule, ce qui réduit généralement le signal LIBS [23]. Par conséquent, un débit d'hélium de 0,6 L/min a été sélectionné pour la suite de l'optimisation, ce qui semble être à la fois suffisant pour l'analyse LIBS du soufre et rentable.

III.3.4 - Test d'un mélange He-Air pour la détection du soufre

Comme les signaux d'émission du soufre sont détectables sous air, mais de manière moins efficace que sous une atmosphère d'hélium, un mélange de ces deux gaz dans différentes proportions a été

investigué dans le but d'obtenir une consommation d'hélium moins coûteuse pour l'analyse en ligne. L'évolution de l'intensité nette normalisée, le SNR, le fond et le bruit associés à la raie de soufre S(I) 921 nm sont représentés en fonction des proportions des mélanges He-Air sur la Figure 91. Les barres d'erreur se rapportent à la variation de cinq répétitions de chaque point de mesure.

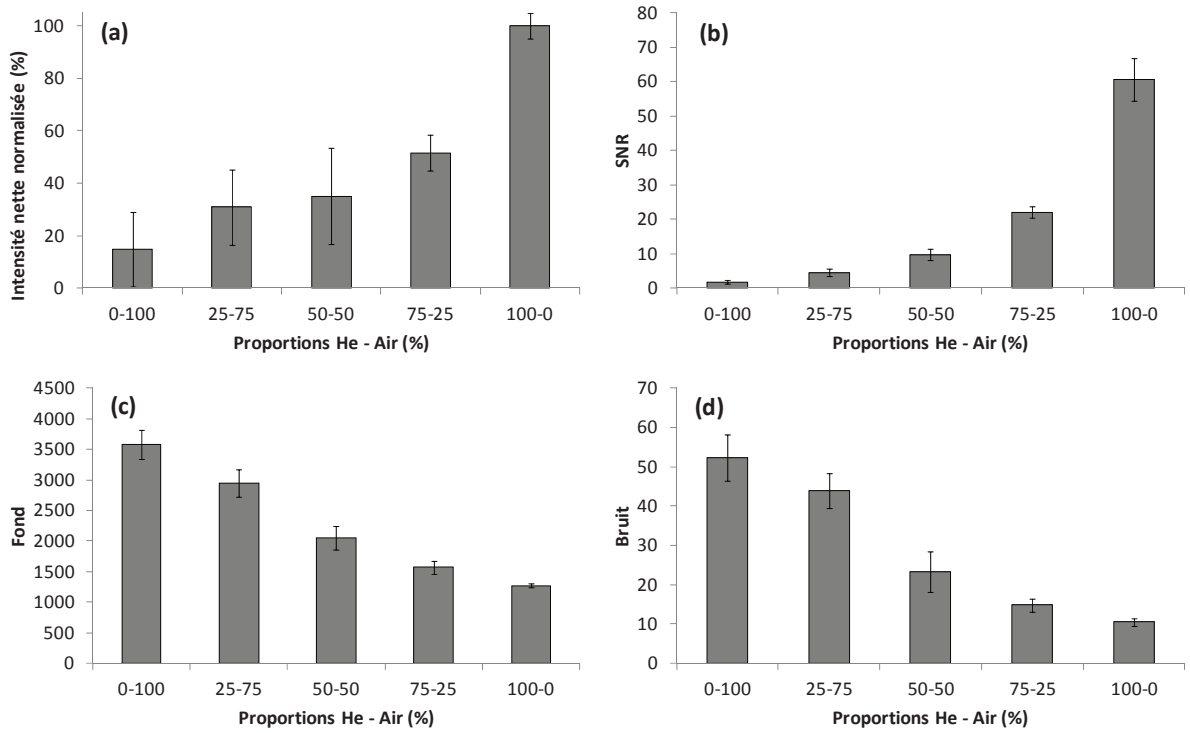

Figure 91 : Effet des proportions He – Air employées dans la cellule sur (a) l'intensité nette normalisée, (b) le SNR, (c) le fond et (d) le bruit.

Sous atmosphère d'air pur, la valeur du SNR est égale à 3. Cela s'explique par un fond et donc un niveau de bruit élevés, associés à une faible intensité des signaux du soufre. La limite de détection obtenue sous air est donc égale à la teneur en soufre contenue dans l'échantillon, à savoir 4,8 %m/m, et n'est pas adaptée pour la détection et la quantification du soufre dans la gamme d'intérêt. À l'inverse, l'analyse du soufre dans une atmosphère 100 % hélium conduit à une diminution considérable du fond et du bruit tout en améliorant l'intensité nette des émissions du soufre. Par ailleurs, la répétabilité sous atmosphère d'hélium pur est nettement améliorée contrairement à une atmosphère d'air pur. Le SNR augmente d'un facteur 20 dans une atmosphère d'hélium en comparaison à une atmosphère d'air et conduit à une limite de détection de 0,2 %m/m en accord avec les valeurs attendues. Ces résultats confirment les observations effectuées précédemment dans le paragraphe III.3.1 -: dès l'ajout d'air, le signal de soufre diminue.

Par conséquent, les conditions optimisées dans la cellule de laboratoire sont donc : une atmosphère d'hélium à plus de 99 % et un débit de 0,6 L/min pour la détection et la quantification du soufre dans les liquides pétroliers aux valeurs cibles.

III.3.5 - Caractérisation des aérosols formés dans la cellule

Dans le but d'effectuer un contrôle en ligne, des mesures répétées tout au long d'une journée sont à envisager. Les matrices organiques employées dans cette étude ne génèrent pas beaucoup de projections liquides mais des aérosols épais se forment au dessus de la surface de liquide suite à une série de tirs laser (Figure 92). Quelques temps après la série de tirs laser, les aérosols entourant l'échantillon peuvent à la fois absorber une partie de l'énergie du faisceau laser incident et empêcher la collection de l'émission du plasma pour les tirs suivants. De plus, en fonction de la matrice, ces aérosols denses peuvent se condenser sur les parois de la cellule et/ou sur les systèmes optiques. En conséquence, la quantité d'aérosols formés et le temps de disparition des fumées présentes dans la cellule ont été évalués par spectrométrie d'absorbance UV-visible afin de vérifier qu'un grand nombre de mesures ne produisait pas de dégradation du système.

Pour un nombre de tirs laser fixe, l'absorbance des aérosols formés augmente linéairement en fonction de l'énergie laser (Figure 93(a)) (absorbance de l'ordre de 10^{-2}), alors que la variation est beaucoup plus nette et d'un ordre de grandeur plus élevé en fonction du nombre de tirs laser à énergie laser fixe (Figure 93(b)). Cela signifie que le nombre de tirs laser influe fortement sur la quantité d'aérosols formés. Compte tenu de cette constatation, et compte tenu de l'énergie optimale mentionnée précédemment (38 mJ), il apparaît que chaque séquence ne doit pas dépasser 20 tirs laser consécutifs. Ce réglage limite la quantité d'aérosols, ce qui raccourcit le temps d'attente entre deux mesures et, finalement, réduit le temps d'analyse global. La Figure 93(c) présente le temps de disparition de ces aérosols dans les conditions optimales d'analyse sans balayage de gaz. La courbe montre que 3 minutes sont nécessaires entre deux mesures pour éviter des perturbations de mesures lorsque la cellule n'est pas balayée par un gaz. Dans notre cas, le débit d'hélium de 0,6 L/min nécessaire pour l'analyse du soufre permet de chasser les aérosols en quelques secondes.

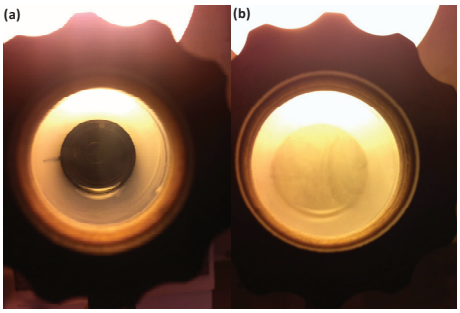

Figure 92 : Photographies de l'intérieur de la cellule (a) avant la mesure et (b) après la mesure.

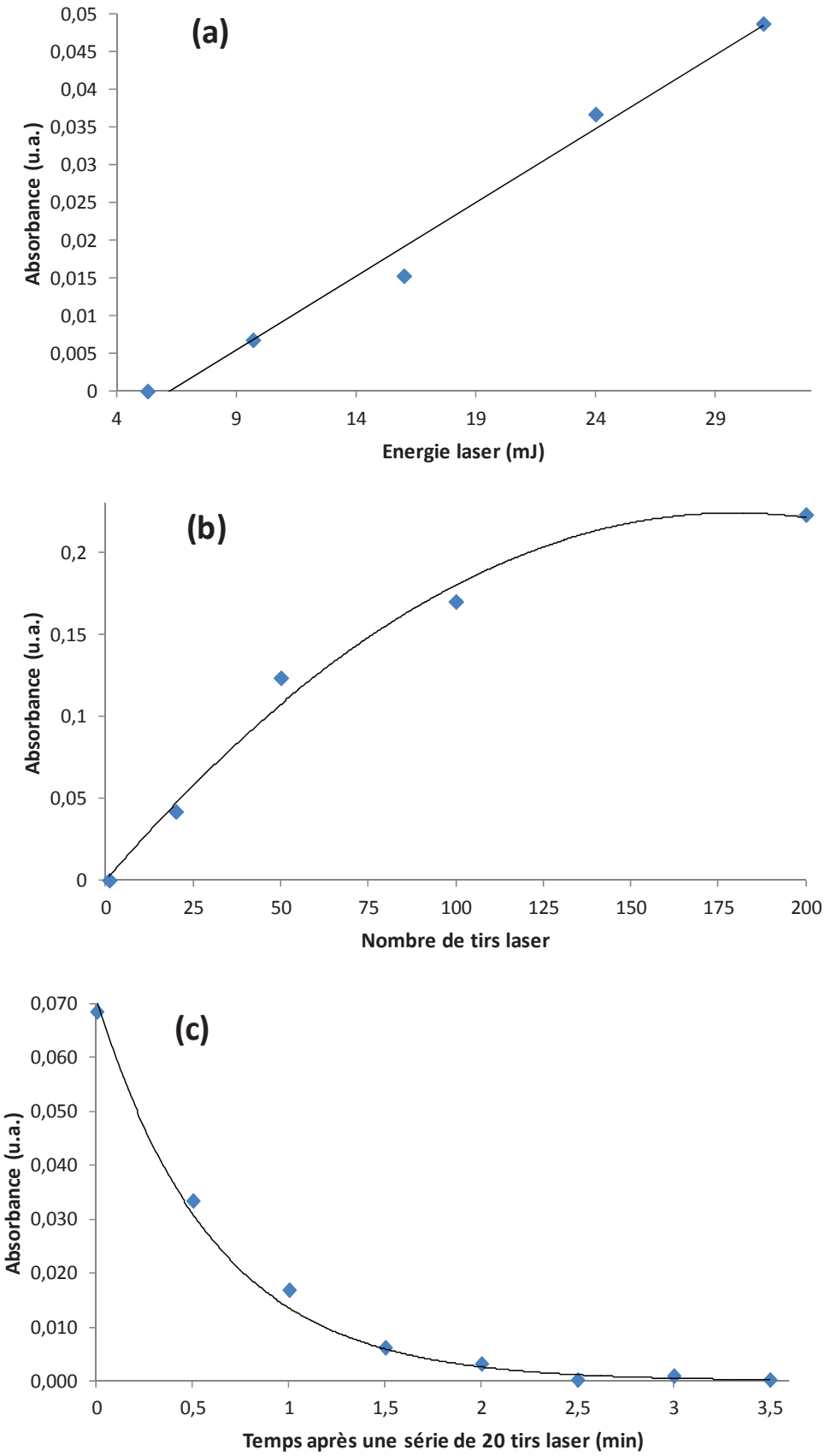

Figure 93 : Absorbance des aérosols formés après la mesure, en fonction de (a) l'énergie laser et (b) le nombre de tirs laser.(c) Évolution de l'absorbance en fonction du temps après une série de 20 tirs laser.

Les expériences précédentes ont conduit à plusieurs paramètres LIBS optimaux, à savoir une énergie laser de 38 mJ, un débit d'hélium de 0,6 L/min dans la cellule et au maximum 20 tirs laser par analyse à une fréquence de 20 Hz.

III.4 - Étalonnage et normalisation

Dans les conditions optimisées précédemment, une série d'échantillons a été analysée afin de construire une droite d'étalonnage. L'ensemble des échantillons sont listés dans le Tableau 38 et comportent des concentrations en soufre allant de 0,2 à 4,8 %m/m. Cinq répétitions de mesure par échantillon ont été réalisées.

Tableau 38 : Concentrations en soufre des différents produits pétroliers étudiés.

Échantillon	[S] (%m/m)
Sortie 1	0,2531
Sortie 2	0,7455
Sortie 3	1,1145
Intermédiaire	2,0634
Sortie 4	2,4065
Charge	4,8755

Un étalonnage externe classique a été réalisé et l'intensité nette de la raie S(I) 921 nm est tracée en fonction de la concentration en soufre présente dans l'échantillon sur la Figure 95. Le cœfficient de détermination obtenu lors de la régression linéaire est égal à 0,923 avec un RSD moyen inférieur à 15 %. Sur le spectre LIBS obtenu sur la charge (Figure 94), plusieurs raies d'émission bien résolues sont disponibles, correspondant soit à la matrice comme la raie C(I) 909 nm, soit au gaz ambiant comme la raie He(I) 706 nm ou bien encore à la fois issus de la matrice et de l'air non chassé de la cellule comme le cas des raies d'azote ou d'oxygène. Afin de compenser ce manque de linéarité, différentes normalisations ont été testées. Une comparaison de la linéarité obtenue à partir de différents étalons internes est présentée dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Cœfficients de détermination obtenus à partir de différents étalons internes.

Étalon interne	Cœfficient de détermination (R^2)
He(I) 706 nm	0,997
C(I) 833 nm	0,991
C(I) 906 nm	0,991
C(I) 908 nm	0,988
C(I) 909 nm	0,991
C(I) 911 nm	0,989

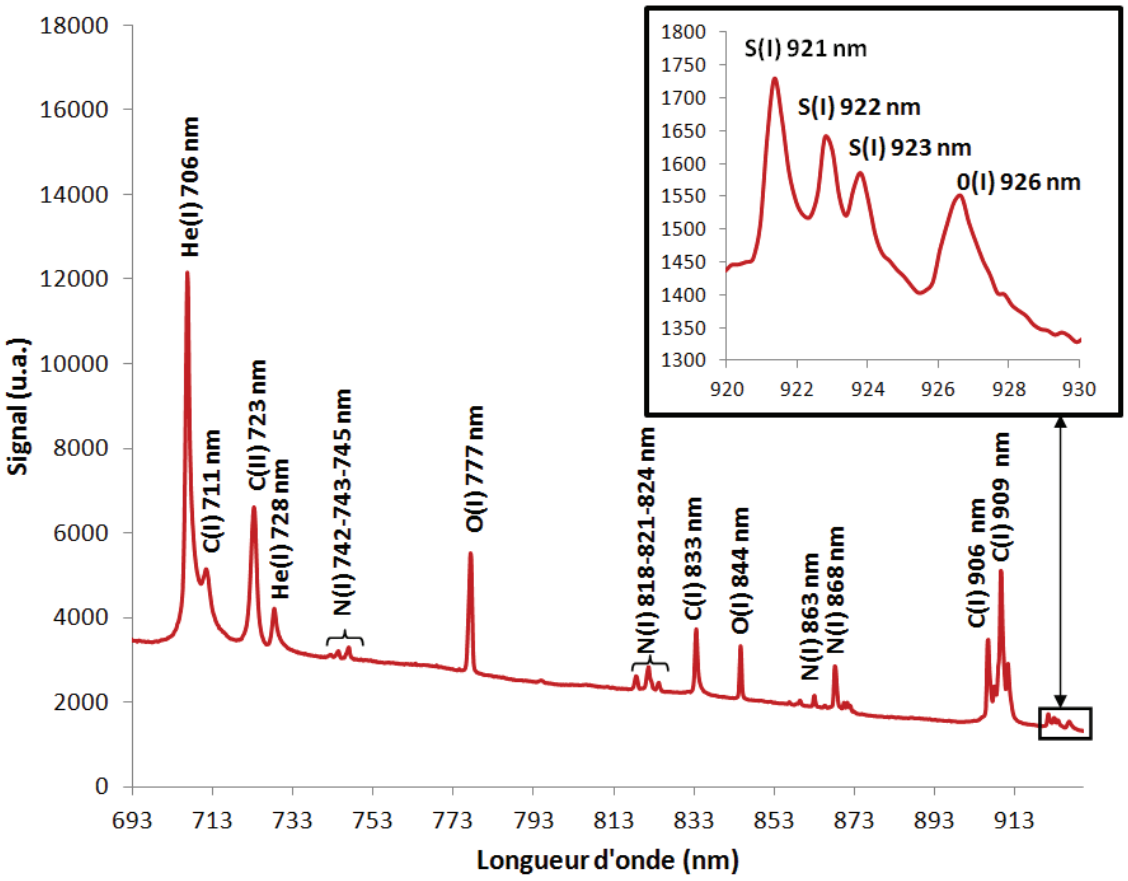

Figure 94 : Spectre LIBS de la charge pétrolière dans les conditions optimisées.

La meilleure linéarité est obtenue lorsque le signal net de soufre est normalisé par le signal net de la raie d'hélium He(I) 706 nm. Cela s'explique par le fait que l'intensité du signal de soufre est entièrement dépendante de la présence d'hélium dans la cellule. Cependant, d'autres raies de la matrice comme la raie C(I) 833 nm ou bien encore C(I) 909 nm, conduisent à des cœfficients de détermination supérieurs à 0,98 et peuvent donc être utilisées comme étalons internes. L'étalonnage interne du soufre par la raie He(I) 706 nm est représenté sur la Figure 95 et met clairement en évidence l'amélioration de la linéarité apportée par la normalisation. En effet, le cœfficient de détermination augmente de 0,923 sans normalisation à 0,997 avec normalisation. En termes de répétabilité, aucune amélioration significative n'a été observée avec normalisation (évolution du RSD moyen de 15 à 12 %).

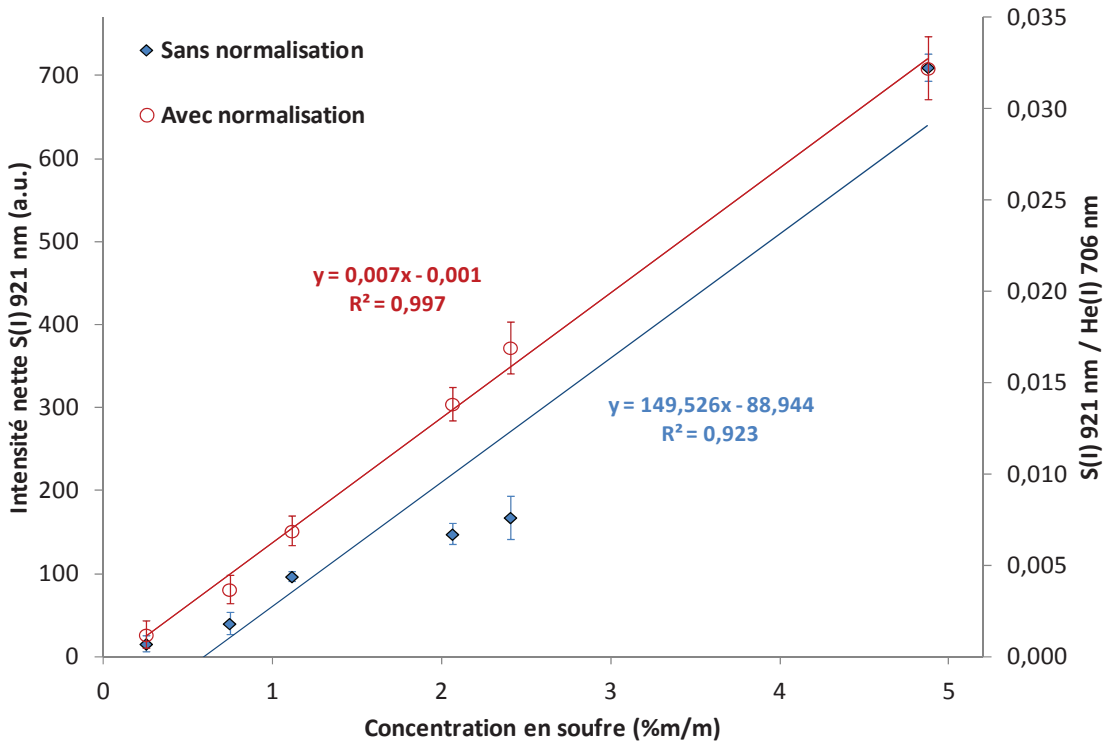

Figure 95 : Courbes d'étalonnages du soufre sans et avec normalisation par la raie atomique He(I) 706 nm.

En utilisant les bandes de prédiction estimées à partir des paramètres de régression, la limite de détection correspondante a été calculée à partir de la formule suivante (cf partie II) :

$$LDD_{bandes\ de\ prédiction\ :\ Hubaux\ et\ Vos} = \frac{t}{b_1}\left[s_{b0} + s_{y/x}\left(\frac{{x_m}^2}{\sum(x_i - x_m)^2} + \frac{1}{p} + \frac{1}{n}\right)^{1/2}\right] \qquad \text{(Eq. 31)}$$

Dans cette expression de la limite de détection, la répétabilité des mesures et la linéarité du signal LIBS en fonction de la concentration sont prises en compte. Il est important de noter que dans cette expression, la pente de la droite d'étalonnage apparaît et que sa détermination est aussi importante que la réduction du bruit. L'utilisation d'un grand nombre de répliques ainsi qu'une augmentation du nombre d'étalons améliorent souvent la valeur de limite de détection obtenue. Dans ce travail, le nombre de répliques employés est de 5 et le nombre d'étalons a été défini par leur disponibilité sur le pilote industriel (6 étalons). La limite de détection du soufre estimée à partir des bandes de prédiction est de 0,8 %m/m avec l'étalonnage externe et chute à 0,2 %m/m avec normalisation par l'hélium. Il est à noter que les valeurs obtenues sont en accord avec la valeur cible de 0,3 %m/m.

En vue d'une installation en ligne, le système de collection a également été évalué. Une lentille de focale 5 cm a été placée à 20 cm du plasma, perpendiculairement au faisceau laser incident, l'image du plasma par la lentille étant recueillie dans la fibre placée 7 cm derrière la lentille. Dans le but d'optimiser le réglage de la fibre pour la détection du soufre à distance, la position verticale de la

fibre sur l'image du plasma à travers la lentille est modifiée. Sur la Figure 96, la partie gauche montre l'image du plasma de la charge pétrolière produit avec un laser visible tandis que les signaux normalisés d'hélium (He(I) 706 nm), de soufre (S(I) 921 nm) ainsi qu'un rapport de raies C(II)/C(I) en fonction de la position verticale de la fibre de la base à la plume du plasma sont tracés sur le graphique (partie droite). D'après la loi de Boltzmann, le rapport C(II)/C(I) est directement relié aux conditions d'excitation du plasma. De plus, c'est une valeur qui est reliée au carbone présent dans l'échantillon.

L'hélium évolue peu sur cette gamme, les valeurs les plus élevées sont entre 0,5 et 2 mm, avec un optimum à 1 mm. Le rapport maximal C(II)/C(I) évolue de façon plus marqué et est élevé uniquement pour les positions 0,5 et 1 mm. Le rapport C(II)/C(I) diminue alors brusquement vers la plume du plasma, en baisse de 90 % à 3 mm comparé à celui trouvé à 0,5 mm au dessus de la surface. Un maximum est obtenu lorsque la fibre est placée à 0,5 mm au dessus de la surface du liquide, correspondant au cœur du plasma. Cependant, c'est aussi une zone où la raie II de carbone est favorisée. Puisqu'à la fois le potentiel d'ionisation de l'hélium et les niveaux d'énergie électronique des raies da carbone et de soufre dans le NIR sont relativement élevés, les excitations correspondantes sont largement favorisées au cœur du plasma où la température est la plus élevée. Le soufre suit une évolution proche de celle du rapport C(II)/C(I), avec un optimum à 1 mm. Par conséquent, la zone optimale de détection a été obtenue lorsque la fibre collecte la lumière émise à 1 mm de la surface de l'échantillon. Toutefois, en raison des instabilités inhérentes au plasma, la totalité de l'image du plasma à travers la fibre a été collectée en vue d'améliorer la répétabilité des mesures.

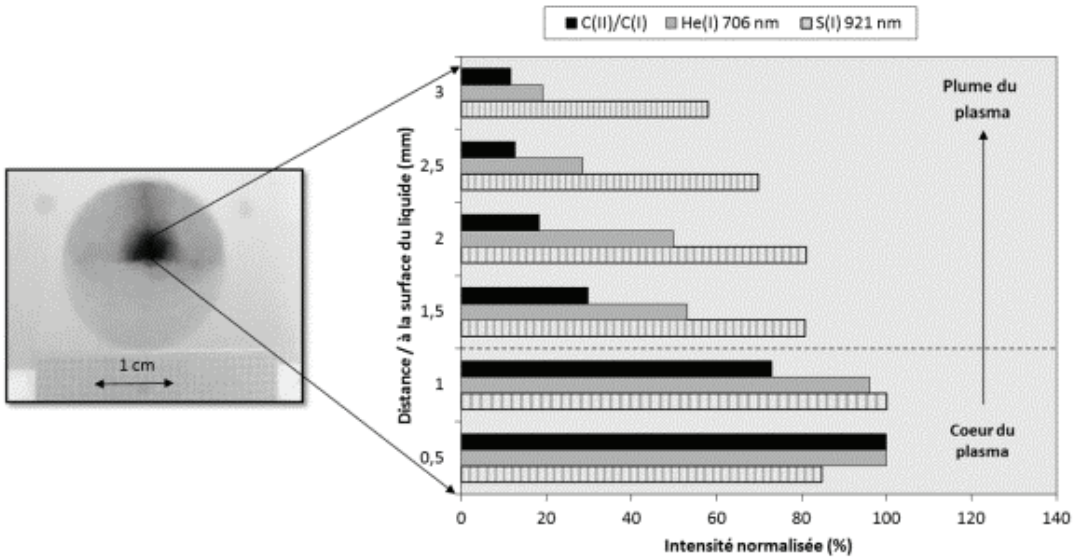

Figure 96 : Distribution des espèces dans le plasma produit sur la charge pétrolière avec un laser visible.

Afin de comparer le système de collection à distance avec la configuration précédente, l'étalonnage précédent a été de nouveau effectué. Comme le montre la Figure 97, la sensibilité obtenue avec le système de collection à distance est plus faible, la valeur de la pente étant de 0,0045 au lieu de 0,0068. Toutefois, la linéarité reste du même ordre de grandeur avec un cœfficient de détermination de 0,9975.

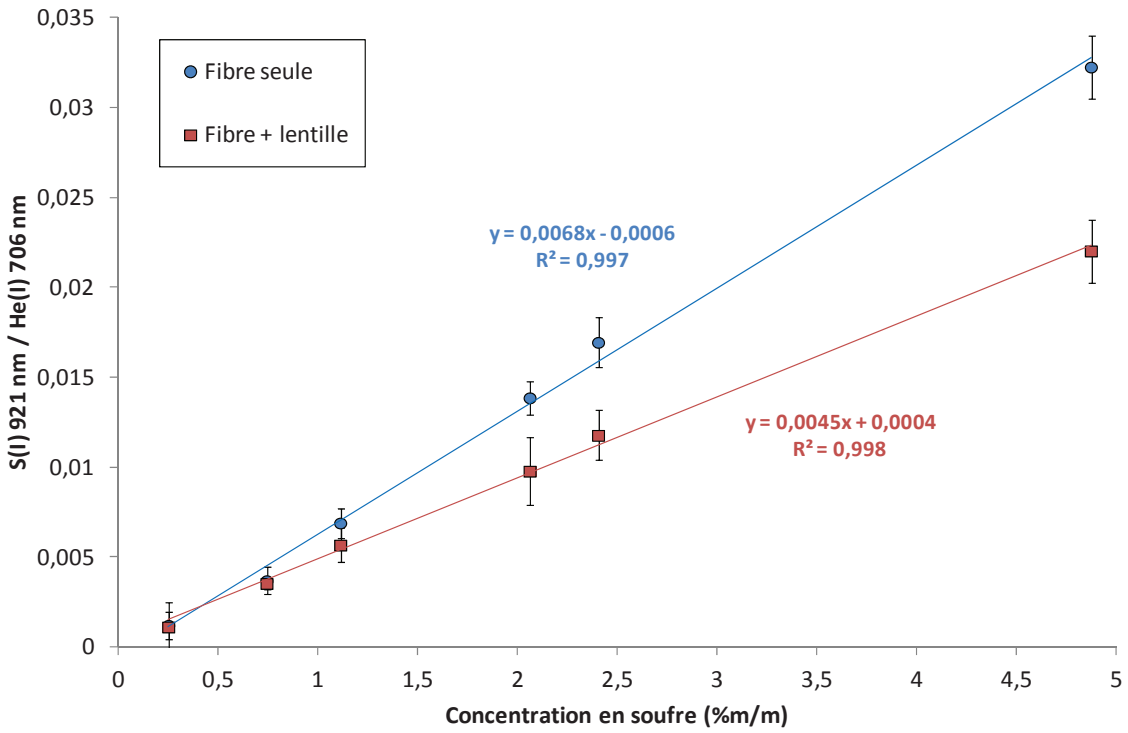

Figure 97 : Courbes d'étalonnage du soufre obtenues avec une fibre seule placée à 8 mm du plasma et avec un système de collection fibre+lentille placé à 20 cm du plasma.

En raison de cette chute de signal et de fond, le bruit est fortement diminué, ce qui conduit à une limite de détection estimée à partir de la méthode des bandes de prédictions équivalente au système de collection précédent, à savoir 0,2 %m/m en soufre.

III.5 - Étude d'un laser adapté à l'analyse en ligne

Un laser émettant à sa fréquence fondamentale est généralement plus robuste et plus compatible avec l'analyse en ligne qu'un laser opérant à une harmonique, en raison des alignements de lames et cristaux nécessaires dès qu'on utilise une autre longueur d'onde. Les performances analytiques ont donc été investiguées avec un laser infrarouge émettant à 1064 nm, de fréquence 1 Hz et avec une énergie laser de 30 mJ. Le même système de collection (lentille+fibre) placé à 20 cm du plasma a été employé afin de comparer rigoureusement l'influence du type de laser employé sur la détection du soufre.

Nous avons tout d'abord vérifié que les conditions de plasmas pouvaient se rapprocher des conditions employées précédemment. Aussi, le critère C(II)/C(I) est employé car il est indépendant de la détection. La Figure 98 présente ce rapport C(II)/C(I) dans les nouvelles conditions et ce, pour tous les échantillons disponibles.

Les valeurs sont plus élevées que celles obtenues avec un laser visible (en moyenne 3,4 contre 2). De même, les valeurs sont plus homogènes d'un échantillon à l'autre dans le cas du 532 nm par rapport au 1064 nm. On peut en déduire que la capacité à exciter les espèces du plasma formées par le nouveau laser à 1064 nm est proche de celle du Brio à 532 nm. Cependant, comme le montre la Figure 98, la « sortie 1 » et la « charge » donnent des rapports C(II)/C(I) différents pour le laser IR alors qu'ils sont homogènes pour l'ensemble des échantillons pour le laser à 532 nm. L'ensemble des mesures ayant été effectuées en statique et à température ambiante, on peut en déduire que le laser IR laisse apparaître plus d'effets liés à la nature de l'échantillon (viscosité variable entre sortie et charge, composition variable d'un échantillon à l'autre, etc.). La variation d'irradiance entre les deux systèmes est modeste en raison d'une même durée d'impulsion en IR (5 ns) et d'un diamètre de spot proche à la surface de la cible.

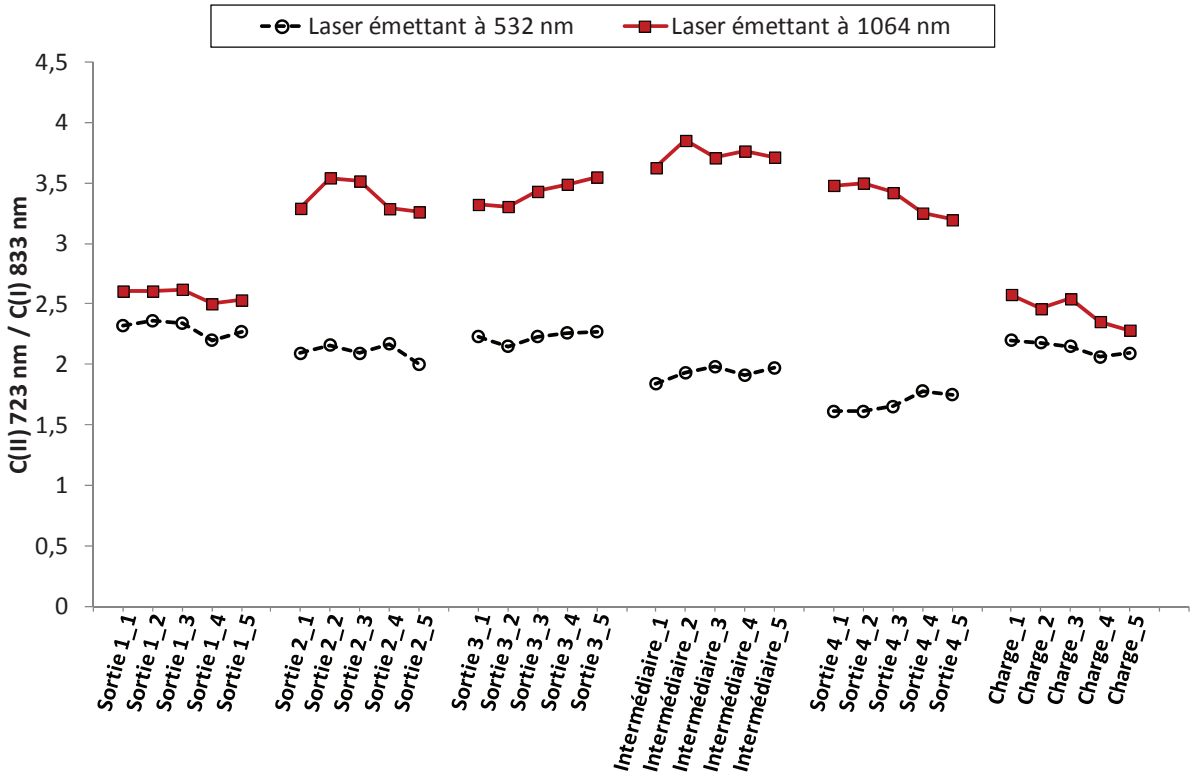

Figure 98 : Rapports C(II) 723 nm/C(I) 833 nm des différents échantillons pétroliers à température ambiante analysés avec un laser visible et avec un laser infrarouge.

Dans les conditions des pilotes industriels, les produits pétroliers sont chauffés à une température de 70 °C ; l'influence de la température de l'échantillon liquide a donc été testée sur les produits disponibles et chauffés à cette température de procédé (Figure 99).

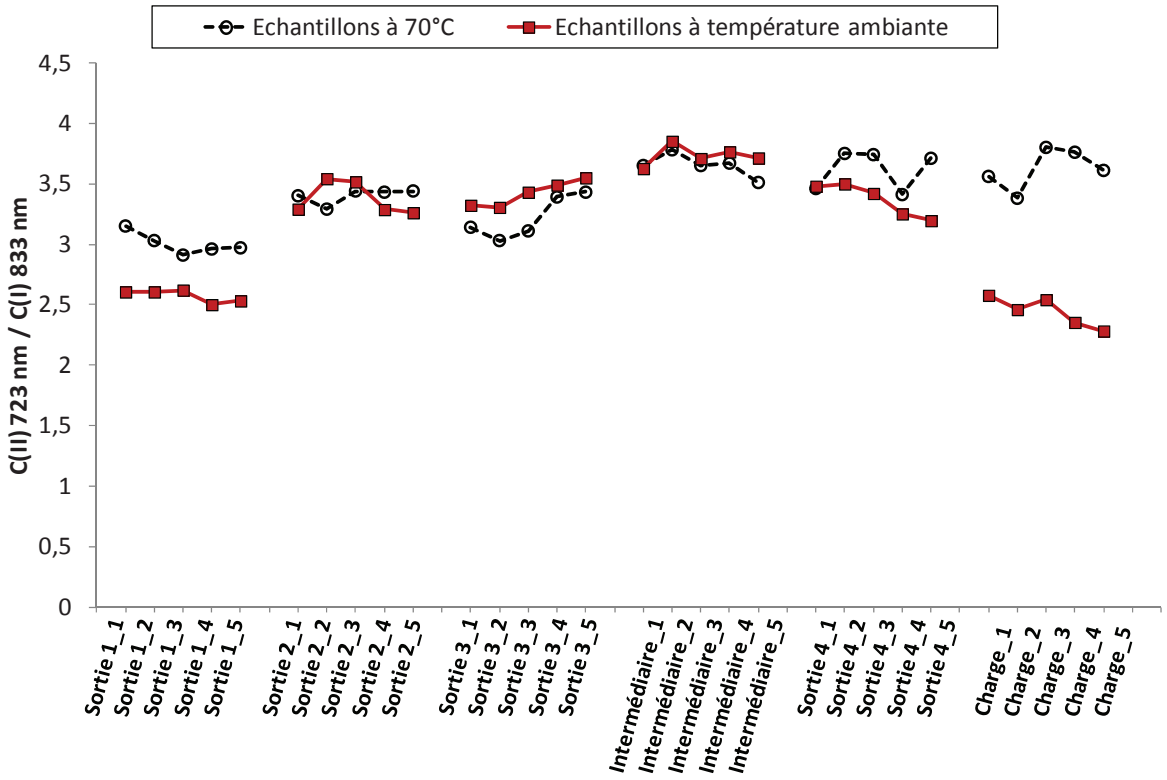

Figure 99 : Rapports C(II) 723 nm/C(I) 833 nm des différents échantillons pétroliers à température ambiante et chauffés à 70°C analysés avec un laser infrarouge.

Dans le cas du laser IR, et comme le montre la Figure 99, il existe une différence entre les échantillons chauffés et à température ambiante. Le critère C(II)/C(I) est homogène pour des échantillons chauffés. On remarque surtout que la valeur obtenue dans la charge quasi-solide à température ambiante devient à 70 °C identique à celles des autres échantillons plus liquides. On peut donc supposer qu'une faible variation de température sur les lignes du pilote chauffées à 70 °C conduira à un effet de matrice négligeable lors de l'analyse en ligne.

Les expériences ont permis le développement d'une cellule de mesure adaptée qui sera décrite en détail dans le chapitre suivant. Le liquide s'écoule à l'intérieur d'un canal et le faisceau est focalisé à la surface du liquide au milieu du canal. L'épaisseur du film de liquide à l'intérieur du canal dépend à la fois de la nature de la solution (viscosité), des propriétés du canal ainsi que du débit du liquide. En raison des propriétés différentes entre les silicones et les fluides pétroliers, une variation de débit d'écoulement conduit à des variations plus importantes sur l'épaisseur de liquide formée dans le canal, risquant alors une défocalisation du faisceau laser au cours de l'analyse LIBS. Pour cette raison,

l'effet de la focalisation sur le signal LIBS a été étudié. Les intensités normalisées des raies d'émission du soufre et de l'hélium, ainsi que le rapport S(I) 921 nm / He(I) 706 nm sont tracés en fonction de la position de focalisation du faisceau laser par rapport à la surface du liquide (point zéro) sur la Figure 100.

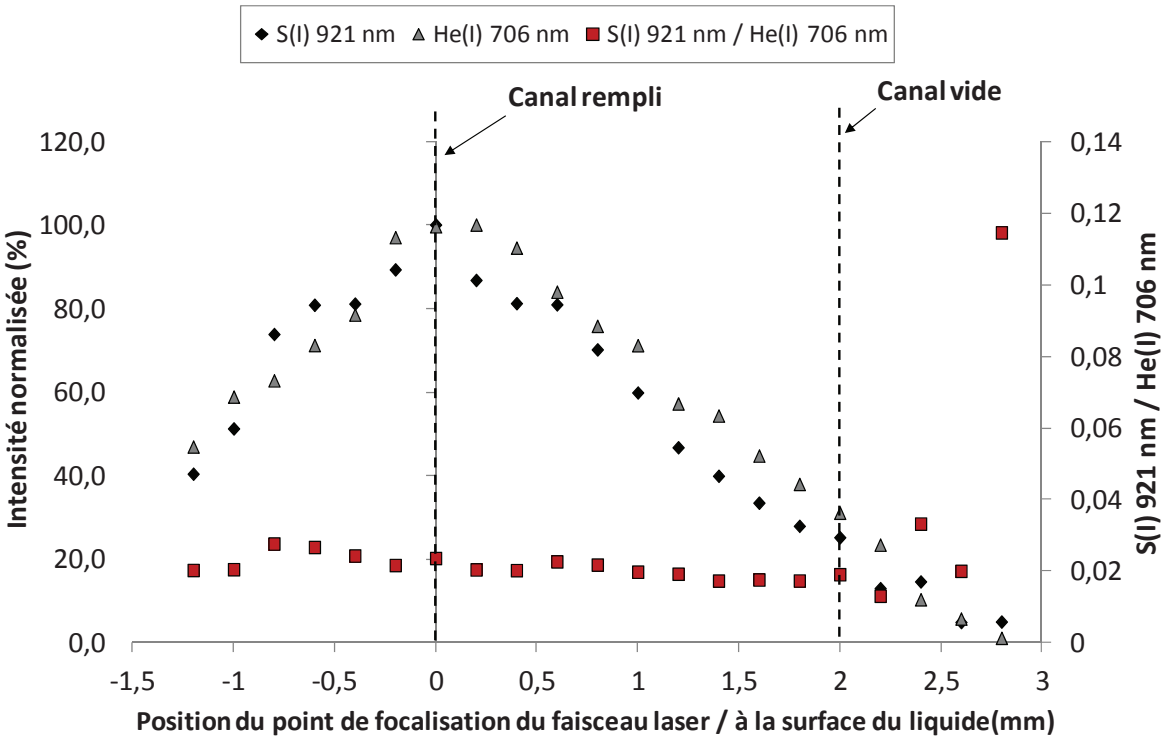

Figure 100 : Effet de la focalisation du laser par rapport à la surface du liquide sur les signaux nets du soufre et de l'hélium et sur le ratio S(I) 921 nm/He(I) 706 nm.

Les intensités maximales pour l'hélium et le soufre ont été obtenues lorsque le faisceau laser est focalisé à la surface du liquide et que le canal est entièrement rempli. Étant donné que la diminution du niveau de liquide dans le canal provoque une défocalisation du faisceau laser au dessus de la surface du liquide, ce phénomène conduit à une diminution de 80 % du signal d'hélium et de soufre entre un canal rempli (position 0 mm) et un canal quasiment vide (position +2 mm).

Cependant, le rapport S(I) 921 nm / He(I) 706 nm ne varie pas en fonction de la focalisation dans le domaine d'étude. La normalisation avec la raie d'hélium compensera donc également les faibles variations de signal causées par les variations de débit de liquide.

Afin d'estimer la justesse de l'analyse LIBS développée, un liquide pétrolier contenant 2,11 %m/m en soufre et chauffé à 70°C a été analysé toutes les quatre heures pendant deux jours. À partir des courbes d'étalonnages externes et internes obtenues précédemment, le taux de récupération a été

calculé (Figure 101). Chaque histogramme représente la moyenne de cinq répétitions avec leurs barres d'erreurs respectives. Un RSD allant de 4 à 11 % a été obtenu au cours de ces mesures.

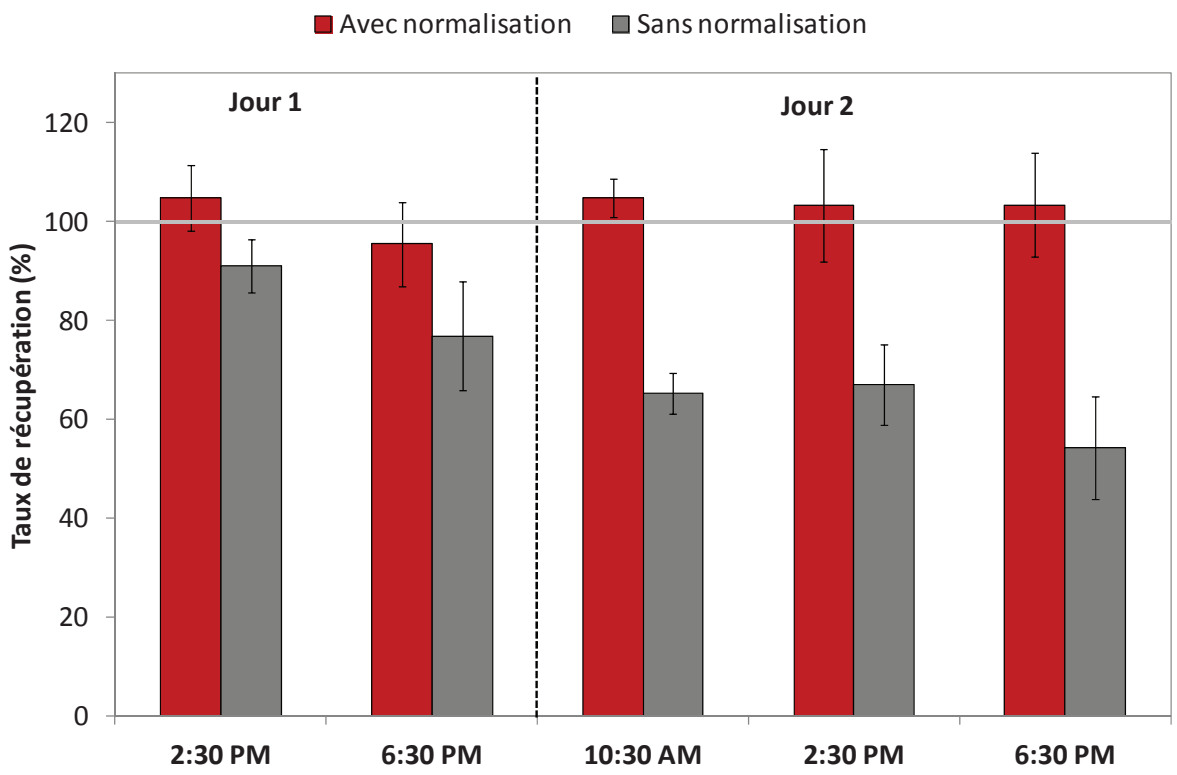

Figure 101 : Taux de récupération de la concentration en soufre d'un produit pétrolier avec et sans normalisation.

Comme on peut le voir, l'étalonnage externe conduit à des résultats en désaccord avec la valeur cible tandis que ceux déterminés à l'aide de l'étalonnage interne sont proches. De plus, la valeur mesurée en étalonnage externe s'écarte de plus en plus de la valeur cible alors que celle obtenue par étalonnage interne reste fixe. La fidélité intermédiaire de la méthode avec normalisation a été de seulement 3,8 %, calculée sur les données des deux jours.

Conclusion

Afin d'intégrer un système LIBS sur les procédés industriels pour l'analyse en ligne du nickel, du vanadium et du soufre dans les produits pétroliers, différents paramètres LIBS ont été évalués en laboratoire.

Dans le cas de la détection du nickel et du vanadium, des paramètres LIBS, y compris la longueur d'onde du laser, ont été sélectionnés pour obtenir la meilleure sensibilité et les meilleures limites de détection. L'effet de la vitesse d'écoulement de l'échantillon a également été évalué par comparaison avec un liquide analysé en mode statique et en mode écoulement. Les résultats ont

montré qu'il n'y avait pas de différence significative en termes de limites de détection entre ces deux configurations d'analyse. Ces résultats sont essentiellement dus à la nature des liquides étudiés, sombre et visqueux, et les faibles débits de liquides employés. L'utilisation d'un plan d'expériences a permis d'optimiser les paramètres LIBS rapidement et d'atteindre respectivement des limites de détection de 7 et 58 mg/kg dans les liquides pétroliers pour le vanadium et le nickel. Il a été également démontré que l'utilisation d'un spectromètre compact de type Czerny-Turner couplé à un photomultiplicateur est assez sensible pour observer une variation d'un signal LIBS entre des faibles concentrations de la gamme d'intérêt (entre 5 et 50 mg/kg).

Dans le cas de la détection du soufre, l'utilisation d'un monochromateur couplé à un détecteur CDD et une cellule spécialement conçue avec un balayage d'hélium, ont permis d'atteindre une sensibilité convenable pour cette application. Après l'optimisation des paramètres LIBS tels que l'énergie laser et le nombre de tirs laser employé, les courbes d'étalonnage ont été établies pour un système de collection de laboratoire : fibre seule placée à 8 mm du plasma et un système de collection pour l'analyse en ligne : fibre avec lentille de collection placée à 20 cm du plasma. Aucune différence significative n'a été observée entre ces deux systèmes de collection et la limite de détection du soufre a été estimée à 0,2 %m/m. En outre, les performances analytiques obtenues avec différents lasers (532 et 1064 nm) ont été comparées, montrant la bonne adaptation du laser IR. Une normalisation de la raie de soufre par une raie atomique du gaz environnant a amélioré considérablement la linéarité, la justesse. Elle a également permis de compenser certains phénomènes de défocalisation dus à une variation du débit de liquide, de compenser les instabilités de l'énergie laser et de compenser dans une certaine mesure la perte de sensibilité due à des projections de liquides. L'analyse d'un échantillon sur deux jours dans les conditions du pilote industriel a montré une bonne reproductibilité.

Chapitre 4 : Adaptation à l'analyse en ligne

Dans ce chapitre, nous allons décrire les adaptations de montage qui ont été nécessaires au transfert d'un montage de laboratoire à un système LIBS en ligne. Les travaux ont été effectués dans le cadre d'INnovAL, avec le concours de la société d'instrumentation IVEA pour la sélection du modèle de laser ainsi que du spectromètre par exemple. Aussi, certains détails ne pourront être précisés dans ce document.

I - Échantillonnage

Les résultats LIBS précédents ont montré que les performances analytiques entre un liquide pétrolier analysé en mode statique ou en mode écoulement sont sensiblement identiques. Les expériences réalisées sur l'étalonnage et l'ajout d'hélium montrent l'intérêt de travailler dans une cellule proche de celle développée pour l'application des huiles de silicones. L'analyse en ligne est effectuée avec un débit généralement imposé par le procédé. Par conséquent, une cellule d'analyse en mode écoulement s'appuyant sur les résultats de laboratoire a été envisagée et réalisée par l'IFPEN, en tenant compte des contraintes des pilotes industriels.

I.1 - Description de la cellule initiale développée en laboratoire

Nous avons vu précédemment que le mode écoulement est bien adapté pour échantillonner les liquides visqueux. Dans le cas des huiles silicones, un canal à la verticale (α=90°) a conduit à un écoulement stable et d'épaisseur suffisante pour l'analyse. Les propriétés différentes et particulières des produits pétroliers ne permettent pas de travailler sur un canal placé à la verticale, en raison d'un écoulement instable et discontinu. Dans ce cas, une inclinaison du canal d'environ 45° a été nécessaire pour obtenir un écoulement approprié (partie II, p.104). De plus, nous avons vu au chapitre 3 que la détection du soufre nécessite de disposer, pour la détection sensible de cet élément, d'une atmosphère d'hélium. Pour une installation en ligne, cette atmosphère doit être contrôlée à l'intérieur d'une cellule d'analyse. La combinaison de l'ensemble de ces résultats a conduit au développement d'une cellule d'analyse en mode écoulement (Figure 102).

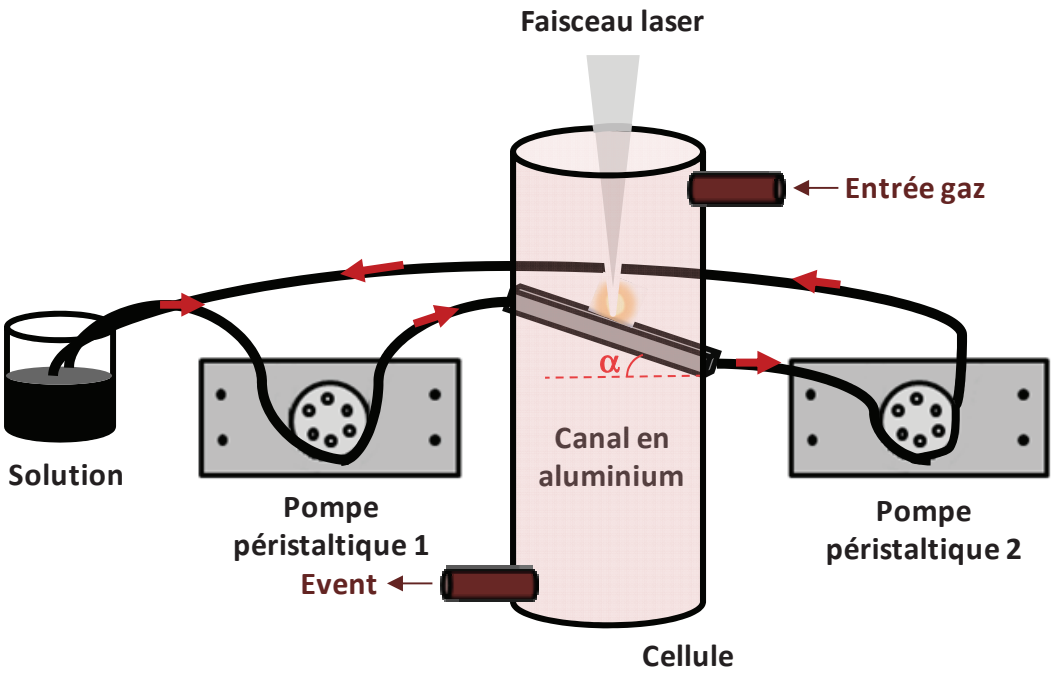

Figure 102 : Cellule d'analyse initiale en écoulement développée en laboratoire.

Comme le montre la Figure 102, le canal en aluminium de 5 mm de profondeur est incliné d'un angle α et se trouve à l'intérieur d'une cellule comportant une entrée de gaz et un évent afin d'assurer une atmosphère de gaz contrôlée. Le faisceau laser est alors focalisé au centre du canal, à la surface du liquide qui s'écoule dans une boucle fermée à l'aide de deux pompes péristaltiques. Il est à noter que les expériences décrites sur les Figures 100 et 101 ont été réalisées dans cette configuration.

I.2 - Optimisation de la géométrie de la cellule

Les débits du procédé sont relativement faibles, allant de 10 à 50 cc/h. De plus, les liquides pétroliers sur les unités industrielles étant chauffés à 70 °C, la cellule envisagée doit être directement montée en série sur une ligne de production. Dans ce cas, le liquide s'écoule dans un canal au débit du procédé et plusieurs facteurs supplémentaires tels que la viscosité cinématique de l'échantillon, l'angle d'inclinaison du canal et le matériau utilisé pour fabriquer la cellule, vont directement influer sur l'épaisseur du film liquide formé. Afin de dimensionner la cellule installée en ligne, nous avons travaillé sur un montage en plexiglas à partir d'huiles de viscosités cinématiques à température ambiante semblables à celle des effluents à 70 C (Figure 103).

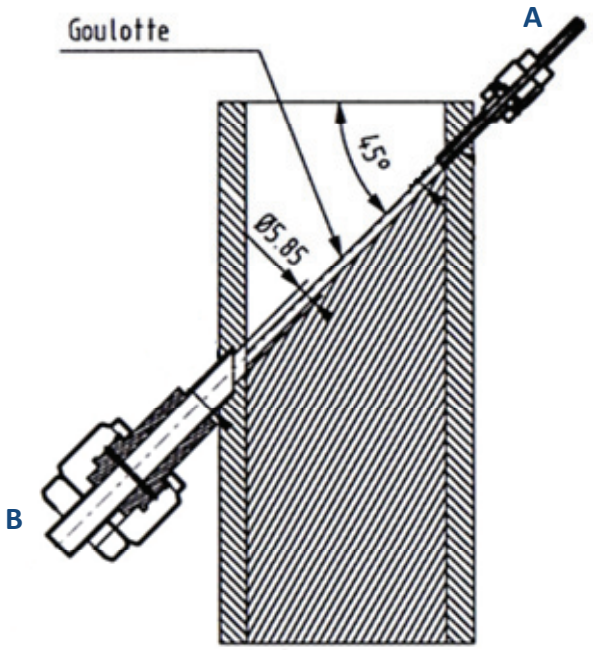

Figure 103 : Schéma de la cellule prototype en plexiglas fabriquée par l'IFPEN.

Le liquide pétrolier entre dans la cellule par le raccord A de faible diamètre et s'écoule dans le canal en plexiglas de 5 mm de largeur et de profondeur voisine. Comme pour le système de laboratoire, une inclinaison de 45° par rapport à l'horizontale est conservée. Par la suite, le liquide sortant du canal est évacué par le raccord B, de diamètre plus élevé que celui de l'entrée afin d'éviter un bouchage ou une accumulation du liquide à la sortie de la cellule pouvant engendrer des perturbations de l'écoulement.

Pour des débits de liquide allant de 10 à 50 cc/h, la gamme de viscosité cinématique des produits pétroliers sur le pilote industriel varie également, de 100 à 500 mm²/s en fonction de la provenance du pétrole brut. Il convient alors d'étudier l'épaisseur de liquide générée dans le canal en plexiglas dans les conditions extrêmes de viscosité et de débit de liquide. En effet, il est primordial que l'écoulement laminaire formé dans la cellule soit stable et d'épaisseur suffisamment élevée pour l'analyse LIBS afin d'éviter l'ablation de la cellule. Pour cela, des huiles de référence de viscosités similaires à celles des produits pétroliers rencontrés sur les pilotes industriels ont été utilisées pour étudier les écoulements générés dans le canal de la cellule.

Les premiers essais menés sur ce montage ont montré que l'angle d'inclinaison du canal (45°) n'est pas adapté à la viscosité et au débit des échantillons car il conduit à la formation d'un écoulement laminaire de trop faible épaisseur. De plus, des instabilités de l'écoulement ont été observées avec des perturbations de la surface de manière régulière. La pompe utilisée étant une pompe à seringue,

l'instabilité observée de l'écoulement ne peut être due à des à-coups de la pompe. Lors d'une observation plus fine de l'écoulement, la cause de l'instabilité de ce dernier a été identifiée. Lorsque le liquide visqueux sort du raccord inox pour s'écouler dans le canal, une goutte se forme à l'interface et vient perturber par gravité la surface de l'écoulement. Pour pallier à ce problème, l'ajout d'un « casse-goutte » a été mis en place (Figure 104). Les tests suivants ont montré que l'ajout du « casse goutte » conduit à un écoulement plus stable quelle que soit la viscosité du produit mis en circulation.

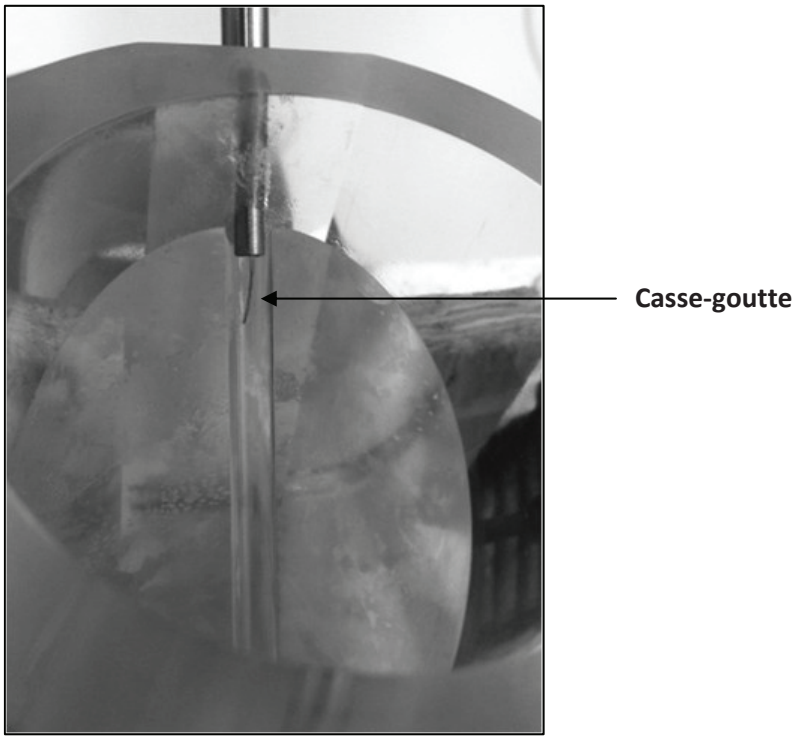

Figure 104 : Photographie du « casse-goutte » ajouté en entrée de canal.

Une étude de l'angle d'inclinaison du canal a ensuite été menée afin d'obtenir une épaisseur de liquide convenable à l'intérieur du canal. Le montage est déposé sur un plan incliné réglable afin de tester plusieurs angles d'inclinaison et d'observer les écoulements associés.

Deux huiles (S200 et N44), de viscosités cinématiques correspondant aux points extrêmes de la gamme de viscosité des échantillons (respectivement 534 et 111 mm^2/s), ont été étudiées au débit minimal (10 cc/h) et au débit maximal (50 cc/h) de la gamme d'étude. Des observations ont été menées pour des angles de 15°, 25° et 45°. Les observations (Tableau 40) ont montré qu'un angle d'inclinaison de 15° conduit à des films de liquides épais pour l'échantillon le moins visqueux et à un débordement du canal pour l'échantillon le plus visqueux. Par conséquent, un angle d'inclinaison intermédiaire a été testé. Lorsque l'angle d'inclinaison est égal à 25°, un film convenable de liquide

dans le canal a été observé quels que soient la viscosité et le débit du liquide employés et ce, sur toute la gamme d'étude.

Tableau 40 : Résumé des observations effectuées sur l'écoulement de liquide.

Echantillon	Viscosité cinématique (mm^2/s)	Débit (cc/h)	Angle	Commentaires
S200	534,6	10	45°	Film mince
S200	534,6	50	45°	Film mince
S200	**534,6**	**10**	**25°**	**Film convenable**
S200	**534,6**	**50**	**25°**	**Film convenable**
S200	534,6	10	15°	Film très épais
S200	534,6	50	15°	Débordement de la rigole
N44	111,3	10	45°	Film très mince
N44	111,3	50	45°	Film très mince
N44	**111,3**	**10**	**25°**	**Film convenable**
N44	**111,3**	**50**	**25°**	**Film convenable**
N44	111,3	10	15°	Film épais
N44	111,3	50	15°	Film épais

I.3 - Étude de l'écoulement

L'effet de la nature du matériau constituant la cellule sur l'écoulement a été étudié. En effet, les produits pétroliers des pilotes industriels étant chauffés à 70 °C, il convient d'utiliser pour la fabrication de la cellule d'analyse finale un matériau conduisant la chaleur afin d'éviter les points froids et donc une dénaturation de l'échantillon. L'acier inoxydable est un matériau présentant des propriétés adaptées à l'environnement industriel. En effet, l'inox conduit très bien la chaleur, résiste à la corrosion et peut être employé pour de la fabrication sur mesure. Il apparaît donc nécessaire de comparer l'étalement des produits pétroliers ainsi que les huiles étudiées précédemment sur un substrat de plexiglas et un substrat d'acier inoxydable afin de transposer les essais et les réglages obtenus sur la cellule en plexiglas et de prédire si l'épaisseur de l'écoulement du produit pétrolier dans une cellule en inox est radicalement différente de celle obtenue avec une huile dans la cellule en plexiglas. Afin de caractériser cet étalement de liquide sur les deux types de substrat, des profils cinétiques d'étalement ont été mesurés à l'aide d'un instrument de mesure d'angle de contact. Cette méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente d'un profil d'une goutte déposée sur le substrat par rapport à la surface de ce substrat en fonction du temps. La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Les profils cinétiques

des huiles précédemment étudiées (N44 et S200) ainsi qu'un produit pétrolier ont été répétés cinq fois afin d'obtenir des angles de contact moyens représentatifs. Les liquides pétroliers sont majoritairement composés de chaînes hydrocarbonées qui sont des fonctions apolaires et où les interactions prédominantes sont des interactions très faibles du type Van der Waals. Ces liquides ont donc une tension superficielle très faible mesurée à 18,75 mJ/m². Par conséquent, quel que soit le support employé, le liquide aura tendance à s'étaler et à effectuer un mouillage total. En fonction de sa nature, le support sur lequel est déposé le liquide est caractérisé par son énergie de surface. En exemple, l'énergie de surface de l'inox a été mesurée à 42 mJ/m², très légèrement supérieure à celle mesurée sur le plexiglas (40 mJ/m²). Cela signifie que la cinétique va être légèrement différente en fonction du support employé et le liquide s'étalera de manière plus rapide sur l'inox que sur le plexiglas. Les résultats obtenus avec les différents échantillons sur le plexiglas et l'inox sont résumés dans le Tableau 41. Un exemple d'images obtenues à l'état initial et à l'état final d'une goutte de produit pétrolier déposée sur de l'inox et sur du plexiglas est également présentée sur la Figure 105.

Tableau 41 : Résultats de la mouillabilité des huiles et d'un produit pétrolier sur des supports inox et plexiglas.

Echantillon	Nature du substrat	Angle initial (±1°)	Angle final (±1°)
N44	Inox	50°	17°
N44	Plexiglas	60°	18°
S200	Inox	50°	17°
S200	Plexiglas	60°	18°
T7	Inox	40°	16°
T7	Plexiglas	40°	15°

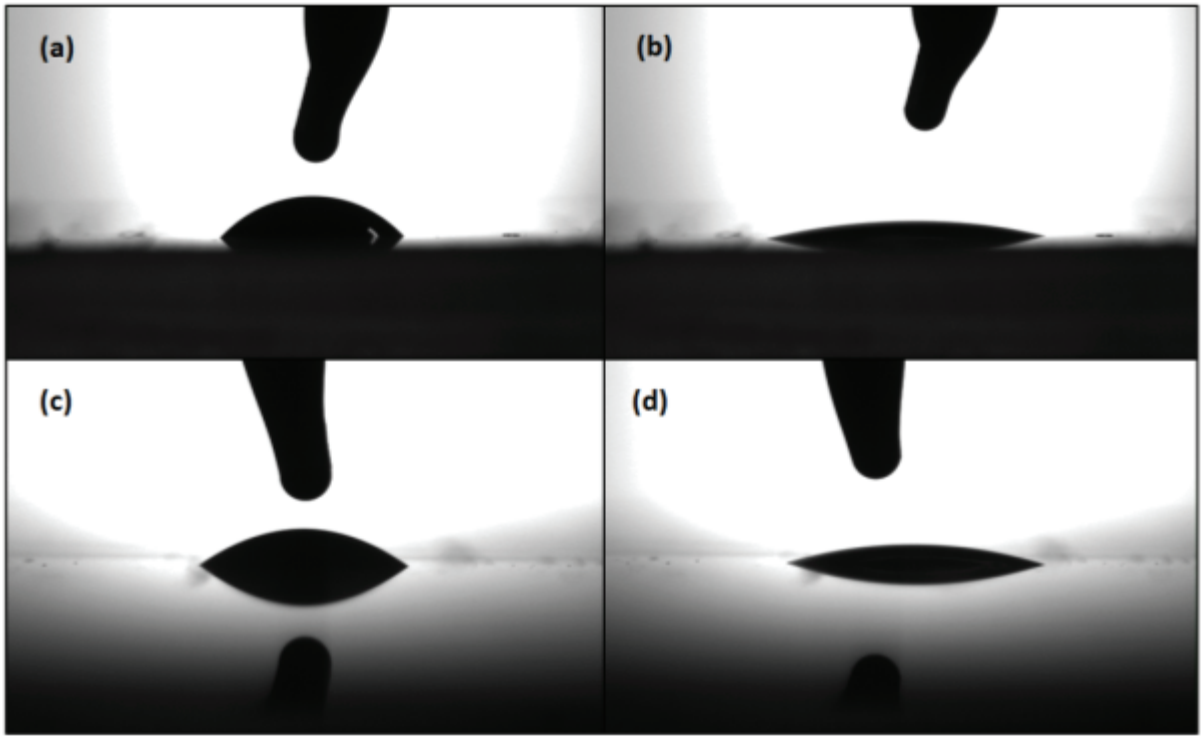

Figure 105 : Photographies d'une goutte de liquide pétrolier
(a) état initial sur plexiglas, (b) état final sur plexiglas, (c) état initial sur inox et (d) état final sur inox.

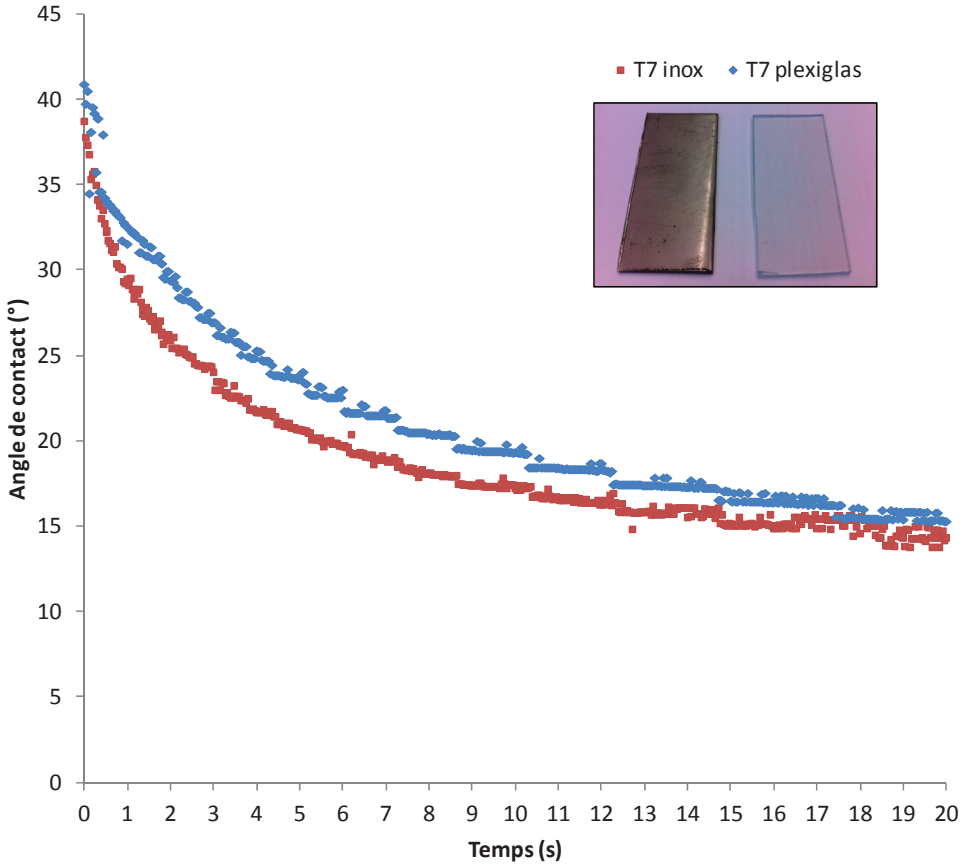

Figure 106 : Profils cinétiques d'un produit pétrolier sur des substrats en inox et en plexiglas.

Les profils cinétiques en fonction du temps d'un produit pétrolier sur un substrat en inox ou en plexiglas sont tracés sur la Figure 106. Les résultats montrent que l'étalement du produit pétrolier sur l'inox a lieu de manière plus rapide que sur le plexiglas. Toutefois, au bout de 20 secondes, l'angle de contact final du produit pétrolier entre un support en inox et un support en plexiglas n'est pas significativement diffèrent. Par conséquent, l'écoulement des huiles dans la cellule en plexiglas peut être transposé à celui des liquides pétroliers chauffés dans une cellule en inox.

I.4 - Description de la cellule d'analyse LIBS en ligne

En tenant compte des résultats précédents, une cellule en inox a été fabriquée. Le plan complet de la cellule en inox finale est présenté sur la Figure 107.

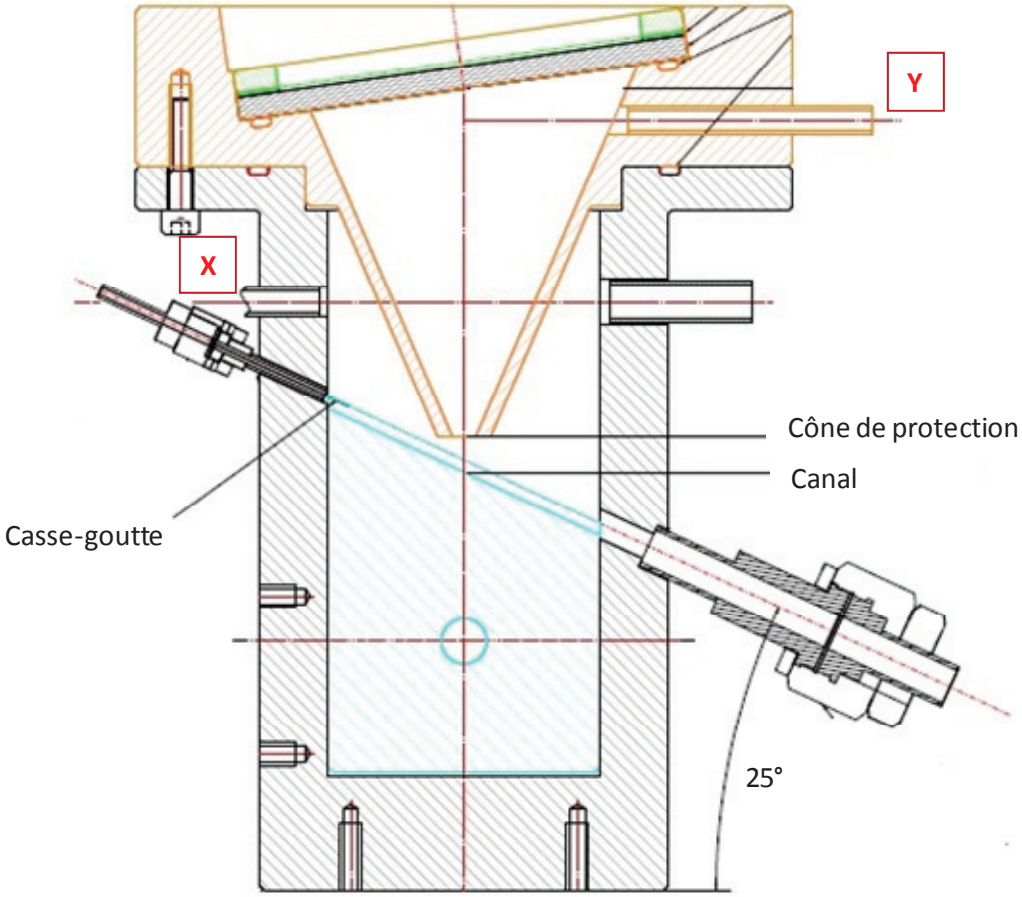

Figure 107 : Plan de la cellule finale en inox fabriquée par l'IFPEN.

La partie basse est similaire à la cellule en plexiglas. La partie haute de la cellule est composée d'un hublot de protection, de deux entrées de gaz et d'un cône de protection. La fenêtre optique de la cellule est constituée d'un matériau transparent à la longueur d'onde laser ainsi qu'aux émissions

des éléments. Ce dispositif permet également de protéger les optiques de l'analyseur des projections de liquide ou des aérosols.

Le cône de protection permet de créer un mouvement de vortex à partir d'un gaz de coupure injecté en Y, il permet de plus la collection de l'émission. Par ailleurs, en fonction de la nature du gaz employé, il sert également à créer une atmosphère de gaz à la surface de liquide analysée. La seconde entrée de gaz représenté en X sur la Figure 107 est employée pour balayer la cellule par un faible flux de gaz afin d'évacuer les aérosols formés et d'éviter leur condensation sur les parois de la cellule.

Les travaux portant sur le développement de cette cellule fabriquée par l'IFPEN ont fait l'objet d'un brevet (N° 14/53.735).

II - Tests en laboratoire de l'analyseur

Sur la base de ces résultats, un analyseur en ligne a été réalisé par la société IVEA, comportant le laser 1064 nm décrit ci-dessus ainsi qu'un spectromètre OceanOptics décrit en partie II. La Figure 108 présente une photographie du montage mis en place au laboratoire avant son installation sur le pilote industriel.

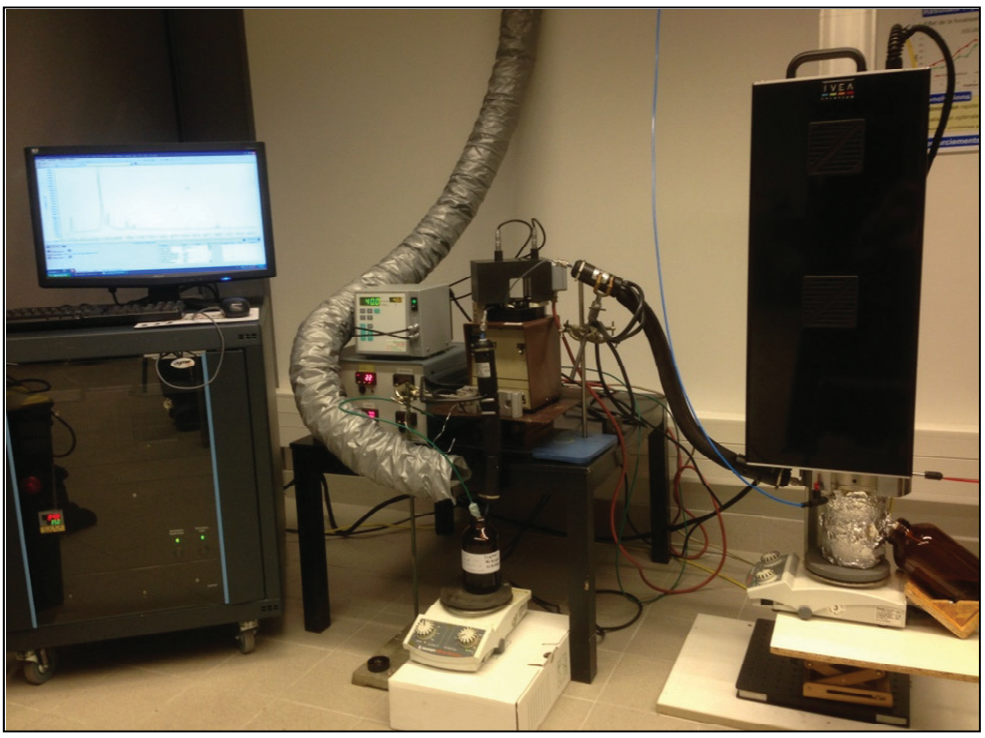

Figure 108 : Montage de mise en circulation des liquides pétroliers chauffés à 70 °C comportant la cellule d'analyse et le prototype LIBS.

Le liquide est pompé au moyen d'une pompe péristaltique puis envoyé dans la cellule couplée à la tête d'analyse avant de s'écouler dans un récipient de récupération. L'ensemble de la chaine de circulation comprenant la pompe, les tuyaux et la cellule ont été chauffés à 70 °C et un débit de 12,5 cc/h a été mesuré en sortie de cellule (conditions proches du procédé). Un écoulement stable et d'épaisseur de liquide suffisante pour ne pas ablater le fond du canal de la cellule est obtenu. Nous avons ensuite vérifié que le débit d'hélium employé sur la cellule de laboratoire convenait au nouveau montage.

II.1 - Optimisation des débits d'hélium dans la cellule

Le débit optimisé auparavant était de 0,6 L/min. Une gamme allant de 0 à 1,4 L/min a donc été explorée et des débits supérieurs à 1,4 L/min ont également été étudiés.

Un débit d'hélium supérieur à 1,4 L/min conduit à un soufflage du liquide et à une défocalisation du faisceau laser. Le signal net de la raie d'hélium, celui de la raie de soufre ([S] = 1,34 %m/m) ainsi que le rapport signal-sur-bruit et le fond associés sont représentés sur la Figure 109.

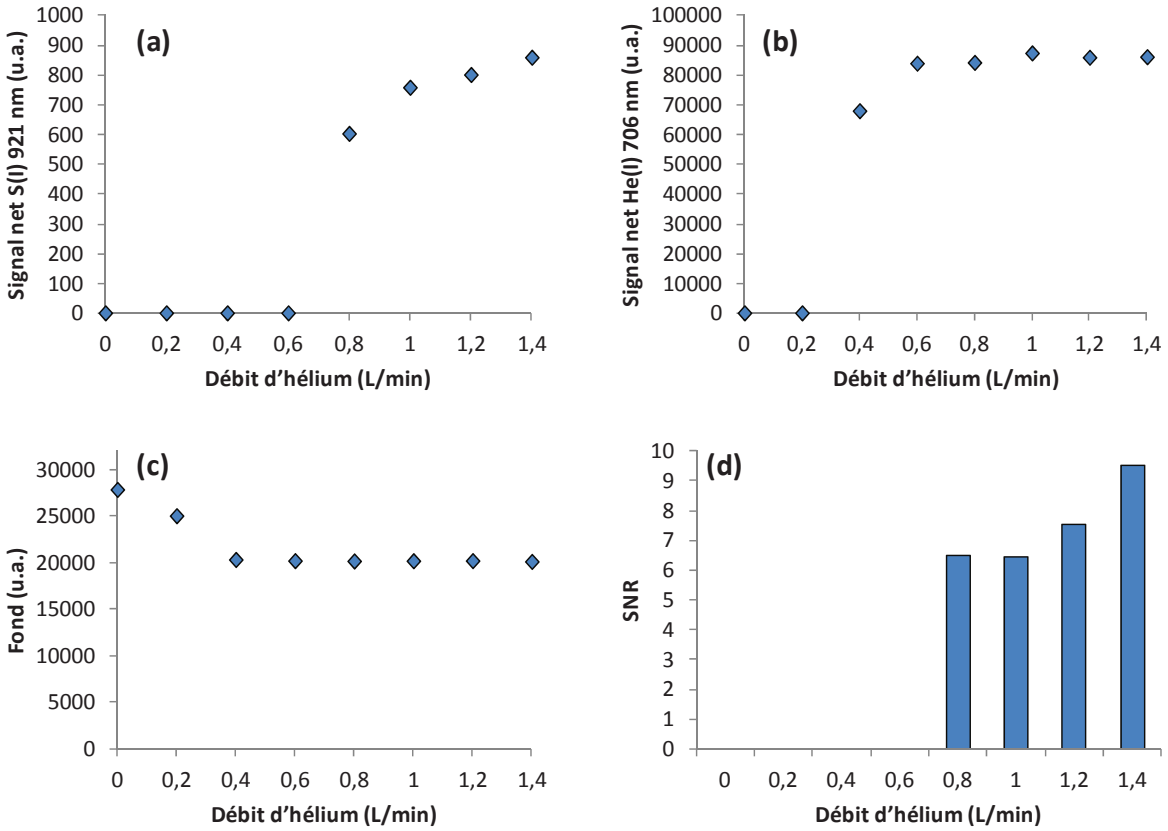

Figure 109 : Influence du débit d'hélium injecté dans l'entrée X de la cellule sur (a) le signal de la raie de soufre, (b) le signal de la raie d'hélium, (c) le fond et (d) le SNR associé à la raie de soufre.

Le signal d'hélium a été détecté uniquement pour un débit égal ou supérieur à 0,4 L/min, diminuant ainsi le fond spectral et le niveau de bruit. L'atmosphère d'hélium dans cette cellule n'est donc pas suffisante pour un faible débit. L'apparition des raies de soufre a été observée pour un débit seuil de 0,8 L/min, contrairement à la cellule de laboratoire qui permet de travailler à 0,6 L/min avec une sensibilité suffisante. La Figure 109 montre que le signal net et le SNR sont maximaux à un débit de 1,4 L/min.

Pour finir, l'état du hublot de protection a été évalué sur une série de 1000 tirs laser, sur l'échantillon chauffé à 70 °C avec une concentration en soufre de 1,34 %m/m, à des débits d'hélium de 1,4 L/min et 0,8 L/min. La Figure 110 illustre l'état du hublot et de l'intérieur du cône pour ces deux débits respectivement.

Débit He 1,4 L/min **Débit He 0,8 L/min**

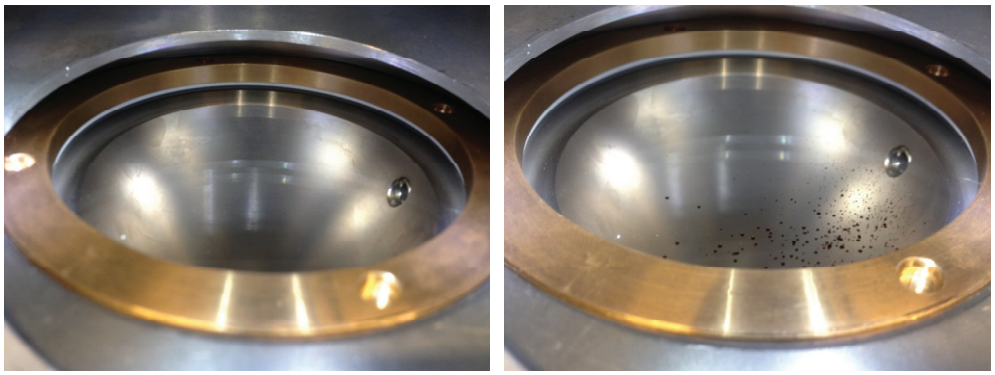

Figure 110 : État du hublot suite à une série de 1000 tirs laser avec un débit d'hélium de 1,4 L/min et 0,8 L/min.

Lorsqu'un débit trop faible (0,8 L/min) est employé, des projections de liquide apparaissent sur le hublot et à l'intérieur du cône, signifiant que la vitesse du gaz en sortie de cône de protection n'a pas été suffisante pour plaquer les projections de liquide. À l'inverse, aucune projection de liquide n'a été constatée au débit optimal de 1,4 L/min.

II.2 - Résumé des paramètres optimisés

L'optimisation du délai de déclenchement du spectromètre HR 2000+ et du temps d'intégration du signal a été effectuée sur un RSV contenant 5,5 %m/m de soufre. Le SNR maximal est obtenu pour un délai de -8 µs et une porte de 50 ms. Chaque mesure est ensuite répétée cinq fois.

Les paramètres optimisés du prototype et de la cellule sont résumés dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Paramètres optimisés sur le prototype LIBS et la cellule d'analyse.

Paramètres sélectionnés	
Délai de déclenchement du spectromètre	-8 µs
Temps d'intégration	50 ms
Débit He entrée Y	1,4 L/min
Débit He entrée X	0,15 L/min

II.3 - Étalonnage

En raison de la viscosité élevée à 70 °C de certains produits pétroliers et du faible volume disponible, l'étalonnage est effectué en mode statique avec des échantillons chauffés à 70 °C. Chaque échantillon a été analysé avec 5 répétitions dans les conditions optimisées précédemment et la droite d'étalonnage obtenue avec normalisation est tracée sur la Figure 111.

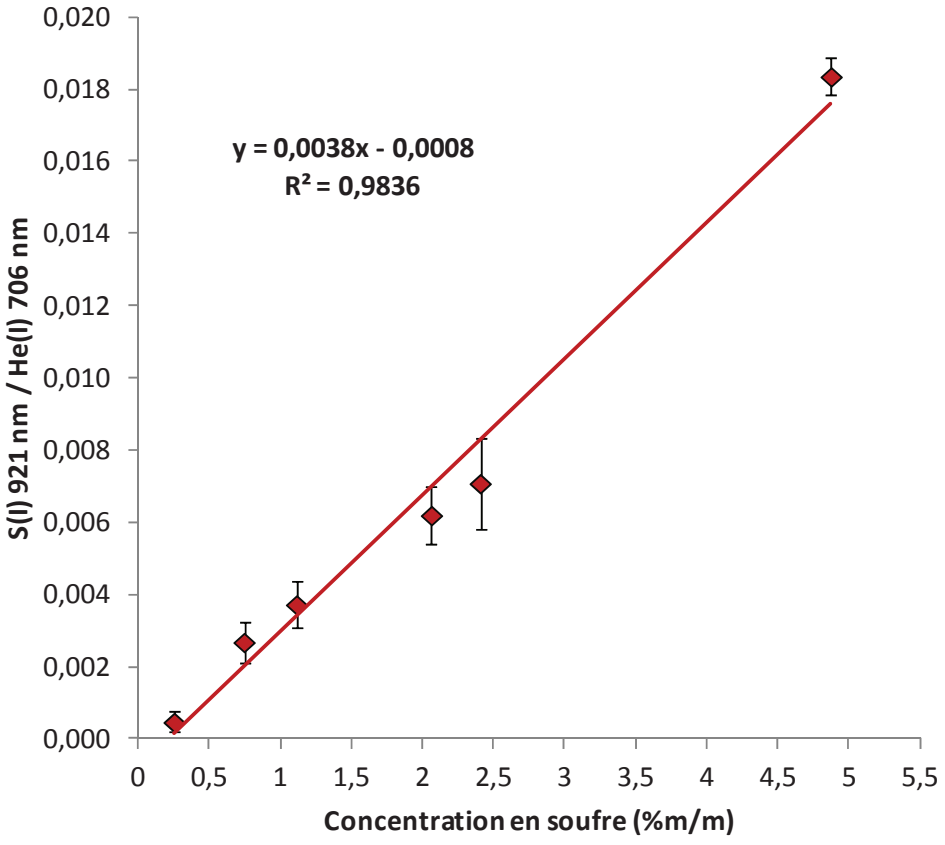

Figure 111 : Courbe d'étalonnage du soufre avec normalisation obtenue sur des liquides pétroliers analysés en mode statique avec le prototype LIBS.

La pente de la droite d'étalonnage obtenue par normalisation avec la raie d'hélium donne une sensibilité avec le prototype LIBS proche de celle obtenue avec le montage de laboratoire, soit 0,0038 et 0,0045 respectivement.

II.4 - Évaluation de la justesse et de la répétabilité des mesures de soufre

Trois échantillons ont été analysées : un échantillon U247 R1 (prélèvement inter-réacteur) en mode écoulement à un débit de 12 cc/h, ainsi qu'une charge (entrée unité d'hydrotraitement) et un échantillon U247 T7 (sortie d'unité d'hydrotraitement) en mode statique à une température constante de 70 °C. Les concentrations en soufre obtenues par LIBS avec étalonnage interne et par la méthode de référence (XRF) sont représentées sur la Figure 112.

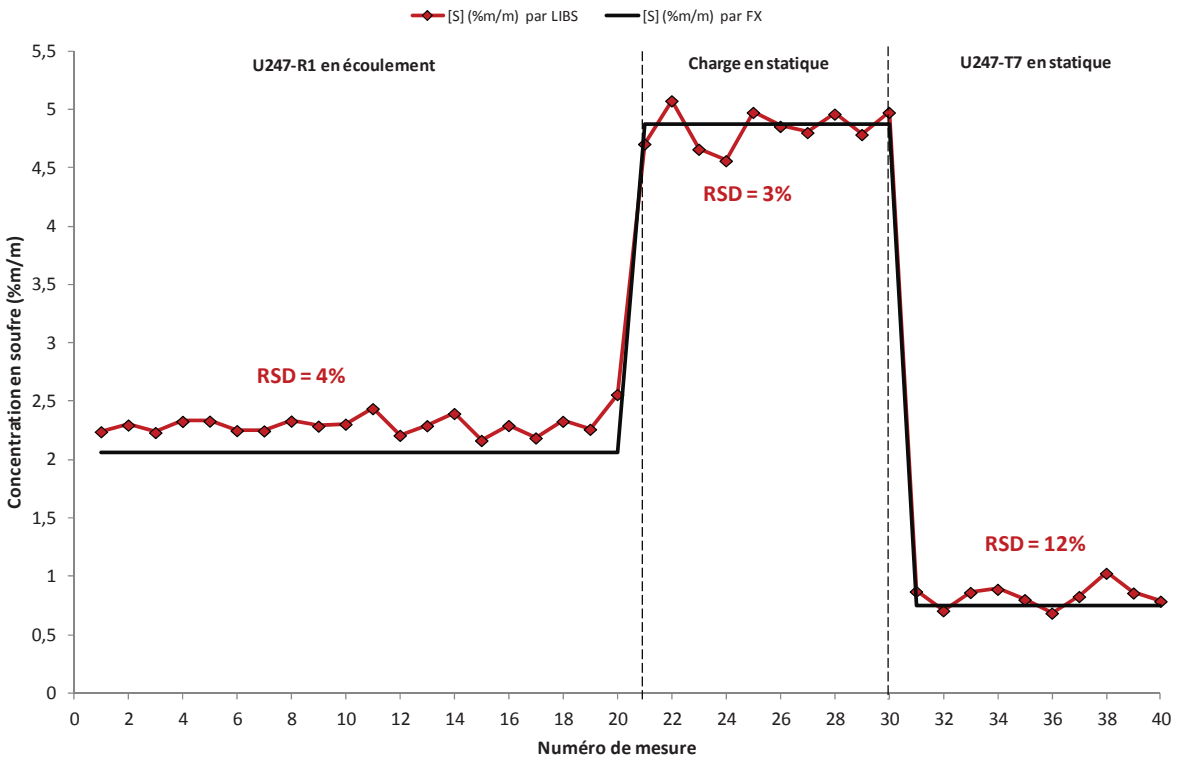

Figure 112 : Comparaison des concentrations en soufre déterminées par fluorescence X et par LIBS en mode écoulement et en mode statique.

Les résultats ont montré que les concentrations LIBS obtenues sur les échantillons analysés en mode statique sont en accord avec les concentrations obtenues par la méthode de référence, indiquant ainsi une bonne justesse de la mesure LIBS avec une répétabilité de mesure allant de 3 à 12 %. Toutefois, l'analyse de l'échantillon U247 R1 en mode écoulement a présenté un biais de +18 % par rapport à la valeur cible, dû au changement de conditions ambiantes de l'hélium dans la cellule

(confinement de l'hélium plus important dans la cellule en mode écoulement par rapport au même montage lorsque l'échantillon est posé en contrebas du cône).

II.5 - Stabilité des mesures LIBS au cours du temps

Afin que l'opérateur du pilote industriel puisse effectuer les mesures LIBS, un protocole de mesure a été mis en place pour la campagne d'essais sur le procédé industriel. Un test de reproductibilité des mesures a été effectué sur six jours grâce à ce protocole, afin de vérifier la stabilité des mesures au cours du temps. Les concentrations en soufre, déterminées grâce à un étalonnage interne effectué au jour 1, sont représentées sur la Figure 113.

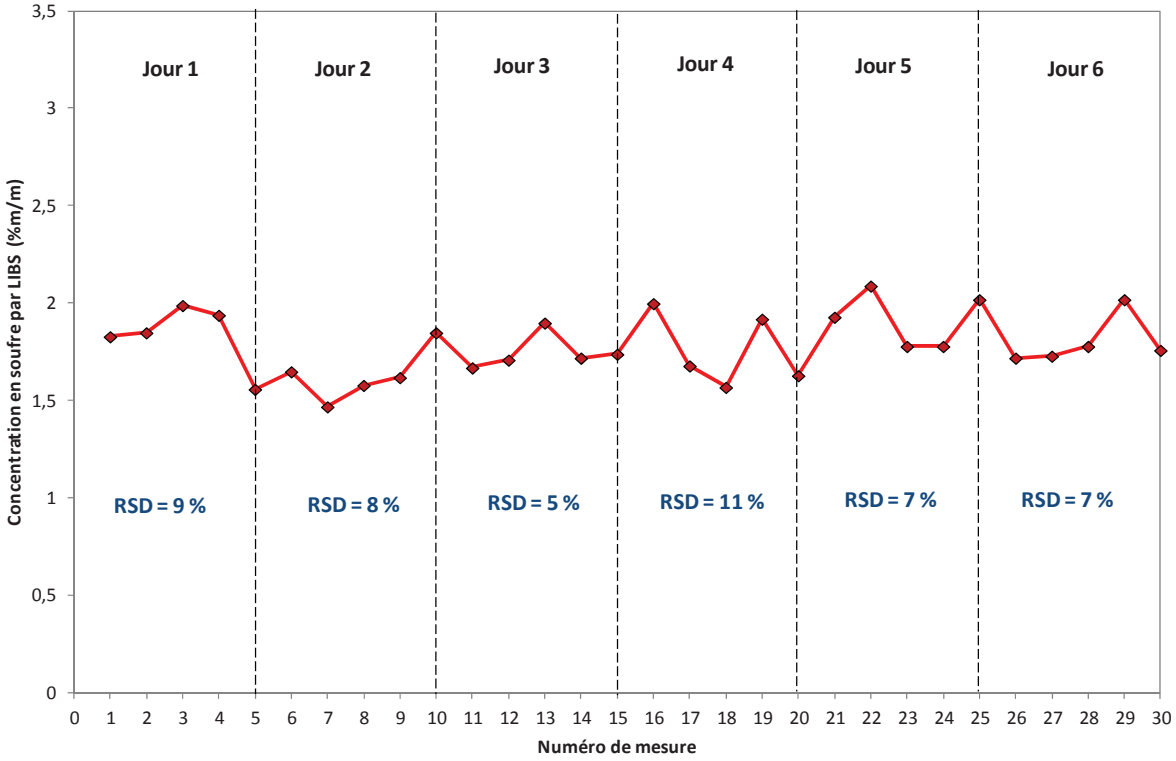

Figure 113 : Suivi de la concentration en S d'un liquide pétrolier analysé en circulation dans la cellule sur 6 jours.

La répétabilité des concentrations déterminées est correcte et aucune dérive n'a été constatée au cours des 6 jours ; la campagne sur site est alors programmée.

III - Suivi du soufre par LIBS sur pilote industriel

Dans cette partie, nous allons présenter les essais menés sur un pilote industriel de l'IFPEN (Institut Français du Pétrole et Énergies Nouvelles). L'implantation du prototype LIBS pour le suivi en ligne du soufre dans un liquide pétrolier a été réalisée et les tests se sont déroulés sur une dizaine de jours dans les conditions d'un hall industriel avec une température ambiante variant de 18 à 28 °C. Les

résultats LIBS ont été comparés aux résultats obtenus par fluorescence X, qui est actuellement la méthode de référence employée au laboratoire de l'IFPEN pour le suivi du soufre sur ce pilote.

III.1 - Présentation du pilote industriel et de la partie échantillonnage

L'analyseur LIBS a été installé sur une unité pilote d'hydrotraitement, dont l'objectif est de réduire la concentration en soufre présente dans le liquide pétrolier. L'objectif de ces essais a été de suivre l'augmentation de la teneur en soufre dans le temps suite à la perte d'efficacité progressive du catalyseur d'hydrotraitement. Le PID de l'échantillonnage et une photographie de l'installation complète sont présentés respectivement sur la Figure 114 et la Figure 115.

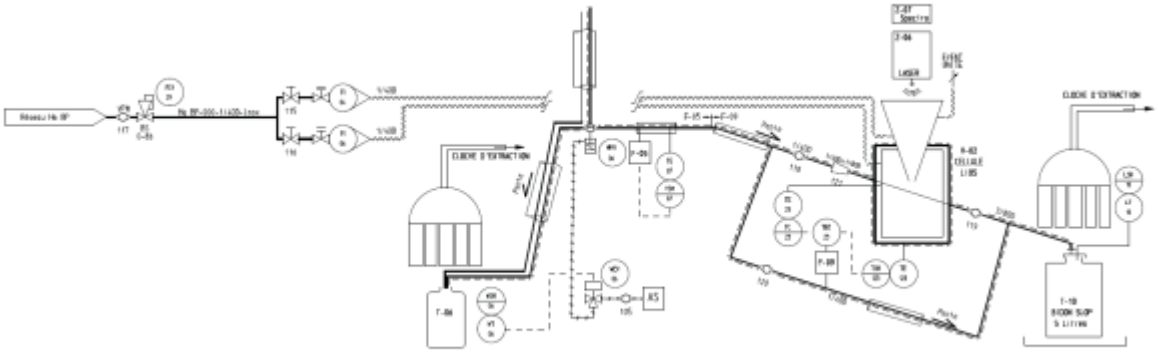

Figure 114 : PID de l'échantillonnage de liquide sur pilote industriel de l'IFPEN.

L'échantillonnage du liquide vers la cellule d'analyse s'effectue par gravité et une vanne de régulation est placée en sortie d'un séparateur gaz/liquide dans le but de réguler le débit de liquide. Une vanne deux voies est également placée en amont de la cellule, permettant ainsi à l'opérateur de faire écouler le liquide dans le bidon de récupération soit de faire écouler le liquide dans la cellule puis dans le bidon de récupération. L'ensemble des lignes de procédé ainsi que la cellule d'analyse sont chauffées et régulées à une température de 70 °C. Deux lignes de gaz alimentent les deux entrées de gaz de la cellule et les débits d'hélium sont ajustés à l'aide de deux rotamètres.

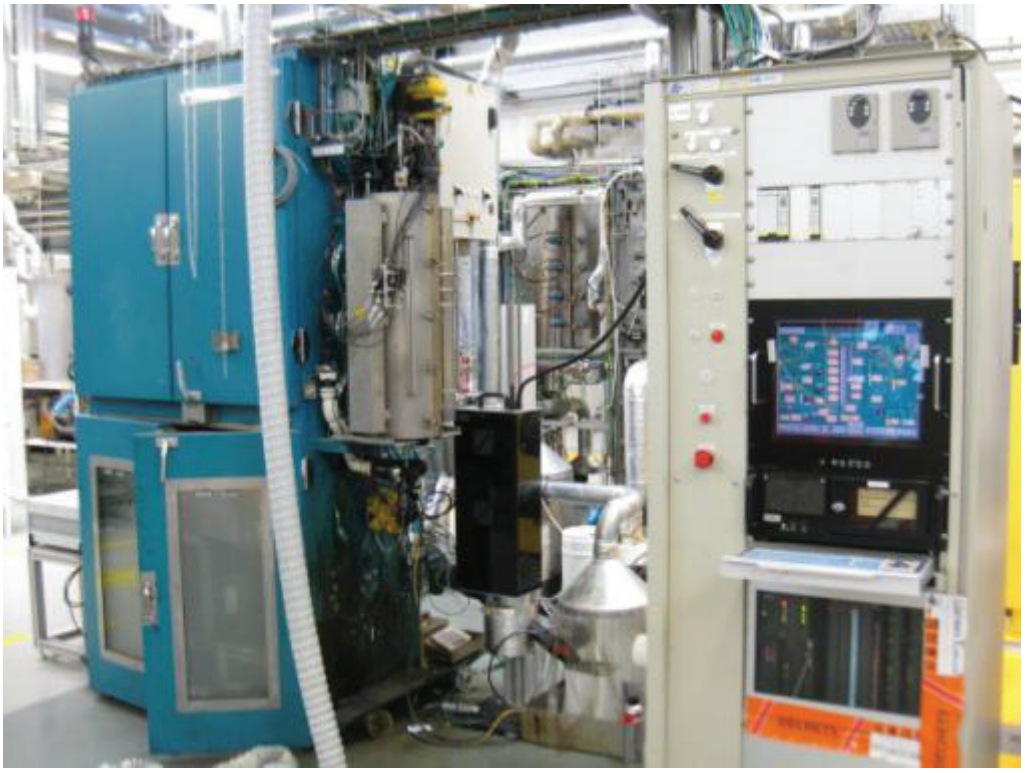

Figure 115 : Photographie du pilote industriel de l'IFPEN et de l'analyseur LIBS en ligne.

Comme le montre la photographie de l'ensemble, la tête d'analyse du prototype se situe proche du pilote industriel tandis que le rack comportant l'ordinateur et les spectromètres est déporté à 3 mètres du pilote, en dehors de la zone ATEX.

III.2 - Tests LIBS en ligne du soufre et comparaison avec la méthode de référence

Après vérification de la bonne circulation du liquide dans la cellule d'analyse, et plus particulièrement de la hauteur de liquide dans le canal par rapport à la focalisation du laser, les mesures sont réalisées sur le pilote. Le spectre LIBS obtenu sur pilote industriel et le spectre LIBS obtenu dans les conditions de laboratoire sont superposés sur la Figure 116.

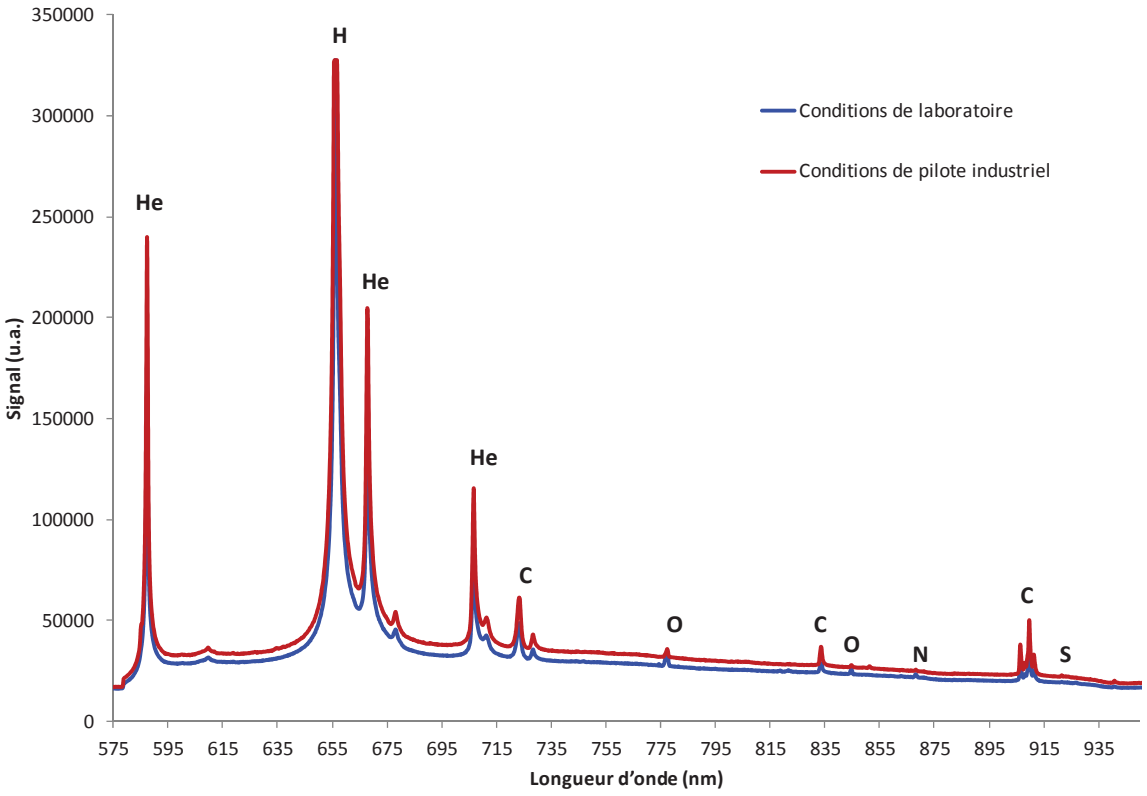

Figure 116 : Comparaison des spectres LIBS obtenus sur un liquide pétrolier analysé dans les conditions de laboratoire et dans les conditions de pilote industriel.

Le spectre LIBS obtenu sur le pilote industriel montre que l'épaisseur de liquide a été suffisamment élevée pour ne pas ablater le support en inox. En effet, aucune raie correspondant à l'inox n'a été détectée et les raies mises en évidence dans les contions de laboratoire ont bien été retrouvées. Une comparaison des signaux, de la sensibilité et de la répétabilité des mesures LIBS dans les conditions de laboratoire et dans les conditions de pilote industriel a été effectuée (Tableau 43). La comparaison a été réalisée entre un échantillon « étalon » contenant 2,40 %m/m de soufre et chauffé à 70 °C en mode statique sous hélium analysé au laboratoire et un échantillon contenant 1,82 %m/m en soufre analysé en ligne dans la cellule.

Tableau 43 : Comparaison des performances analytiques en laboratoire et sur pilote industriel.

	Conditions de laboratoire	Conditions de pilote industriel
[S] (%m/m)	2,40	1,82
S(I) 921 nm	809	1692
He(I) 706 nm	117003	223319
S(I)/He(I)	0,0067	0,0084
C(I) 833 nm	10233	27387
C(II) 723 nm	42658	81938
Fond	32637	42759
Signal/concentration	336	927
RSD signal net S (%)	26	11

Les résultats ont montré une augmentation de la sensibilité et une amélioration de la répétabilité des mesures LIBS dans les conditions du pilote industriel par rapport à celles effectuées dans les conditions de laboratoire. Un facteur 2,5 d'amélioration de la sensibilité a été constaté sur les signaux d'hélium, de carbone et de soufre. Cette différence de sensibilité peut s'expliquer par plusieurs phénomènes : l'évolution des échantillons de laboratoire au bout de 2 ans de stockage et au confinement à haute température de l'ensemble gaz, liquide et cellule sur le pilote.

Cet écart de sensibilité, même après normalisation, aura une incidence sur la justesse ; un biais sur le résultat est d'ailleurs observé comme le montre la Figure 117(a). Ce biais varie entre 42 et 11% en fonction de la teneur en soufre.

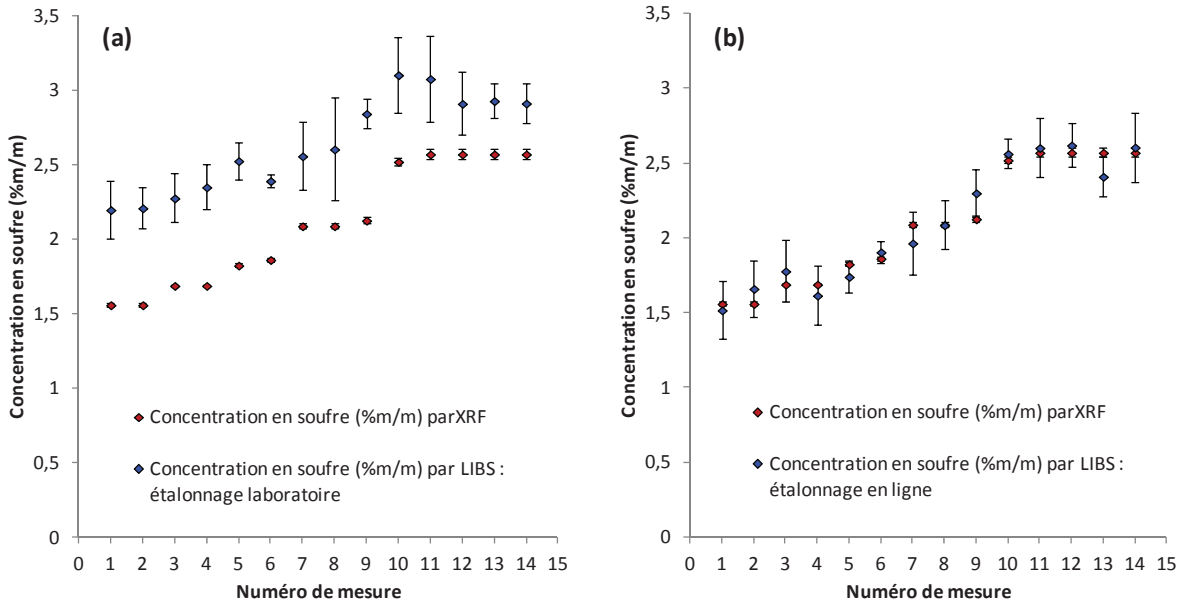

Figure 117 : Dosage du soufre en ligne à partir de (a) l'étalonnage construit dans les conditions de laboratoire et (b) l'étalonnage construit dans les conditions de pilote industriel.

Une nouvelle droite d'étalonnage a donc été construite à partir de cinq points de mesure de suivi et des concentrations en XRF. Ces points de mesures sont répartis sur une gamme de concentration allant de 1,5 à 2,5 %m/m. Comme le montre la Figure 118, la pente a augmenté, passant de 0,0038 à 0,0042 avec un cœfficient de détermination de 0,9508. Il est à noter que la diminution de la linéarité induit une incertitude élevée sur la pente.

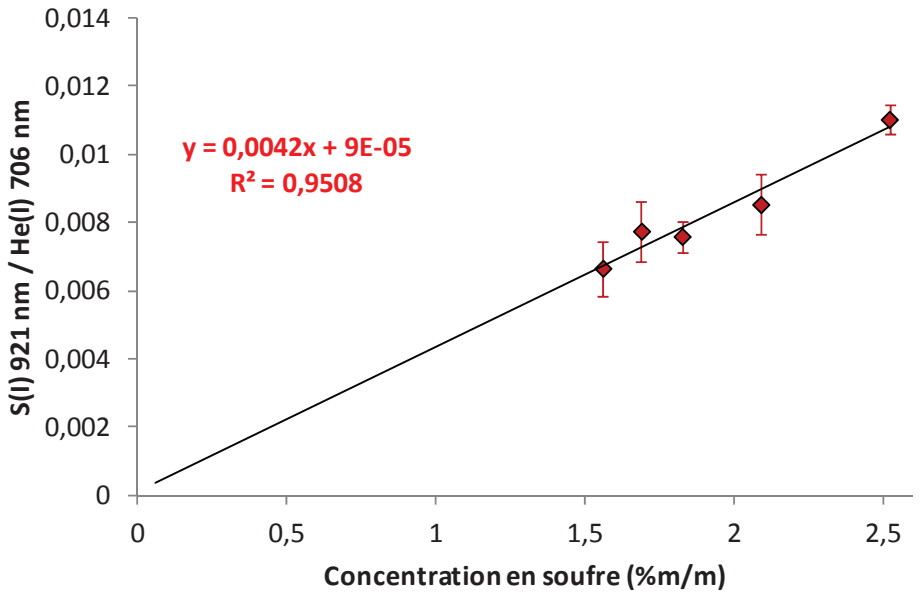

Figure 118 : Droite d'étalonnage du soufre avec normalisation construite à partir des mesures LIBS en ligne et des concentrations mesurées par fluorescence X.

L'étalonnage construit permet de retrouver les valeurs de concentrations justes pour les cinq points ayant servis à l'étalonnage mais également pour les neuf points de mesures suivants comme le montre la Figure 117(b). En conséquence, les mesures LIBS suivent parfaitement la tendance obtenue à l'aide de la méthode de référence. En comparaison de la technique de fluorescence X, la spectrométrie LIBS présente une répétabilité de mesures beaucoup plus limitée. En effet, les RSD calculés sur cinq mesures consécutives en fluorescence X varient entre 0,2 à 1,1 % tandis que les RSD en spectrométrie LIBS calculés sur le même nombre de mesures varient entre 4 et 13 %.

III.3 - Bilan du suivi en ligne de la concentration soufre

Une fois le traitement de données effectué, l'évolution de la concentration en soufre dans le temps a été poursuivie (Figure 119). Si la Figure 117 représente les 15 (x5) premières mesures, la Figure 119 représente l'ensemble des spectres acquis où chaque point correspond à une série de 20 tirs consécutifs dans la cellule. La concentration en soufre a évolué sur 10 jours de 1,5 à 2,5 %m/m et 90 mesures LIBS ont été réalisées.

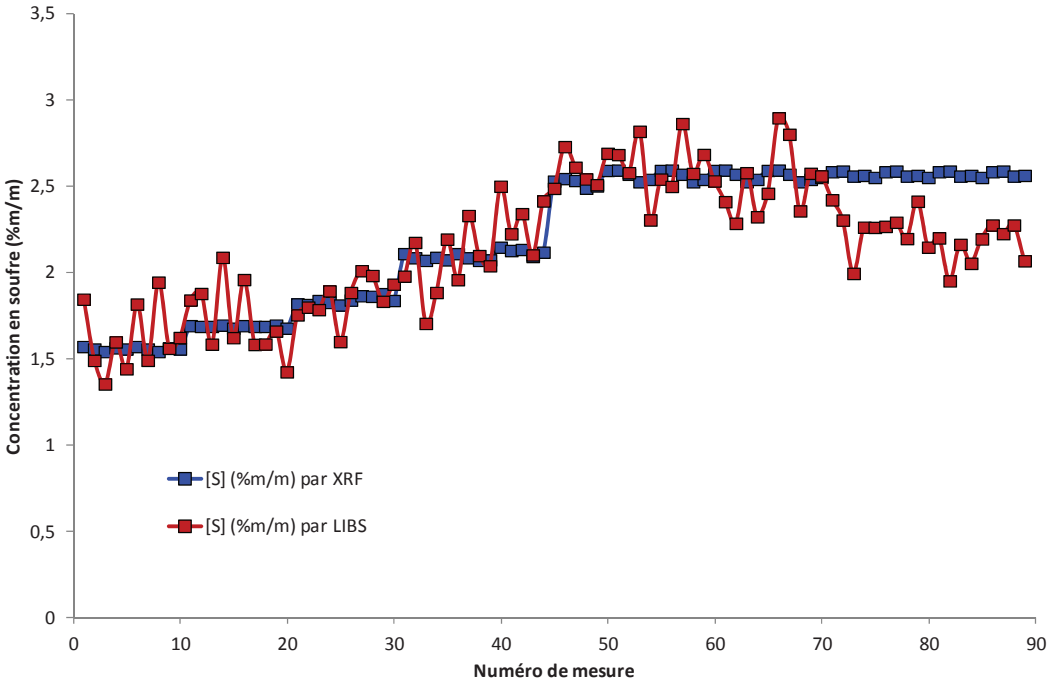

Figure 119 : Suivi en ligne de la concentration en soufre par spectrométrie LIBS et de la concentration déterminée par fluorescence X en laboratoire.

Comme le montre ce graphique, la mesure LIBS est en adéquation avec la mesure XRF jusqu'à la mesure 70 environ. Les mesures 70 à 90 sont plus basses. L'hypothèse la plus probable est une décroissance de l'énergie laser et/ou de l'accumulation de projections liquides sur le hublot de protection, engendrant tous deux une perte de sensibilité.

Par ailleurs, la répétabilité des mesures n'a pas permis de suivre des paliers de faibles variations de la concentration en soufre. Toutefois le signal LIBS moyen suit l'évolution en soufre recherchée. Suite à un problème technique, le « casse-goutte » se situant à l'entrée du canal de la cellule et ayant pour rôle de stabiliser l'écoulement a été endommagé. L'absence de ce dispositif pourrait expliquer l'incertitude de mesure et un système plus robuste devrait être envisagé afin de stabiliser le niveau de liquide en écoulement dans la cellule.

Suite à cette campagne et au démontage de la cellule, quelques projections de liquide ont été observées sur le hublot ainsi qu'une importante quantité de liquide sur le sommet du cône, signifiant que le flux d'hélium protège en grande partie le hublot et l'intérieur du cône (Figure 120).

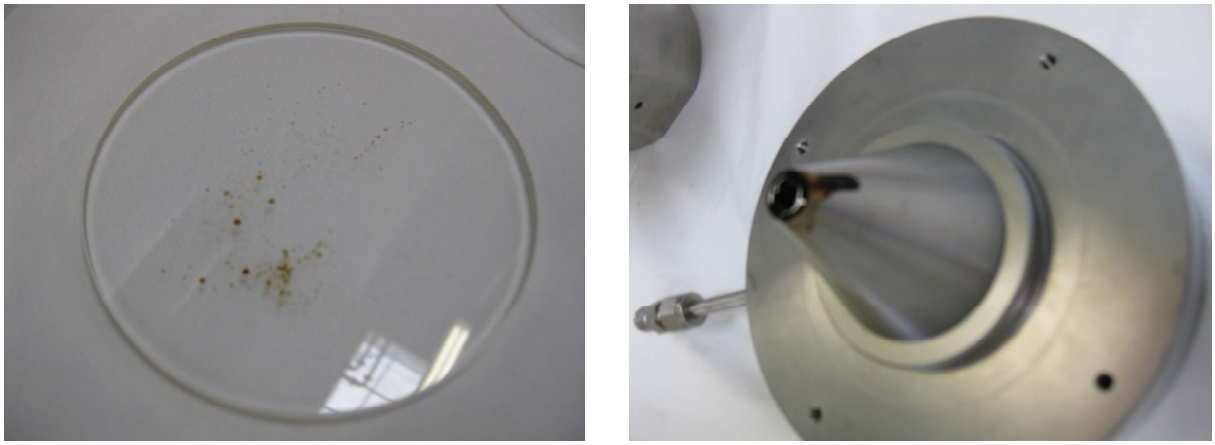

Figure 120 : Photographies du hublot et du cône de protection après les essais du soufre en ligne.

La surface de liquide n'étant plus dans le plan focal du laser, la surface d'interaction laser/liquide augmente et engendre une quantité de projections plus importante. Par ailleurs, l'angle d'incidence du laser à la surface du liquide a également une influence sur la trajectoire des projections de liquide. En conséquence, un angle plus adapté du faisceau laser à la surface de liquide et un niveau de liquide suffisant pour que la surface du liquide se situe dans le plan focal du laser, limiteraient la quantité de projections de liquide sur le hublot.

Conclusion

Sur la base de ces résultats de laboratoire, un prototype LIBS a été fabriqué et un laser IR a été intégré ainsi que les différents spectromètres sélectionnés. Par ailleurs, une cellule d'analyse pour échantillonner le liquide pétrolier sur pilote industriel a été conçue sur la base du mode écoulement développé en laboratoire, avec des entrées de gaz permettant l'apport d'hélium pour la détection du soufre. Seuls les travaux sur la détection du soufre ont pu être poursuivis jusqu'à l'analyse en ligne de cet élément. L'ensemble analytique a tout d'abord été testé en laboratoire dans une configuration proche du pilote industriel (débit de liquide de 12 cc/h et boucle de circulation, cellule comprise, chauffée à 70 °C). De par la haute viscosité de certains échantillons de la gamme d'étude relative à la teneur en soufre, l'étalonnage a été effectué en mode statique, démontrant une sensibilité identique à celle obtenue précédemment (LDD(S) = 0,2 %m/m). Le suivi en ligne de la concentration en soufre a montré un biais de quelques pourcents. Une droite d'étalonnage à partir de quelques points de mesure effectués en ligne et les concentrations obtenues par fluorescence X montrent des sensibilités différentes entre le pilote et les échantillons mesurés en laboratoire. Cette nouvelle droite permet cependant de suivre avec un biais correct les mesures suivantes. Toutefois, la répétabilité des mesures LIBS en ligne varie entre 4 et 13 % en raison des fluctuations du niveau de liquide dans la cellule et d'un temps de chauffe réduit du laser. En conséquence, ces essais ont été

très encourageants et la répétabilité des mesures LIBS peut être améliorée en utilisant un temps de chauffe laser plus élevé et un casse-goutte plus robuste, permettant ainsi de stabiliser le niveau de liquide à l'intérieur de la cellule.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse a été d'étudier la spectrométrie LIBS en vue d'une analyse en ligne de liquides. Le suivi du soufre dans une matrice pétrolière a été présenté dans ce cadre.

L'étude et l'optimisation des différents paramètres mis en jeu lors de l'analyse LIBS, tels que la longueur d'onde du laser, l'énergie du laser, le nombre de tirs employés, le délai, la largeur de la porte de mesure ou bien encore la nature du gaz environnant, ont été nécessaires pour chacune des applications. Différents modes d'échantillonnages du liquide pour l'analyse LIBS ont également été testés et les performances analytiques obtenues sur le système de laboratoire ont été déterminées. Trois matrices ont été étudiées dans ce mémoire : les saumures, les huiles de silicones et le pétrole.

Les travaux portant sur les saumures ont conduit à des limites de détection éloignées des objectifs, de l'ordre du mg/L pour la majorité des éléments alors que des concentrations de l'ordre du µg/L sont requises.

Les travaux portant sur le platine dans les huiles silicones ont permis d'atteindre des limites de détection de l'ordre de la centaine de mg/kg et la méthode développée peut être employée pour le suivi en ligne de la teneur en Pt dans les catalyseurs utilisés pour la fabrication des silicones. Les résultats de laboratoire montrent des performances proches des objectifs, cependant, l'adaptation en ligne s'est heurtée à la nécessité d'utiliser un laser UV, peu robuste.

Dans le cas de la problématique des éléments Ni, V et S dans les produits pétroliers, des limites de détection basses ont été obtenues en laboratoire pour le nickel et le vanadium (quelques mg/kg à quelques dizaines de mg/kg) avec un spectromètre compatible avec l'analyse en ligne. Les travaux sur la détection et la quantification du soufre dans les produits pétroliers ont conduit à une limite de détection de 0,2 %m/m en soufre. En vue d'effectuer une analyse en ligne sur les liquides pétroliers, le mode d'échantillonnage en écoulement a été développé en laboratoire et une cellule a été conçue pour l'analyse industrielle. À partir de ces résultats de laboratoire, un prototype a été fabriqué par la société IVEA. Cependant suite à un problème technique, les essais du suivi en ligne du Ni et du V sur pilote n'ont pas pu être réalisés dans le cadre de ce travail de thèse et devront être effectués ultérieurement. La campagne de mesure du soufre sur pilote industriel a été réalisée et les résultats ont montré une justesse convenable par spectrométrie LIBS, en adéquation avec la méthode actuellement employé pour la détermination du soufre (WD-XRF).

Suite à ces travaux de thèse, les perspectives sont nombreuses. Dans le cas de la problématique des éléments Ni, V et S dans les produits pétroliers, des améliorations en termes d'instrumentation peuvent être apportées afin d'améliorer la robustesse de l'analyseur et les performances de l'analyse LIBS. Par ailleurs, la miniaturisation de l'analyseur LIBS peut être très intéressante pour les industriels afin de réduire son encombrement, de faciliter son installation et de le rendre si nécessaire compatible avec des systèmes d'échantillonnage NeSSI. La détermination des métaux Ni et V sur pilote industriel n'ayant pu être effectuée, une campagne de mesure pourra être réalisée afin de valider le bon accord de la spectrométrie LIBS avec la méthode de référence actuellement utilisée.

Quoi qu'il en soit, les résultats ont montré qu'il n'existe pas d'analyseur LIBS universel. En effet, en fonction de la matrice étudiée, des éléments recherchés et des contraintes industrielles, l'instrumentation doit être adaptée et les paramètres associés doivent être étudiés et optimisés. S'il s'avère que la spectrométrie LIBS ne peut pas être employée pour l'analyse de traces, elle est toutefois capable de répondre à des problématiques industrielles en permettant ainsi une analyse en ligne rapide, effectuée directement sur les lignes de procédé et sans préparation d'échantillon pour le suivi d'éléments présents dans des liquides.

Références

1. Wiens RC, Maurice S, Lasue J, Forni O, Anderson RB, Clegg S, Bender S, Blaney D, Barraclough BL, Cousin A, Deflores L, Delapp D, Dyar MD, Fabre C, Gasnault O, Lanza N, Mazoyer J, Melikechi N, Meslin PY, Newsom H, Ollila A, Perez R, Tokar RL, Vaniman D (2013) 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 82:1-27.

2. Michel APM, Chave AD (2008) Single pulse laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: interrelationship of gate delay and pulse energy. Applied Optics 47 (31):G122-G130.

3. Noll R, Fricke-Begemann C, Brunk M, Connemann S, Meinhardt C, Scharun M, Sturm V, Makowe J, Gehlen C (2014) Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 93:41-51.

4. Sancey L, Motto-Ros V, Busser B, Kotb S, Benoit JM, Piednoir A, Lux F, Tillement O, Panczer G, Yu J (2014) Laser spectrometry for multi-elemental imaging of biological tissues. Science Reports 4.

5. Vivarat-Perrin M-P (2004) Guide d'achat : Analyseurs industriels : IR, NIR, FT-IR, CG, SM..., l'exploitation décide. Mesures optimisation des process industriels 761:60-64.

6. Catherin J-Y (2009) Les legos micro-mécaniques NeSSI révolutionnent l'analyse. Micronora informations : revue du salon international des microtechniques N°117:1-7.

7. http://innoval-techno.org/.

8. Pasquini C, Cortez J, Silva LMC, Gonzaga FB (2007) Laser induced breakdown spectroscopy. Journal of the Brazilian Chemical Society 18 (3):463-512.

9. Cremers DA, Radziemski LJ (2013) Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Wiley,
10. J. RADZIEMSKI AC (1989) Lasers-Induced Plasmas and Applications. Taylor & Francis.

11. Ho WF, Ng CW, Cheung NH (1997) Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: Effects of laser wavelength. Applied Spectroscopy 51 (1):87-91.

12. Radziemski LJ, & Cremers, D.A. (1989) Laser-induced plasmas and applications. United States: Marcel Dekker Inc.

13. O'Connor C, Landon MR, Sharp BL (2007) Absorption coefficient modified pressed powders for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 22 (3):273-282.

14. Le Drogoff B, Chaker M, Margot J, Sabsabi M, Barthélemy O, Johnston TW, Laville S, Vidal F (2004) Influence of the Laser Pulse Duration on Spectrochemical Analysis of Solids by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. Applied Spectroscopy 58 (1):122-129.

15. Feng Y, Yang JJ, Fan JM, Yao GX, Ji XH, Zhang XY, Zheng XF, Cui ZF (2010) Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy of a liquid jet. Applied Optics 49 (13):C70-C74.

16. Charfi B, Harith MA (2002) Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 57 (7):1141-1153.

17. Docchio F, Dossi L, Sacchi C (1986) Q-switched Nd: YAG laser irradiation of the eye and related phenomena: an experimental study. I. Optical breakdown determination for liquids and membranes. Lasers in the Life Sciences 1:87-103.

18. Roach J, Davies J (1970) Electric strength of some liquid dielectrics subjected to a Q-switched laser pulse. Proceedings of the IEEE 58 (9):1398-1400.

19. Aguilera JA, Aragon C (1999) A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure. Applied Physics A: Materials Science & Processing 69:S475-S478.

20. Wang Z, Yuan T-B, Lui S-L, Hou Z-Y, Li X-W, Li Z, Ni W-D (2012) Major elements analysis in bituminous coals under different ambient gases by laser-induced breakdown spectroscopy with PLS modeling. Frontiers of Physics 7 (6):708-713.

21. George S, Kumar A, Singh RK, Nampoori VPN (2010) Effect of ambient gas on the expansion dynamics of plasma plume formed by laser blow off of thin film. Applied Physics A 98 (4):901-908.

22. Sallé B, Cremers DA, Maurice S, Wiens RC (2005) Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 60 (4):479-490.

23. Noda M, Deguchi Y, Iwasaki S, Yoshikawa N (2002) Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 57 (4):701-709.

24. Michel APM, Lawrence-Snyder M, Angel SM, Chave AD (2007) Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters. Applied Optics 46 (13):2507-2515.

25. Dyar MD, Tucker JM, Humphries S, Clegg SM, Wiens RC, Lane MD (2011) Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 66 (1):39-56.

26. Michel APM, Chave AD (2008) Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: interrelationship of gate delay, pulse energies, interpulse delay, and pressure. Applied Optics 47 (31):G131-G143.

27. Mermet J-M (1987) Spectroscopic diagnostics : basic concepts. Chemical Analysis Series, P J Elvin and J D Winefordner Part 2 (Chapter 10):353-386.

28. McWhirter RWP (1965) Plasma Diagnostic Techniques. Academic Press Chapter 5.

29. Aragón C, Aguilera JA (2008) Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 63 (9):893-916.

30. Aguilera JA, Aragón C (2004) 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 59 (12):1861-1876.

31. Lei W, Motto-Ros V, Boueri M, Ma Q, Zhang D, Zheng L, Zeng H, Yu J (2009) Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 64 (9):891-898.

32. Mercadier L, Hermann J, Grisolia C, Semerok A (2013) Diagnostics of nonuniform plasmas for elemental analysis via laser-induced breakdown spectroscopy: demonstration on carbon-based materials. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 28 (9):1446-1455.

33. Radziemski LJ, Loree TR, Cremers DA, Hoffman NM (1983) Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. Analytical Chemistry 55 (8):1246-1252.

34. Colon C, Hatem G, Verdugo E, Ruiz P, Campos J (1993) Measurement of the Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum. Journal of Applied Physics 73 (10):4752-4758.

35. Harilal SS, Bindhu CV, Issac RC, Nampoori VPN, Vallabhan CPG (1997) Electron density and temperature measurements in a laser produced carbon plasma. Journal of Applied Physics 82 (5):2140-2146.

36. Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, Rastelli S, Salvetti A, Tognoni E (1999) New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. Applied Spectroscopy 53 (8):960-964.

37. Häkkänen HJ, Korppi-Tommola JEI (1998) Laser-Induced Plasma Emission Spectrometric Study of Pigments and Binders in Paper Coatings: Matrix Effects. Analytical Chemistry 70 (22):4724-4729.

38. Aguilera JA, Aragón C, Madurga V, Manrique J (2009) Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 64 (10):993-998.

39. Feng J, Wang Z, Li Z, Ni W (2010) Study to reduce laser-induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 65 (7):549-556.

40. Lazic V, Fantoni R, Colao F, Santagata A, Morone A, Spizzichino V (2004) 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 19 (4):429-436.

41. Tognoni E, Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V (2010) Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 65 (1):1-14.

42. Aragón C, Peñalba F, Aguilera JA (2005) Curves of growth of neutral atom and ion lines emitted by a laser induced plasma. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 60 (7–8):879-887.

43. Todoli JL, Gras L, Hernandis V, Mora J (2002) Elemental matrix effects in ICP-AES. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 17 (2):142-169.

44. Huang J-S, Ke C-B, Lin K-C (2004) Matrix effect on emission/current correlated analysis in laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 59 (3):321-326.

45. Segnini A, Xavier, A. , Otaviani-Junior, P. , Ferreira, E. , Watanabe, A. , Sperança, M. , Nicolodelli, G. , Villas-Boas, P. , Oliveira, P. and Milori, D. (2014) Physical and Chemical Matrix Effects in Soil Carbon Quantification Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. American Journal of Analytical Chemistry 5:722-729.

46. Vrenegor J, Noll R, Sturm V (2005) Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 60 (7–8):1083-1091.

47. Hussain T (2008) Detection of heavy metals and over contaminants in solid and liquid samples using LIBS. Mémoire de Thèse, Institute of Environmental Science & Engineering National University of Sciences and Technology : Rawalpindi, Pakistan.

48. Sobral H, Sangines R, Trujillo-Vazquez A (2012) Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 78:62-66.

49. Zorov NB, Gorbatenko AA, Labutin TA, Popov AM (2010) A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 65 (8):642-657.

50. Gornushkin SI, Gornushkin IB, Anzano JM, Smith BW, Winefordner JD (2002) Effective Normalization Technique for Correction of Matrix Effects in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection of Magnesium in Powdered Samples. Applied Spectroscopy 56 (4):433-436.

51. Hrdlička A, Zaorálková L, Galiová M, Čtvrtníčková T, Kanický V, Otruba V, Novotný K, Krásenský P, Kaiser J, Malina R, Páleníková K (2009) 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 64 (1):74-78.

52. Chaleard C, Mauchien P, Andre N, Uebbing J, L. Lacour J, Geertsen C (1997) Correction of Matrix Effects in Quantitative Elemental Analysis With Laser Ablation Optical Emission Spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 12 (2):183-188.

53. Gornushkin IB, Smith BW, Potts GE, Omenetto N, Winefordner JD (1999) Some Considerations on the Correlation between Signal and Background in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Single-Shot Analysis. Analytical Chemistry 71 (23):5447-5449.

54. Body D, Chadwick BL (2001) Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 56 (6):725-736.

55. Gruber J, Heitz J, Strasser H, Bauerle D, Ramaseder N (2001) Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 56 (6):685-693.

56. Panne U, Haisch C, Clara M, Niessner R (1998) Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 53 (14):1957-1968.

57. Fichet P, Mauchien P, Wagner JF, Moulin C (2001) Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy. Analytica Chimica Acta 429 (2):269-278.

58. Faye CB, Amodeo T, Fréjafon E, Delepine-Gilon N, Dutouquet C (2014) Sampling considerations when analyzing micrometric-sized particles in a liquid jet using laser induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 91:5-11.

59. Yaroshchyk P, Morrison RJS, Body D, Chadwick BL (2005) Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: A comparison between liquid jets and static liquids. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 60 (7-8):986-992.

60. St-Onge L, Kwong E, Sabsabi M, Vadas EB (2004) Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 36 (2):277-284.

61. Rai NK, Rai AK (2008) LIBS—An efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater. Journal of Hazardous Materials 150 (3):835-838.

62. Rai NK, Rai AK, Kumar A, Thakur SN (2008) Detection sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy for Cr II in liquid samples. Applied Optics 47 (31):G105-G111.

63. Cheri MS, Tavassoli SH (2011) Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy. Applied Optics 50 (9):1227-1233.

64. Yaroshchyk P, Morrison RJS, Body D, Chadwick BL (2004) Theoretical modeling of optimal focusing conditions using laser-induced breakdown spectroscopy in liquid jets. Applied Spectroscopy 58 (11):1353-1359.

65. Fichet P, Tabarant M, Salle B, Gautier C (2006) Comparisons between LIBS and ICP/OES. Analytical and Bioanalytical Chemistry 385 (2):338-344.

66. Yaroshchyk P, Morrison RJS, Body D, Chadwick BL (2005) Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS: The use of paper substrates and a comparison between single- and double-pulse LIBS. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 60 (11):1482-1485.

67. Chen ZJ, Li HK, Liu M, Li RH (2008) Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 63 (1):64-68.

68. Zhu DH, Wu LZ, Wang B, Chen JP, Lu J, Ni XW (2011) Determination of Ca and Mg in aqueous solution by laser-induced breakdown spectroscopy using absorbent paper substrates. Applied Optics 50 (29):5695-5699.

69. Cabalin LM, Gonzalez A, Lazic V, Laserna JJ (2012) Laser-induced breakdown spectroscopy of metals covered by water droplets. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 74-75:95-102.

70. Xiu JS, Bai XS, Negre E, Motto-Ros V, Yu J (2013) Indirect laser-induced breakdown of transparent thin gel layer for sensitive trace element detection. Applied Physics Letters 102 (24).

71. Xiu J, Motto-Ros V, Panczer G, Zheng R, Yu J (2014) Feasibility of wear metal analysis in oils with parts per million and sub-parts per million sensitivities using laser-induced breakdown spectroscopy of thin oil layer on metallic target. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 91:24-30.

72. Zheng L, Cao F, Xiu J, Bai X, Motto-Ros V, Gilon N, Zeng H, Yu J (2014) On the performance of laser-induced breakdown spectroscopy for direct determination of trace metals in lubricating oils. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 99:1-8.

73. Vogel A, Nahen K, Theisen D, Noack J (1996) Plasma formation in water by picosecond and nanosecond Nd:YAG laser pulses. I. Optical breakdown at threshold and superthreshold irradiance. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of 2 (4):847-860.

74. Sobral H, Villagrán-Muniz M, Navarro-González R, Raga AC (2000) Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma. Applied Physics Letters 77 (20):3158-3160.

75. Arca G, Ciucci A, Palleschi V, Rastelli S, Tognoni E (1997) Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique. Applied Spectroscopy 51 (8):1102-1105.

76. Berman LM, Wolf PJ (1998) Laser-induced breakdown spectroscopy of liquids: Aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons. Applied Spectroscopy 52 (3):438-443.

77. De Giacomo A, Dell'Aglio M, De Pascale O, Capitelli M (2007) From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62 (8):721-738.

78. Pearman W, Scaffidi J, Angel SM (2003) Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution with an orthogonal beam geometry. Applied Optics 42 (30):6085-6093.

79. Lazic V, Jovicevic S, Fantoni R, Colao F (2007) Efficient plasma and bubble generation underwater by an optimized laser excitation and its application for liquid analyses by laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62 (12):1433-1442.

80. Lazic V, Colao F, Fantoni R, Spizzicchino V (2005) Laser-induced breakdown spectroscopy in water: Improvement of the detection threshold by signal processing. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 60 (7–8):1002-1013.

81. Noll R, Bette H, Brysch A, Kraushaar M, Monch I, Peter L, Sturm V (2001) Laser-induced breakdown spectrometry - applications for production control and quality assurance in the steel industry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 56 (6):637-649.

82. Chen K, Lu JD, Li JY (2011) Real-Time, Quantitative Analysis of Multi-Elements in Liquid Steel by LIBS. Spectroscopy and Spectral Analysis 31 (3):823-826.

83. Boué-Bigne F (2008) Laser-induced breakdown spectroscopy applications in the steel industry: Rapid analysis of segregation and decarburization. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 63 (10):1122-1129.

84. Yun JI, Klenze R, Kim JI (2002) Laser-induced breakdown Spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt simulants. Part II: Analyses of molten glass samples. Applied Spectroscopy 56 (7):852-858.

85. Yun JI, Klenze R, Kim JI (2002) Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt. Part I: Characterization and evaluation of the method. Applied Spectroscopy 56 (4):437-448.

86. Huber N, Eschlböck-Fuchs S, Scherndl H, Freimund A, Heitz J, Pedarnig JD (2014) In-line measurements of chlorine containing polymers in an industrial waste sorting plant by laser-induced breakdown spectroscopy. Applied Surface Science 302:280-285.

87. Stepputat M, Noll R (2003) On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectrometry. Applied Optics 42 (30):6210-6220.

88. Gaft M, Dvir E, Modiano H, Schone U (2008) Laser Induced Breakdown Spectroscopy machine for online ash analyses in coal. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 63 (10):1177-1182.

89. Gaft M, Sapir-Sofer I, Modiano H, Stana R (2007) Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62 (12):1496-1503.

90. Salle B, Mauchien P, Maurice S (2007) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62 (8):739-768.

91. Feichtinger F, Lammer A, Riess M (1988) Platinum: the view from South Africa. Mining Engineering (Colorado) 40 (2):91-95.

92. Alt F, Bambauer A, Hoppstock K, Mergler B, Tölg G (1993) Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum. Fresenius J Anal Chem 346 (6-9):693-696.

93. Laschka D, Nachtwey M (1997) Platinum in municipal sewage treatment plants. Chemosphere 34 (8):1803-1812.

94. Xavier DL (2014) Platinoïdes : marchés et innovations. Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés base documentaire : TIB186DUO (ref. article : in173).

95. Jha MK, Lee J-c, Kim M-s, Jeong J, Kim B-S, Kumar V (2013) Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review. Hydrometallurgy 133:23-32.

96. Cave MR, Butler O, Cook JM, Cresser MS, Garden LM, Holden AJ, Miles DL (1999) Environmental analysis. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 14 (2):279-352.

97. Campbell AJ, Humayun M (1999) Trace element microanalysis in iron meteorites by laser ablation ICPMS. Analytical Chemistry 71 (5):939-946.

98. Alloncle G, Gilon N, Lienemann CP, Morin S (2009) A new method for quantitative analysis of metal content in heterogeneous catalysts: Laser ablation-ICP-AES. Comptes Rendus Chimie 12 (6-7):637-646.

99. Pitts AE, Van Loon JC, Beamish FE (1970) The determination of platinum by atomic absorption spectroscopy: Part I. Air-acetylene flames. Analytica Chimica Acta 50 (2):181-194.

100. Scaccia S, Goszczynska B (2004) Sequential determination of platinum, ruthenium, and molybdenum in carbon-supported Pt, PtRu, and PtMo catalysts by atomic absorption spectrometry. Talanta 63 (3):791-796.

101. Chappuy M, Caudron E, Bellanger A, Pradeau D (2010) Determination of platinum traces contamination by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud point extraction. Journal of Hazardous Materials 176 (1–3):207-212.

102. Meeravali NN, Madhavi K, Manjusha R, Kumar SJ (2014) Sequential extraction of platinum, cisplatin and carboplatin from environmental samples and pre-concentration/separation using vesicular coacervative extraction and determination by continuum source ETAAS. Talanta 118:37-44.

103. Mortada WI, Hassanien MM, El-Asmy AA (2013) Speciation of platinum in blood plasma and urine by micelle-mediated extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 27 (4):267-272.

104. Malyutina TM, Alekseeva TY, D'yachkova AV, Kudryavtseva GS, Berliner LD, Karpov YA (2010) Determination of platinum and palladium in dead catalysts using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after sample digestion by high-temperature fusion. Inorganic Materials 46 (14):1479-1482.

105. Shinotsuka K, Suzuki K (2007) Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium in rock samples using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after cation exchange separation followed by solvent extraction. Analytica Chimica Acta 603 (2):129-139.

106. Wu C-L, Cheng H-Y, Liu J-H, Xu Z-G, Yin X-F (2013) Determination of Platinum in Human Plasma by Microchip-based Nanoflow Injection and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Chinese Journal of Analytical Chemistry 41 (3):349-353.

107. Robertson MEA, Feather CE (2004) Determination of gold, platinum and uranium in South African ores by high-energy XRF spectrometry. X-Ray Spectrometry 33 (3):164-173.

108. Stojić DL, Pavlović MS, Vasić VM, Kukoč AH, Adžić PR (1988) Evaluation of x-ray fluorescence spectrometry for the determination of platinum in catalysts and comparison with other spectrometric techniques. Analytica Chimica Acta 209:185-192.

109. Marguí E, Kregsamer P, Hidalgo M, Tapias J, Queralt I, Streli C (2010) Analytical approaches for Hg determination in wastewater samples by means of total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Talanta 82 (2):821-827.

110. Marguí E, Floor GH, Hidalgo M, Kregsamer P, Román-Ross G, Streli C, Queralt I (2010) Analytical Possibilities of Total Reflection X-ray Spectrometry (TXRF) for Trace Selenium Determination in Soils. Analytical Chemistry 82 (18):7744-7751.

111. Marguí E, Queralt I, Hidalgo M (2013) Determination of platinum group metal catalyst residues in active pharmaceutical ingredients by means of total reflection X-ray spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 86:50-54.

112. Zereini F, Skerstupp B, Alt F, Helmers E, Urban H (1997) Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. Science of the Total Environment 206 (2-3):137-146.

113. Takeda M, Minowa H, Ebihara M (2007) Determination of trace siderophile elements in rock and meteorite samples by radiochemical neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 272 (2):363-369.

114. Palesskii SV, Nikolaeva IV, Koz'menko OA, Anoshin GN (2009) Determination of platinum-group elements and rhenium in standard geological samples by isotope dilution with mass-spectrometric ending. Journal of Analytical Chemistry 64 (3):272-276.

115. Hu Q, Yang X, Huang Z, Chen J, Yang G (2005) Simultaneous determination of palladium, platinum, rhodium and gold by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography with 5-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo)thiorhodanine as pre-column derivatization regents. Journal of Chromatography A 1094 (1–2):77-82.

116. Lucena P, Laserna JJ (2001) Three-dimensional distribution analysis of platinum, palladium and rhodium in auto catalytic converters using imaging-mode laser-induced breakdown spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 56 (2):177-185.

117. Lucena P, Vadillo JM, Laserna JJ (2001) Compositional Mapping of Poisoning Elements in Automobile Three-Way Catalytic Converters by Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry. Applied Spectroscopy 55 (3):267-272.

118. Lucena P, Vadillo JM, Laserna JJ (2002) Spatial distribution of catalytically active elements and deactivants in diesel-engine automobile converters by laser-induced plasma spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 17 (5):548-551.

119. Asimellis G, Michos N, Fasaki I, Kompitsas M (2008) Platinum group metals bulk analysis in automobile catalyst recycling material by laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 63 (11):1338-1343.

120. Milán M, Laserna JJ (2001) Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 56 (3):275-288.

121. Darwiche S, Benrabbah R, Benmansour M, Morvan D (2012) Impurity detection in solid and molten silicon by laser induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 74–75:115-118.

122. Éric T, Christine T (2010) Pétrole. Techniques de l'ingénieur Combustibles fossiles base documentaire : TIB215DUO (ref. article : be8520).

123. Bertrand J.C. MG (1989) Devenir de la matière organique exogène. Un modèle : les hydrocarbures. Bianchi JC, Marty D, Bertrand JC, Caumette P et Gauthier MJ (Eds), Micro-organismes dans les écosystèmes océaniques, Masson (Paris), Chapitre 13:343-385.

124. Barwise AJG (1990) Role of nickel and vanadium in petroleum classification. Energy & Fuels 4 (6):647-652.

125. Lewan MD (1984) Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. Geochimica et Cosmochimica Acta 48 (11):2231-2238.

126. Premović PI, Đorđević DM, Pavlović MS (2002) Vanadium of petroleum asphaltenes and source kerogens (La Luna Formation, Venezuela): isotopic study and origin. Fuel 81 (15):2009-2016.

127. Lo Mónaco S, López L, Rojas H, Garcia D, Premovic P, Briceño H (2002) Distribution of major and trace elements in La Luna Formation, Southwestern Venezuelan Basin. Organic Geochemistry 33 (12):1593-1608.

128. Kim T, Ryu J, Kim M-J, Kim H-J, Shul Y-G, Jeon Y, Park J-I (2014) Characterization and analysis of vanadium and nickel species in atmospheric residues. Fuel 117, Part A:783-791.

129. Wauquier JP (1994) Le raffinage du pétrole (Pétrole brut, produits pétroliers et schémas de fabrication). vol 1. Editions Technip.

130. EN 228:2008, Automotive Fuels, Unleaded Petrol, Requirements and Test Methods; European Standards: Brussels. (2008).

131. Directive 2009/30/WE of the European Parliament and of the Council Amending Directives 2003/17/WE and 98/70/EC Relating to the Quality of Petrol and Diesel Fuels; European Parliment: Brussels. (2009).

132. EN 590:2009+A1, Automotive Fuels, Diesel, Requirements and Test Methods; European Standards: Brussels. (2009).

133. Shi L, Tin KC, Wong NB, Li CL (1999) Hydrodesulfurization of petroleum components. Pet Sci Technol 17 (5-6):519-533.

134. Aucélio RQ, Doyle A, Pizzorno BS, Tristão MLB, Campos RC (2004) Electrothermal atomic absorption spectrometric method for the determination of vanadium in diesel and asphaltene prepared as detergentless microemulsions. Microchemical Journal 78 (1):21-26.

135. Bettinelli M, Tittarelli P (1994) Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 9 (7):805-812.

136. ASTM D5863 - Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry.

137. EN 13131 – Liquid petroleum products - Determination of nickel and vanadium content - Atomic absorption spectrometric method.

138. Duyck C, Miekeley N, Porto da Silveira CL, Szatmari P (2002) Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 57 (12):1979-1990.

139. ASTM D5708 - Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry.

140. ASTM D7691 - Standard Test Method for Multielement Analysis of Crude Oils Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).

141. Escobar MP, Smith BW, Winefordner JD (1996) Determination of metallo-organic species in lubricating oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytica Chimica Acta 320 (1):11-17.

142. De Souza RM, Saraceno AL, Duyck C, da Silveira CLP, Aucélio RQ (2007) Determination of Fe, Ni and V in asphaltene by ICP OES after extraction into aqueous solutions using sonication or vortex agitation. Microchemical Journal 87 (2):99-103.

143. Santelli RE, Oliveira EP, de Carvalho MdFB, Bezerra MA, Freire AS (2008) Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 63 (7):800-804.

144. Bings NH (2002) Direct determination of metals in lubricating oils by laser ablation coupled to inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 17 (8):759-767.

145. Ricard E, Pécheyran C, Sanabria Ortega G, Prinzhofer A, Donard OX (2011) Direct analysis of trace elements in crude oils by high-repetition-rate femtosecond laser ablation coupled to ICPMS detection. Analytical and Bioanalytical Chemistry 399 (6):2153-2165.

146. Heilmann J, Boulyga SF, Heumann KG (2009) Development of an isotope dilution laser ablation ICP-MS method for multi-element determination in crude and fuel oil samples. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 24 (4):385-390.

147. ASTM D6376 - Standard Test Method for Determination of Trace Metals in Petroleum Coke by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy.

148. ISO 14597 - Petroleum products -- Determination of vanadium and nickel content -- Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry.

149. Denoyer ER, Siegel LA (1987) Determination of sulfur, nickel and vanadium in fuel and residual oils by x-ray fluorescence spectrometry. Analytica Chimica Acta 192:361-366.

150. Ojeda N, Greaves ED, Alvarado J, Sajo-Bohus L (1993) Determination of V, Fe, Ni and S in petroleum crude oil by total-reflection X-ray fluorescence. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 48 (2):247-253.

151. ASTM D 5453-09, Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, And Engine Oil by Petroleum Products by Ultraviolet Fluorescence; ASTM: West Conshohocken, PA. (2009).

152. EN 15486:2009, Ethanol As a Blending Component for Petrol. Determination of Sulfur Content. Ultraviolet Fluorescence Method; European Standards: Brussels. (2009).

153. ASTM D 7039:2007 Standard Test Method for Sulfur in Gasoline and Diesel Fuel by Monochromatic Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry; ASTM: West Conshohocken, PA. (2007).

154. EN ISO 14596:2009, Petroleum Products. Determination of Sulfur Content. Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry; European Standards: Brussels. (2009).

155. EN 15485:2009, Ethanol As a Blending Component for Petrol. Determination of Sulfur Content. Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry; European Standards: Brussels. (2009).

156. ASTM D 2622:2010, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry; ASTM: West Conshohocken, PA. (2010).

157. ASTM D 6443-04 Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, Zinc in Used Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure); ASTM: West Conshohocken, PA. (2010).

158. EN ISO 20884:2011, Petroleum Products. Determination of Sulfur Content of Automotive Fuels. Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry; European Standards: Brussels. (2011).

159. EN 15837:2011, Ethanol as a Blending Component for Petrol. Determination of Phosphorus, Copper, and Sulfur Content. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Direct Method; European Standards: Brussels. (2011).

160. Murillo M, Chirinos J (1994) Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 9 (3):237-240.

161. Pereira JSF, Mello PA, Moraes DP, Duarte FA, Dressler VL, Knapp G, Flores ÉMM (2009) Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 64 (6):554-558.

162. Christensen LH, Agerbo A (1981) Determination of sulfur and heavy metals in crude oil and petroleum products by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry and fundamental parameter approach. Analytical Chemistry 53 (12):1788-1792.

163. Kowalewska Z, Laskowska H (2012) Comparison and Critical Evaluation of Analytical Performance of Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence and Ultraviolet Fluorescence for Sulfur Determination in Modern Automotive Fuels, Biofuels, and Biocomponents. Energy & Fuels 26 (11):6843-6853.

164. Pessayre S, Bacaud R, Geantet C, Vrinat M (1999) Deep hydrodesulfurization of diesel oils. Matrix effect in the analysis of low sulfur diesel oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. Fuel 78 (7):857-860.

165. Muller ALH, Picoloto RS, Mello PD, Ferrao MF, dos Santos MDP, Guimaraes RCL, Muller EI, Flores EMM (2012) Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 89:82-87.

166. Bousquet B, Sirven JB, Canioni L (2007) Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62 (12):1582-1589.

167. Stankova A, Gilon N, Dutruch L, Kanicky V (2010) A simple LIBS method for fast quantitative analysis of fly ashes. Fuel 89 (11):3468-3474.

168. Gondal MA, Hussain T, Yamani ZH, Baig MA (2006) Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy. Talanta 69 (5):1072-1078.

169. Gondal MA, Hussain T, Yamani ZH (2008) Optimization of the LIBS parameters for detection of trace metals in petroleum products. Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects 30 (5):441-451.

170. Gondal MA, Siddiqui MN, Nasr MM (2010) Detection of Trace Metals in Asphaltenes Using an Advanced Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Technique. Energy & Fuels 24:1099-1105.

171. Fortes FJ, Ctvrtnickova T, Mateo MP, Cabalin LM, Nicolas G, Laserna JJ (2010) Spectrochemical study for the in situ detection of oil spill residues using laser-induced breakdown spectroscopy. Analytica Chimica Acta 683 (1):52-57.

172. Tarazona JL, Guerrero J, Cabanzo R, Mejia-Ospino E (2012) Construction of a predictive model for concentration of nickel and vanadium in vacuum residues of crude oils using artificial neural networks and LIBS. Applied Optics 51 (7):B108-B114.

173. Gaft M, Nagli L, Fasaki I, Kompitsas M, Wilsch G (2009) Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line sulfur analyses of minerals in ambient conditions. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 64 (10):1098-1104.

174. Nasr MM, Gondal MA, Seddigi ZS (2011) Detection of hazardous pollutants in chrome-tanned leather using locally developed laser-induced breakdown spectrometer. Environmental Monitoring and Assessment 175 (1-4):387-395.

175. Weritz F, Ryahi S, Schaurich D, Taffe A, Wilsch G (2005) Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 60 (7-8):1121-1131.

176. Weritz F, Schaurich D, Taffe A, Wilsch G (2006) Effect of heterogeneity on the quantitative determination of trace elements in concrete. Analytical and Bioanalytical Chemistry 385 (2):248-255.

177. Weritz F, Schaurich D, Wisch G (2007) Detector comparison for sulfur and chlorine detection with laser induced breakdown spectroscopy in the near-infrared-region. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62 (12):1504-1511.

178. Weritz F, Taffe A, Dieter S, Wilsch G (2009) Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy. Construction and Building Materials 23 (1):275-283.

179. Salle B, Lacour JL, Vors E, Fichet P, Maurice S, Cremers DA, Wiens RC (2004) Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 59 (9):1413-1422.

180. NIST Atomic Spectra Database (2012) Version 5 National Institute of Standards and Technology. http://www.nist.gov/.

181. Kaski S, Hakkanen H, Korppi-Tommola J (2003) Laser-induced plasma spectroscopy to as low as 130 nm when a gas-purged spectrograph and ICCD detection are used. Applied Optics 42 (30):6036-6039.

182. McLaren JW, Mermet JM (1984) Influence of the dispersive system in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 39 (9–11):1307-1322.

183. Asimellis G, Giannoudakos A, Kompitsas M (2006) New near-infrared LIBS detection technique for sulfur. Analytical and Bioanalytical Chemistry 385 (2):333-337.

184. Radziemski LJ, Cremers DA, Bostian M, Chinni RC, Navarro-Northrup C (2007) Laser-induced breakdown spectra in the infrared region from 750 to 2000 mn using a cooled InGaAs diode array detector. Applied Spectroscopy 61 (11):1141-1146.

185. Gagnon D, Lessard S, Verhaegen M, Mutchmore P, Bouchard P, Doucet FR, Sabsabi M (2012) Multiband sensor using thick holographic gratings for sulfur detection by laser-induced breakdown spectroscopy. Applied Optics 51 (7):B7-B12.

186. IVEA. www.ivea-solution.com.

187. Detalle V (1999) Analyse de l'homogeneite du combustible nucleaire mox par spectrometrie d'emission optique sur plasma induit par laser (sepil).

188. Andor http://www.andor.com/learning-academy/echelle-spectrographs-a-flexible-tool-for-spectroscopy-raman-and-libs-spectroscopy.

189. Diaz-Rosado J-C (2013) Etude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides. Thèse Université PARIS-SUD 2013, réalisée en co-tutelle avec le CEA Saclay.

190. Cabalín LM, Laserna JJ (1998) Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 53 (5):723-730.

191. Mermet JM (1991) Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics. Analytica Chimica Acta 250:85-94.

192. Tognoni E, Hidalgo M, Canals A, Cristoforetti G, Legnaioli S, Salvetti A, Palleschi V (2007) Combination of the ionic-to-atomic line intensity ratios from two test elements for the diagnostic of plasma temperature and electron number density in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 62 (5):435-443.

193. Andre N, Mauchien P, Semerok A (1996) Process for elementary analysis by optical emission spectrometry on plasma produced by a laser in the presence of argon. Google Patents.

Annexes

Annexe 1 : Article des saumures

SCIENCES ANALYTIQUES

Florian TRICHARD*, Flory-Anne BARREDA*, Sophie BARBIER* et Nicole GILON*

Apports de la Spectrométrie sur plasma produit par laser pour l'analyse de liquides complexes

RÉSUMÉ

Si la spectrométrie sur plasma produit par laser est connue et développée c'est principalement pour l'analyse de solides, son application pour l'analyse de liquides est plus rare et se fait en réponse à des besoins bien particuliers. Sa rapidité et sa versatilité en font un système adapté à l'analyse en ligne. Dans ce cas, les matrices analysées sont complexes, les liquides souvent visqueux et non analysables par d'autres spectroscopies. L'exemple de saumures est présenté et une comparaison de l'effet de Na, élément facilement ionisable, sur le signal obtenu en LIBS et en ICP montre un effet plus marqué en spectrométrie LIBS. La compensation de cet effet peut se faire en partie par étalonnage interne.

MOTS-CLÉS

LIBS, effet de matrice, sodium, saumures

Laser induced breakdown spectroscopy for complex liquid sample analysis

SUMMARY

Laser induced breakdown spectroscopy is nowadays a well-known method for direct solid analysis, its application to liquids remains of great interest in some case. Fast analysis makes LIBS a suitable method for on line analysis and process control. In this case, the liquid matrices is complex and its effect on the analytical results has to be investigated. An example of elemental determination in sodium salts at high concentration was investigated and is presented in this paper. The internal standardization procedure, classical in atomic spectroscopy, gave good results to compensate for the matrix effect observed.

KEYWORDS

LIBS, matrix effect, sodium salts

Saumures

I - Introduction

La spectrométrie induite par laser est actuellement une technique bien développée pour l'analyse élémentaire de solides avec de nombreuses applications dans le domaine des sols (1,2), des métaux (3), de substances minérales (4, 5) ou biologiques (6)… Son vif intérêt est essentiellement dû à sa grande rapidité d'analyse ainsi qu'aux possibilités d'analyse localisée (5). Son application à l'analyse de liquide est plus récente (7,8).

En raison du grand nombre de spectroscopies actuellement disponibles, on peut se demander quel intérêt peut avoir une analyse effectuée grâce à un plasma produit par laser. On peut citer deux grands avantages de la LIBS par rapport aux spectroscopies classiques (AAS et ICP) tout d'abord sa rapidité de mesure qui repose sur la fréquence rapide du tir laser et son adaptation à tous les états de la matière (gaz, liquide, solide). On peut ainsi former un plasma sur des liquides volatils aussi bien que visqueux sans risque d'endommager l'instrument. Cependant la qualité de réponse peut varier fortement par modification de la matrice analysée (viscosité, teneur …) .

L'analyse de liquide par LIBS se fait soit en surface du liquide par utilisation d'un jet (8-10), tir sur une surface de liquide immobile (9,11) ou sur un liquide en écoulement (12). La figure 1 résume le montage classiquement employé. Des études en double impulsion sont également rapportées dans la littérature pour analyser le cœur du liquide (13). La première impulsion conduit à la formation d'une bulle de cavitation, la deuxième impulsion laser sert à exciter les espèces dans cette bulle formée au cœur du liquide. Au laboratoire une comparaison de trois modes utilisant une surface a été réalisée pour l'analyse d'un liquide visqueux, l'huile de silicone. Les résultats montrent le faible attrait de la mesure sur une surface immobile en comparaison des deux autres modes (écoulement et jet) donnant des résultats similaires (12).

L'analyse de liquides par spectrométrie LIBS permet aussi, contrairement à la spectrométrie ICP, de sélectionner le gaz dans lequel se produit le plasma. Si l'ICP est plus couramment réalisée dans un plasma d'argon, la LIBS sur liquides ou même sur solides se fait actuellement sous atmosphère contrôlée d'argon, d'azote ou encore d'hélium (12). Sur le dispositif de gainage du jet (*figure 1*), le rôle du gaz est autant de limiter la projection de matière dans la direction du faisceau laser que de maintenir une atmosphère contrôlée par sélection de la nature du gaz. La figure 2 montre les spectres réalisés sous Argon, azote, hélium ou air avec des débits optimisés pour chacun des gaz et autour de 10 L/min.

*Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, CNRS, Université de Lyon – E-mail : nicole.gilon@univ-lyon1.fr

Ainsi, c'est dans son adaptabilité au terrain et dans la mesure *in-situ* que réside l'attrait de la LIBS sur liquides. Dans ces conditions, le liquide analysé est non-préparé et on peut se demander quelle sera l'incidence de la nature et de la concentration de la matrice sur la qualité du résultat analytique. Dans ce cadre, en vue d'une comparaison avec un système de laboratoire tel que l'ICP-OES, nous avons étudié les performances de l'analyse LIBS en solution aqueuse contenant des concentrations élevées en NaCl pris comme matrice modèle. Les performances sont évaluées en termes de limites de détection et effets de matrice.

II - Calcul des limites de détection

A partir du spectre LIBS, la limite de détection (LDD) se calcule suivant l'expression : $LDD = 3\sigma/b_1$
où σ représente le bruit calculé sur le fond adjacent à la raie d'analyse et b_1 la pente de la droite d'étalonnage, soit le signal divisé par une concentration. On peut également, comme en ICP estimer une limite de quantification à partir d'une droite d'étalonnage ou d'un profil d'exactitude (14), les valeurs obtenues sont généralement plus défavorable, mais le calcul permet alors de vérifier la linéarité de l'étalonnage ainsi que la bonne répétabilité des mesures.
La figure 3 présente un calcul de LDD réalisé dans les conditions optimisées pour les éléments suivants : Cr, Mn, Ni, Ba, Al, Sr, Mo, Co et Fe. Les limites sont de quelques mg/L jusqu'à la centaine de mg/L suivant l'élément. Comme dans la plupart des spectrométries d'émission atomiques avec détection optique, les éléments comme le baryum, l'aluminium ou le strontium sont très sensibles et détectés à des concentrations basses (< 10 mg/L). D'autres éléments, comme le fer ou le cobalt, donnent des LDD de l'ordre de la centaine de mg/L. Par comparaison, les LDD obtenues en ICP-OES sont en moyenne 100 fois plus basses. Ainsi, la spectrométrie LIBS ne permet pas l'analyse de traces. Son domaine d'intérêt réside donc dans la détermination rapide de concentrations de l'ordre de la centaine de mg/L, voire du % et cela sans qu'aucune dilution de l'échantillon ne soit nécessaire, ce qui permet à la LIBS de conserver sa caractéristique de rapidité. Ses utilisations englobent ainsi l'analyse en ligne, le

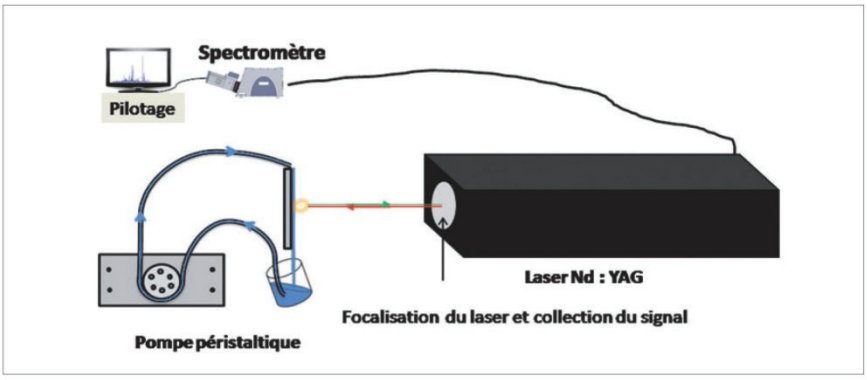

Figure 1
Montage d'analyse LIBS sur liquide en jet (gainage du liquide par un gaz) ou en écoulement.

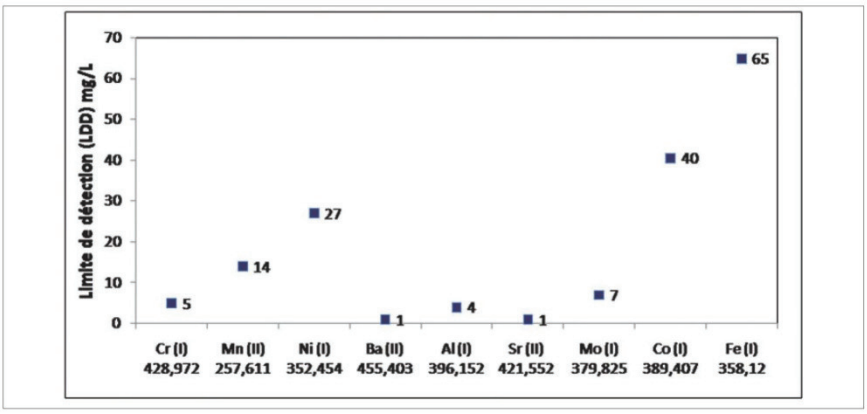

Figure 2
Spectre d'une solution de chrome à 500 mg/L. LIBS Mobilibs II (Ivea-solution) : Laser Nd :YAG à 266 nm, énergie de 8 mJ, gainage par un gaz à fort débit : 10L/min, débit de solution 140 mL/min.

contrôle des procédés et les analyses sur le terrain. En effet, le contrôle en ligne de certains procédés industriels implique des mesures en milieu aqueux ou au contraire en milieu organique. La LIBS s'accommode parfaitement de cette variété de milieux et est utilisable aussi bien sur des huiles de silicone que sur des saumures.

NOTE 1
ICP-OES : Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

FAAS : Flame Atomic Absorbtion Spectroscopy

III - Effets de matrice

On peut ainsi travailler sur des saumures ou des liquides bruts impossibles à analyser en ICP-OES, ICP-MS ou encore FAAS sans une dilution préalable. Dans ces conditions, la matrice peut être présente en forte teneur. Il est donc indispensable d'évaluer l'ampleur de l'effet lié à sa présence. En effet, dans le cas d'un dosage par étalonnage externe classique, si la sensibilité (rapport signal sur concentration) n'est pas la même dans les étalons et dans les échantillons, la justesse de l'analyse sera mauvaise. Un effet de matrice se traduit par une variation de l'intensité du signal de l'analyte en présence d'un élément à forte concentration, sous forme de sel d'acide ou de solvant organique.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux effets liés à la présence de sel, le chlorure de sodium étant pris comme exemple. Celui-ci apporte du sodium, un élément facilement ionisable qui peut modifier les équilibres d'ionisation et d'excitation dans une source d'atomisation et d'ionisation, comme celle du plasma produit par laser. Ce phénomène est également observable en spectrométrie ICP-OES (15) ou en émission de flamme.

Pour une même concentration en élément, on fait varier la concentration en sel. De fortes variations sont étudiées : 10, 100 et 300 g/L en NaCl, soit 4, 40 et 120g/L en Na. Pour réaliser ces analyses, plusieurs solutions sont utilisées, l'une contenant Mn, Cr et Ni à 500 mg/L, et l'autre contenant Sr, Ba, Al à 500 mg/L. Les éléments Mo, Co et Fe ont été étudiés individuellement afin d'éviter les interférences spectrales. La comparaison des signaux par rapport à la référence mesurée dans l'eau est ensuite réalisée (*figure 4 a et b*), l'effet de l'interférent est calculé grâce à la valeur absolue du rapport suivant :

Effet = 100 x [1-(Intensité Élément dans la matrice / Intensité Élément dans l'eau)]

Suivant la raie, l'effet peut être dépressif ou exaltant. On observe également que la variation de signal est plus importante lorsque la concentration du sel augmente. Pour les raies atomiques, cet effet exaltant est très marqué et on peut multiplier le signal d'un élément par 2 en présence de Na à 120 g/L, par rapport au signal dans l'eau. Pour les raies ioniques, l'effet est faible avec une augmentation ou une diminution du signal de 50 % par rapport à ce qui est observé dans l'eau. Il sera donc difficile de réaliser un seul étalonnage pour analyser des éléments dans des milieux contenant des concentrations en sel très différentes (10-300 g/L). On peut tout de même souligner qu'à 10 g/L, la réponse d'un ICP est également fortement affectée par la présence de sel. On remarque également un effet plus important sur les raies atomiques par rapport aux raies ioniques, d'où l'intérêt en ICP de privilégier les raies ioniques lorsque celles-ci sont sensibles. Sur notre système les raies ioniques des éléments tests sont situées sur une région du spectre où le spectromètre offre peu de sensibilité, ce qui rend l'utilisation de ces raies difficiles en cas d'analyses à faible concentration (<100 mg/L).

En LIBS sur liquides, la sélection des raies d'analyse sensibles conduit donc souvent à travailler sur les raies atomiques de l'élément et c'est donc le cas pour les saumures fortement affectées par la présence de Na. La figure 3 montre qu'en moyenne un effet de 150 % est obtenu pour une concentration en

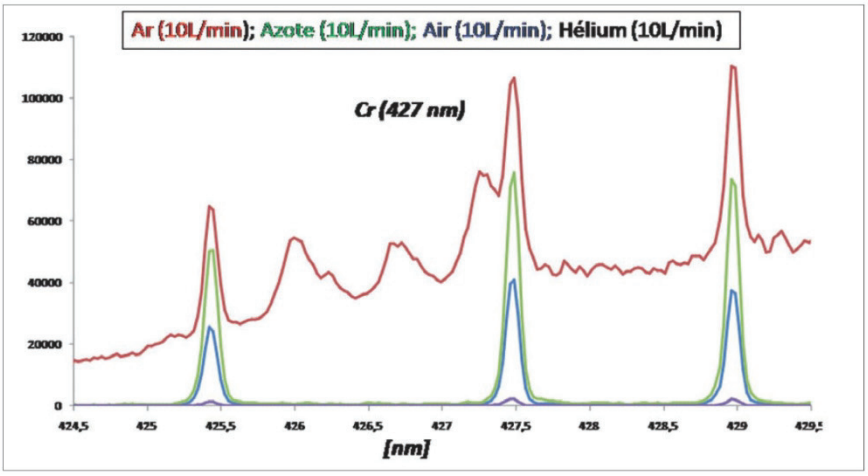

Figure 3
Limites de détections calculées en jet, LIBS :Mobilibs II (Ivea-solution), Laser Nd :YAG à 266 nm, énergie de 8 mJ, gainage : air 10 L/min, débit de solution 140 mL/min.

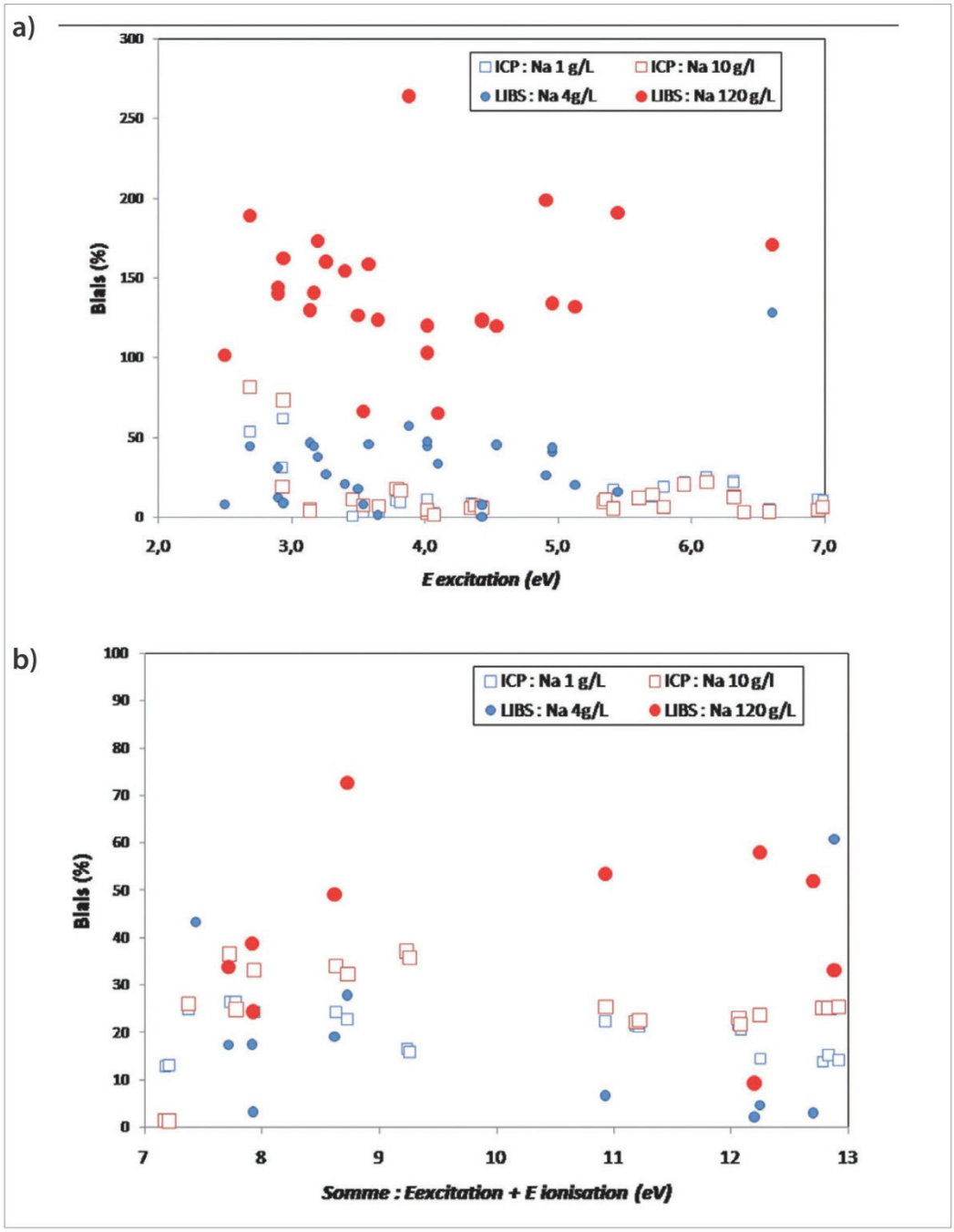

Figure 4
Effet de Na sur le signal des éléments (a) raies atomiques (b) raies ioniques, conditions de mesures identiques à la figure 3.

Sciences analytiques

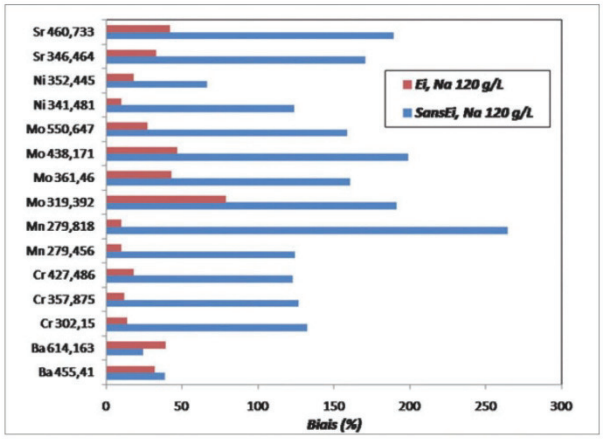

Figure 5
Apport d'un étalon interne sur le biais (écart par rapport à la valeur vraie) en présence de sodium à 120g/L.

sodium de 4 g/L. Elle montre également que cet effet est relativement homogène suivant l'élément et l'énergie d'excitation de la raie. En sélectionnant un élément comme étalon interne, on peut donc en partie compenser l'effet de matrice. La figure 5 présente le biais observé en fonction de la teneur en Na ajouté. Sans étalon interne le biais est supérieur à 40 % en moyenne, alors qu'avec un étalon interne, on se situe plutôt autour des 20 %. Ainsi grâce à un étalonnage réalisé dans l'eau et en utilisant un étalon interne, il est possible de réaliser un contrôle rapide de concentrations en éléments dans les matrices à saumures ou contenant plusieurs éléments facilement ionisables (Na, Ca, K ...). Dans le cas extrême d'un étalon dans l'eau et d'un échantillon salin, le résultat analytique reste semi-quantitatif. Un dosage juste requiert un appariement de matrice, ou un dosage par ajouts dosés, comme dans le cas des mesures en ICP.

IV - Conclusion

La spectrométrie LIBS pour l'analyse de liquides donne des limites de détections bien plus élevées que l'ICP-OES et c'est donc bien hors du laboratoire que réside son intérêt. Le contrôle en ligne de solutions « chargées » est un domaine cible. À ce titre, la prise en compte et la compensation des effets de matrice sont des verrous à lever afin de rendre la mesure plus quantitative.
Au-delà des méthodes classiques d'étalonnage interne ou de sélection appropriée des raies d'analyse – sensibles, mais peu affectées par l'effet de matrice – qui ont été étudiées ici, les pistes d'amélioration sont nombreuses : méthodes chimiométriques, mesures *in-situ* des caractéristiques du plasma (densité électronique et températures, par exemple) afin de mettre en œuvre un étalonnage absolu (CF-LIBS (16)).

BIBLIOGRAPHIE

(1) BOUSQUET B., SIRVEN J.-B., CANIONI L., Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples, *Spectrochimica Acta partB*, 2007, 62, 12, 1582-1589

(2) SIRVEN J.-B., BOUSQUET B., CANIONI L., SARGER L., La spectroscopie sur plasma induit par laser : une technique en devenir pour l'analyse des sols pollués, *Spectra Analyse*, 2005, 246, 29-32.

(3) STURM V., VRENEGOR J., NOLL R., HEMMERLIN M., Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn and Mo, *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, 2004, 19, 451-456.

(4) BRUDER R., L'HERMITE D., SEMEROK A., SALMON L., DETALLE V., Near-crater discoloration of white lead in wall paintings during laser induced breakdown spectroscopy analysis, *Spectrochimica Acta part B*, 2007, 62, 1590-1596.

(5) STANKOVA A., GILON N., DUTRUCH L., KANICKY V., A simple LIBS method for fast quantitative analysis of fly ashes, *FUEL*, 2010, 89, 3468-3474.

(6) SINGH V., KUMAR R., AWADHESH K., Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review, *Lasers in medical sciences*, 2011, 26, 673-687 .

(7) FICHET P., TOUSSAINT A., WAGNER J.-F., Laser-induced breakdown spectroscopy: A tool for analysis of different types of liquids, *Applied Physics A*, 1999, 69, S591-S592.

(8) FICHET P., TABARANT M., SALLE B., GAUTIER C., Comparisons between LIBS and ICP/OES *Analytical and Bioanalytical chemistry*, 2006, 385, 338-344.

(9) FICHET P., MAUCHIEN P., WAGNER J.-F., MOULIN C., Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 2001, 429, 269-278.

(10) FENG, YANG J.J., FAN J.-M., YAO G.X., JI X.H., ZHANG X.Y., ZHENG X.F., CUI Z.F., Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy of a liquid jet, *Applied Optics*, 2010, 49, C70-C74.

(11) YAROSHCHYK P., MORRISON R.J.S., BODY D., CHADWICK B.L., Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: A comparison between liquid jets and static liquids. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60, 986-992.

(12) BARREDA F., TRICHARD F., BARBIER S., GILON N., SAINT-JALMES L., Fast quantitative determination of platinum in liquid samples by laser-induced breakdown spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 403, 2601-2610.

(13) RIFAI K., LAVILLE S., VIDAL F., SABSABI M., CHAKER M.,Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of analytical Atomic Spectroscopy*, 2012, 27, 276-283.

(14) MERMET J.-M., Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures, *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, 65, 509-523.

(15) STEPAN M., MUSIL P., POUSSEL E., MERMET J.-M., Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56, 443-453.

(16) HAHN D.W., OMENETTO N., 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 , 347-419 .

Annexe 2 : Article du platine dans les huiles silicones

Anal Bioanal Chem (2012) 403:2601–2610
DOI 10.1007/s00216-012-6019-2

ORIGINAL PAPER

Fast quantitative determination of platinum in liquid samples by laser-induced breakdown spectroscopy

Flory-Anne Barreda · Florian Trichard · Sophie Barbier · Nicole Gilon · Laurent Saint-Jalmes

Received: 7 February 2012 / Revised: 30 March 2012 / Accepted: 3 April 2012 / Published online: 1 May 2012
© Springer-Verlag 2012

Abstract The potential of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the rapid determination of platinum in liquid silicone oils has been evaluated in the framework of on-line process control. A comparison of LIBS sensitivity between three setups designed for liquid analysis (static, liquid jet and flowing liquid) was performed using a 266 nm Nd/YAG laser irradiation. Best results were obtained using the flowing liquid setup and a similar limit of detection was obtained using the liquid jet. The effect of different buffer gases (Ar, He, N_2, etc.) on the signal sensitivity was studied in liquid jet analysis and best values were obtained with a nitrogen sheath gas. Detection limits were in the 100 mg/kg range for both setups. Quantitative determination of platinum in real liquid samples was also investigated using both liquid jet and flowing liquid setups. Calibration curves were plotted for Pt with the liquid jet and the flowing liquid setups under optimised temporal acquisition parameters (delay time and gate width). A normalisation using a silicon line was applied and recovery ranged from 3 to 15 % for Pt in catalyst samples with both setups showing that LIBS is a sensitive and accurate method for on-line applications.

Part of this work was presented at the 2012 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry in Tucson, Arizona.

F.-A. Barreda · F. Trichard · S. Barbier · N. Gilon (✉)
Université de Lyon, Institut des Sciences Analytiques,
UMR 5280, CNRS,
Université Claude Bernard Lyon 1,
69622 Villeurbanne, France
e-mail: gilon@univ-lyon1.fr

F.-A. Barreda
e-mail: flory-anne.barreda@univ-lyon1.fr

L. Saint-Jalmes
Bluestar Silicones,
55 Avenue des Frères Perret,
69190 Saint-Fons, France

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy · Platinum · Silicone · Liquid analysis · On-line process control · Laser ablation

Introduction

The ability of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to provide rapid elemental composition of materials in solid, liquid and gases has been widely demonstrated in the past few years [1]. LIBS induces the vaporisation of a small portion of the sample with the use of a high energy pulsed laser (irradiance, >1 GW/cm^2), resulting in the formation of a microplasma, representative of the sample elemental composition. A spectrometer and a detection system allow then to determine the emitting wavelengths, characteristic of the species present in the sample. Fast quantitative multielemental analyses are of interest for various applications, which require the use of a large spectral band spectrometer with high resolution. Although the conventional Czerny–Turner spectrometers provide high spectral resolution ($\lambda/\Delta\lambda$>10,000), only a restricted portion of the spectrum is available and a longer analysis is necessary to carry out sequential measurements for multielemental analysis. Therefore, Echelle spectrometers combined with an intensified CCD are an interesting tool for investigation as it offers broad band detection with good sensitivity and spectral resolution [2].

The advantages of LIBS such as reduced sample preparation, rapidity, simplicity, relatively low cost analysis and its applicability on various sample types make this technique very appropriate for analysis of hostile matrices such as organic samples (fuel), highly charged seawaters (i.e. for Na concentration above 10 g/L), concentrated acid solutions, molten materials, etc. Despite its lower sensitivity (in the low milligrammes per kilogramme range) compared with

traditional analytical techniques, LIBS is still a technique of particular interest in the case of complex matrices. Indeed, these kinds of samples are generally not well tolerated by the widely adopted spectroscopic (ICP and AAS) or chromatographic techniques (IC, HPLC, etc.). A sample preparation is often required before analysis, which can be long or degrade the performances of the technique (dilution, etc.).

The possibility to implant LIBS on industrial processes has been already investigated with the aim of performing on-line monitoring as a routine operation and predicting maintenance requirements. Noll et al. have presented the first routine industrial applications of LIBS for direct analysis of liquid steel [3, 4]. LIBS was also implanted on a process optimisation and control system developed for the analysis of liquid high-alloy steel under pressure [5]. Samek et al. performed remote analysis of toxic pollutants in water using LIBS for in situ applications to harsh or difficult-to-reach environments [6]. Fichet et al. have demonstrated the potential of LIBS for on-line quantitative measurements on water and conostan® oil in the framework of nuclear applications [7]. Yun et al. have successfully applied LIBS for in-situ multielemental analyses of highly radioactive glass melts at 1,200 °C showing its potential application in a vitrification process [8, 9].

Yaroshchyk et al. have determined the content of wear metals present in used engine oils using two different LIBS arrangements: liquid jet and static liquid [10]. The results showed that the use of a jet allowed to reduce splashing effects and to improve detection limits. Saint-Onge et al. also compared static and flowing analysis and noticed that the highest precision was achieved with the latter, but finally the static arrangement was selected as a best compromise between ease of implementation and precision [11]. They were interested by the detection of Na in liquid solutions containing 0.35 % of Na which is an element easily detected by LIBS so that sensitivity was not the major concern.

Platinum belongs to the platinum group metals, extensively used for catalytic processes in catalytic converters for automotive industry [12]. This element is widely used as catalyst in various chemical production lines such as electrotechnology, textile industries, jewellery production and medicine [13]. To optimise and control on-line processes, it is essential to monitor as accurately and precisely as possible the catalysts concentrations. Due to the high cost of the metals employed, it is even more relevant. The role of platinum in many areas is also important, for instance, platinum compounds are successfully used in cancer therapy leading to an increase of Pt in urins [13]. Therefore, platinum is an element of interest in waste treatment plants, especially near industrial areas where Pt pollution occurs in sewage and sludges [13]. Consequently, concern about the discharge of such an element into the environment has increased. Industrial processes can require the monitoring of Pt traces to ensure, for instance, the elimination of the catalyst in their products.

Direct solid analysis of Pt has been largely studied in the literature especially for environmental [14], geological [15] or catalysts analysis [16]. LA-ICP-MS is often used but X-ray fluorescence, X-ray photoelectron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry can also be employed [17].

Pt in solution can be determined with conventional spectroscopic techniques (ICP-AES [18], ICP-MS [19], GFAAS [20]) and more rarely by neutron activation analysis [21], chromatography [22] or adsorptive voltammetry [17]. The latest is a very sensitive electroanalytical technique (detection limits in the parts per trillion range) based on the measurement of the catalytic reduction of protons by platinum-formazone complex for Pt analysis [23]. It is employed for the determination of Pt traces in waters and body fluids but this method requires tedious sample preparation [13]. Masera et al. have also achieved detection limits of few parts per trillion for Pt determination in pure water samples by electrothermal atomisation-laser-induced fluorescence [24]. Although these methods present attractive detection limits, they cannot be implanted easily on a production line for daily controls. In addition, these works have been carried out only on aqueous matrices but none of them dealt with more complex matrices such as oils. Only Sarkar et al. have performed LIBS on platinum group metals (Pd, Rh and Ru) contained in simulated high level liquid nuclear [12] but Pt was not investigated in this work.

The aim of our work was to evaluate the suitability of LIBS for performing quantitative analysis of platinum in silicone oils. For this purpose, we have studied the Pt contained in a viscous matrix (silicone oil PDMS). To our knowledge, direct determination of Pt in solution by LIBS has never been reported up to now.

Analytical criteria obtained with three experimental arrangements: static liquid, liquid jet and flowing liquid analysis were evaluated. Acquisition parameters such as delay time, gate width and the nature of the gas atmosphere were optimised. Detection limits, precision and linearity were evaluated for the best two setups. Calibration curves were also employed to estimate Pt concentration in real samples. Matrix effects were also studied between silicone standards and catalysts.

Experimental

Apparatus

A commercial LIBS system was used in this work (MobiLIBS III, IVEA [25], France). The laser source was a Q-switch Nd/YAG operating at 266 nm with a fixed repetition rate of 20 Hz and a pulse duration of 3 ns (Brio, Quantel,

France). The output laser energy could be varied up to 8 mJ with a fixed laser spot size of 50 μm. The laser beam was focused orthogonally to the liquid surface, and the plasma light was collected on the same axis by a 5-m long optical fibre. The detection system consisted of an Echelle spectrometer (Mechelle 5000, Andor Technology, UK) equipped with an intensified CCD camera (iStar ICCD, Andor Technology, UK). The spectral range was 200 to 900 nm for simultaneous detection with a spectral resolving power of 4,500. The instrument was controlled through the AnaLIBS software.

Three different setups were used for liquid analysis as shown in Fig. 1: liquid jet, static liquid and flowing liquid. A shear gas was placed directly in front of the focusing lens to protect the optics.

Liquid jet analysis

The solution was placed in a beaker and a liquid jet was generated by pumping the liquid with a peristaltic pump through a small nozzle (inner diameter, 700 μm). A 146-mL/min pump flow rate was required to produce a stable jet. The laser beam hit the liquid about 1 cm below the nozzle. For laboratory experiments, the liquid passed along a closed loop to reduce the amounts of sample used. The beaker was slightly tilted to avoid the formation of bubbles as the liquid level decreased and to reduce the volume of sample required. For the analysis, a volume of about 30 mL was necessary to fill the loop. A sheath gas (5 L/min) flowed through an outer tube to maintain the liquid jet and to reduce splashing. The nature of the sheath gas can influence the plasma emission by changing the environment of the laser/liquid interaction. Air is often used as sheath gas but nitrogen, argon and helium were tested.

In the jet configuration, the advantage is to analyse a fresh surface at each laser shot unlike with a static liquid. However, as a small nozzle is used, blockage by suspended particles may occur. In addition, the sample has to be sufficiently fluid to flow through the loop tube and this can be a problem in the case of viscous matrices such as fuels.

Static liquid

The liquid solution was contained in a beaker and the laser beam produced a microplasma on the liquid surface. The static liquid configuration is simple to use and requires a small sample volume (<10 mL) but the formation of shockwaves on the liquid surface after a laser shot can result in splashing and laser defocusing. Therefore, the repeatability of the measurements can be degraded and it is necessary to work at lower repetition rates [10], which was not possible with the MobiLIBS system.

Flowing liquid analysis

The liquid solution was pumped with a peristaltic pump (14 mL/min) and flowed into a channel. As for the jet configuration, a loop was used in order to reduce the volume required for the analysis. The plasma was produced in the centre of the channel where the liquid stream was stable.

The use of a channel instead of a nozzle for producing a moving liquid surface allowed to drastically reduce the risk of blockage. This system was found more appropriate for viscous liquids such as silicone oils. The lower flow rate used also decreased the sample volume required (20 mL).

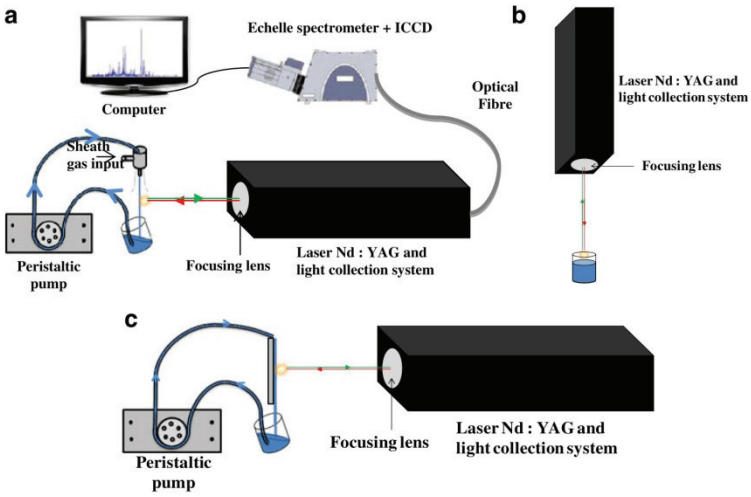

Fig. 1 Different experimental setups for liquid analysis: **a** liquid jet analysis, **b** static liquid analysis and **c** flowing liquid analysis in a channel. The optical fibre and the detection system have been drawn only once (**a**) for the sake of clarity

Samples

Samples were catalysts composed of liquid silicone oil containing platinum. For calibration curves, the standard solutions were prepared by dilution of a silicone stock solution containing 10 % of platinum with a Pt-free silicone oil.

Results and discussion

Optimisation of experimental parameters

In order to obtain a relevant LIBS analysis, the selection of the emission lines is important for reliable quantitative analysis. Platinum exhibits few sensitive lines: the spectral region of interest was between 296 and 308 nm where the Pt I emission lines 299.797, 304.264 and 306.471 nm as well as the Si I 298.765 nm from the matrix were localised (Fig. 2). The Pt lines were chosen as they were known to be the most sensitive lines in LIBS for platinum (from NIST database [26]), and the Si I 298.765 nm emission line was used as the most sensitive Si I 288.158-nm line was often concerned by self-absorption.

The influence of the laser pulse energy on the line intensity and the background emission was studied at 2, 4, 6 and 8 mJ (corresponding to laser irradiances of 34, 68, 102 and 136 GW/cm^2, respectively) for the three setups. The evolution of the signal intensity and the signal-to-noise ratio (SNR) for the three selected Pt emission lines showed that the Pt I 306.471 nm emission line gave the best signal and SNR. Only the results obtained with the flowing liquid analysis configuration are represented for the sake of clarity (Fig. 3). The best values were achieved at 8 mJ for the flowing liquid and the liquid jet setup. The benefit between 6 and 8 mJ was not significant but improved relative standard deviations (RSD) on net intensities hence a better measurement repeatability was reached at 8 mJ (0.3 against 3 % at 6 mJ). For the static liquid configuration, the best laser pulse energy was 4 mJ, as the background and the noise level increased faster than the signal emission at higher laser energies probably due to enhanced liquid splashes.

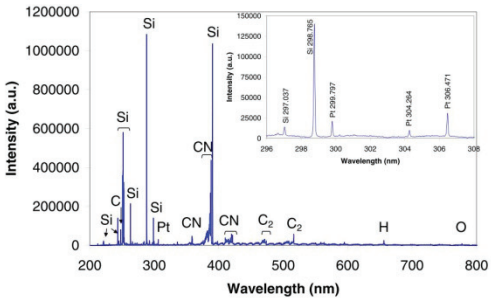

Fig. 2 Emission spectrum from 200 to 800 nm with a zoom on the area of interest for Pt and Si detection

The selection of time resolution parameters for the acquisition of LIBS signal is also essential for optimal sensitivity [27]. The signal, the background emission as well as the SNR were plotted as a function of the delay time and the gate width for the liquid jet configuration (Fig. 4a–c). A combination of a delay time of 500 ns and a gate width of 1 μs was selected as well as for the flowing liquid setup. For the static liquid analysis, the delay time was set at 700 ns and the gate width at 0.6 μs.

The number of laser shots per spectrum was also evaluated. In the liquid jet configuration (Fig. 5), the signal intensity linearly increased with the number of laser shots applied as well as the background and noise level so no significant difference was observed on the SNR with increasing laser shots. A number of 100 laser shots per spectra were selected for this configuration.

In the flowing liquid configuration, the number of laser shots applied per spectrum was more crucial compared to the liquid jet analysis because, in this case, for a high number of laser shots at a repetition rate of 20 Hz, the channel wall was sometimes also ablated. The film produced by the liquid stream has a thickness less than 1 mm when appropriate liquid flow rate was employed (14 mL/min). A number of 100 laser shots per spectrum was a good compromise between sensitivity and maximum number of laser shots without degradation of the channel wall.

In the static configuration, an improved SNR was achieved when a spectrum was obtained from the sum of single laser shot spectra compared with one spectrum obtained after a series of laser shots. Indeed, a high number of laser shots corresponding to a high repetition rate (20 Hz) can degrade the analytical signal due to laser defocusing as the liquid is pushed away from the ablation spot and due to liquid splashes. Generally, it is advised to work at low laser repetition rate (generally less than 1 Hz) when a static liquid is analysed to ensure that a quiescent liquid surface has been restored before the arrival of the next laser pulse [10]. Consequently, in our case, the use of a single laser shot was the best way to mimic a low laser frequency. Thus, one spectrum resulted from one laser shot and all the spectra were summed at the end of analysis with the software. This method, although allowing to prevent from splashing and defocusing, was time-consuming.

The working parameters selected for further investigation were summarised in Table 1 for each setup.

In order to improve counting statistics, the number of spectra summed per analysis was also evaluated. The relative standard deviation of the background (RSD_b) decreased from 15 to 9 % and thus the SNR was improved by a factor of 1.6 when the number of spectra was multiplied by 9. Therefore, for a short time of analysis, it was decided to sum

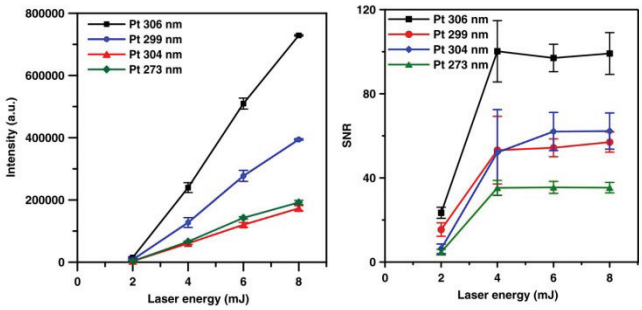

Fig. 3 Line intensity and SNR as a function of laser energy. The results were obtained in the setup of flowing liquid analysis in a channel with a delay time of 500 ns and a gate width of 1 μs. These laser energies correspond to irradiances of 34, 68, 102 and 136 GW/cm^2, respectively

25 spectra for each measurement corresponding to 2,500 laser shots and a duration less than 5 min.

Comparison of the LOD obtained with static liquid analysis, liquid jet analysis and flowing liquid analysis

With the aim of selecting the setup configuration which presents the best sensitivity for the analysis of platinum in a silicone matrix, the same catalyst solution was analysed with the three configurations and the detection limits evaluated from the classical formula: limit of detection (LOD)=3 σ/s where σ is the standard deviation of the background (so-called noise) and s is the sensitivity established from the net signal to concentration ratio. This value was estimated from at least two replicates. The net signal is calculated from the maximum line intensity corrected by the background intensity measured on the spectra. The LODs established from the Pt I 306.471 nm line were compared.

Static liquid analysis

As explained previously, in the static liquid configuration, a single laser shot per spectrum was applied and 50 spectra were summed per analysis due to time consuming process. The LOD obtained on platinum was around 700 mg/kg in the optimal acquisition conditions determined previously and a lack of repeatability and reproducibility was observed (20 % RSD on net signal) probably due to instabilities from splashing.

Liquid jet analysis

In the liquid jet configuration, a sheath gas was employed to avoid splashes and to maintain an ambient gas with the purpose of improving the LIBS signal. In a preliminary work, different gases were tested as sheath gas: air, argon, nitrogen, helium and neon. The selected gases have a high ionisation potential (12 to 24 eV) likely to improve plasma excitation capacity. Figure 6 represents the Pt spectrum in the 300 nm region using different sheath gases as well as no sheath gas. Nitrogen gave the most promising results with the highest SNR, argon and helium were also interesting whereas air and neon gave the lowest SNR (42 and 46 respectively against 83 for N_2). Consequently, it was decided to investigate more in details the ability of N_2, Ar and He for improving the limits of detection. Argon is well known for increasing the LIBS sensitivity [28] due to its ionisation potential, low enough to produce an argon plasma and higher than those of the elements of interest to increase their excitation. In this purpose, helium is also used for specific elements such as halogens for instance [29]. In liquid analysis, several authors [30, 31] selected nitrogen as sheath gas.

As the physical properties of the ambient gas (thermal conductivity and density) will influence the plasma expansion after the laser pulse, it was necessary to determine the optimal time-resolved parameters for each gas. Therefore, a complete optimisation on a large time scale was performed for N_2, Ar and He: the delay time and the gate width were varied from 100 to 1,500 ns and 0.5 to 50 μs, respectively. Figure 7 illustrates the influence of the three gases on the net intensity and the SNR determined for the Pt I 306.471 nm line. For short delay times, the line intensity was maximal and then decreased as the plasma cooled down. A slight increase of the signal with the gate width was also visible for all gases. The background emission decreased rapidly until 300 ns and remained nearly unchanged as the gate width increased for all gases. On the opposite, the SNR showed a different behaviour depending on the ambient gas. Nitrogen presented an optimal SNR at the same acquisition conditions as in ambient air (delay time=500 ns; gate width=1 μs). The best SNR in helium was achieved for a shorter delay time (400 ns) and a longer gate width (50 μs). The optimal delay time for argon was also 500 ns, and the gate width seemed to have little effect on the SNR. Table 2 summarised the best SNR and hence the LODs obtained for each gas. Surprisingly, helium and argon gave close SNR that can be explained by the background signal increase observed under Ar atmosphere in our experiments. As mentioned by Fichet et al., this phenomenon is not fully understood and so the authors favoured the use of nitrogen as sheath gas instead of argon [31]. We also achieved

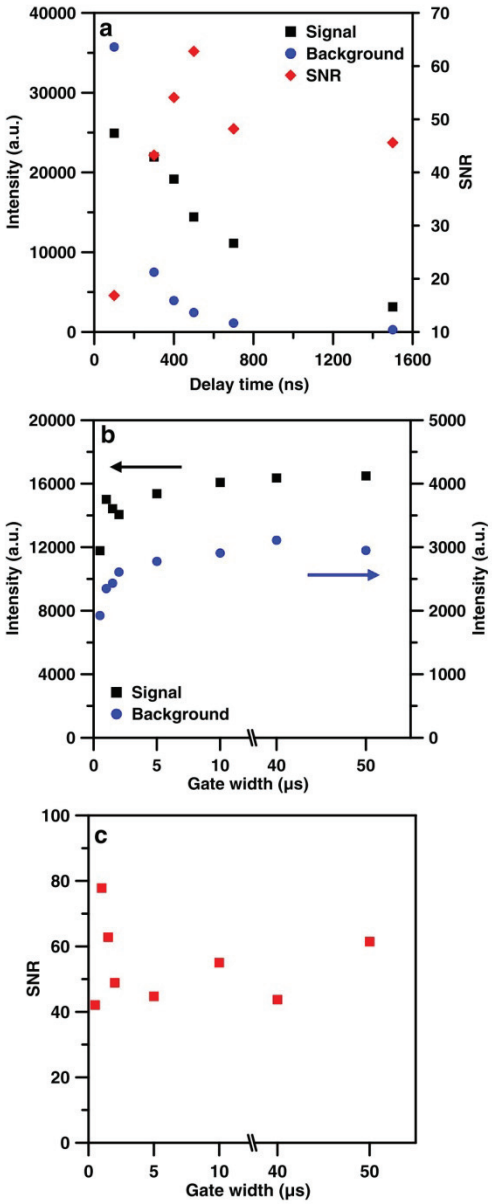

Fig. 4 **a** Line intensity, background emission and SNR for Pt I 306.471 nm as a function of delay time. The results were obtained in the liquid jet setup with laser energy of 8 mJ and a gate width of 1.5 μs; **b** line intensity, background emission and **c** SNR for Pt I 306.471 nm as a function of gate width. The results were obtained in the liquid jet setup with laser energy of 8 mJ and a delay time of 500 ns

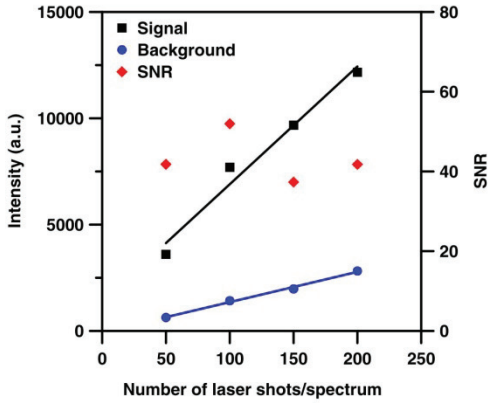

Fig. 5 Line intensity, background emission and SNR for Pt I 306.471 nm as a function of the number of laser shots for one spectrum in the liquid jet setup

the best sensitivity with nitrogen as ambient gas. In this configuration, the LOD for Pt was 115 mg/kg which represents approximately a 6-fold enhancement compared to the static liquid analysis.

Flowing liquid analysis

In this third setup, no ambient gas was tested as the configuration employed did not allow it. The influence of the liquid flow rate was studied and, once the film was formed (6–14 mL/min) and stable, the flow rate had no effect on the film thickness and hence on the LIBS signal. For low flow rates (<5 mL/min), the film was very thin but, as the flow rate increased to produce an appropriate liquid film, its thickness reached a constant value. This can be explained by the effect of gravity which cannot be neglected as the liquid flowed vertically. Therefore, no significant difference was observed on the LIBS signal as the liquid flow rate was varied and the latter was set at 14 mL/min. In these conditions, the LOD for Pt was determined from the SNR at 90 mg/kg.

The difference between the results obtained with liquid jet and flowing liquid was not significant and thus both setups were selected for further investigation.

Calibration curves and matrix effects

The optimised parameters, namely laser pulse energy, delay time, gate width, total number of laser shots per acquisition and the setup arrangement were fixed as mentioned previously for all data acquisition during calibration. Six standard solutions ranging from 50 to 2,000 mg/kg in Pt were prepared for the flowing liquid analysis and from 125 to

Table 1 LIBS detection parameters selected after optimisation for the three setups

LIBS parameters	Optimisation range	Static liquid	Flowing liquid	Liquid jet
Laser energy	2–8 mJ	4 mJ	8 mJ	8 mJ
Delay time	50–1,500 ns	700 ns	500 ns	500 ns
Gate width	0.5–50 µs	0.6 µs	1 µs	1 µs
Number of laser shots	1–200	1	100	100

4,000 mg/kg for the liquid jet analysis. Each point of the calibration curve resulted from the average of five different measurements acquired under the same conditions. The line integrated intensity (using three pixels) was systematically used and the emission signal was corrected by the background evaluated by the software at the line of interest.

The use of an internal standard for normalisation process is often employed in spectroscopy based on laser ablation to compensate for variations in ablation process, sampling and detection. In our case, we selected the Si atomic line 298.765 nm from the silicone matrix due to its vicinity with the Pt line of interest. Both are atomic lines and will be influenced similarly by signal fluctuations. As Si is the major component of the silicone media, it was verified that this line was not self absorbed. This was not a resonance line and the evolution of the line intensity with the Si content was similar to the behaviour of less sensitive Si lines indicating the absence of self absorption.

A calibration curve was plotted for each of the most promising setups, flowing liquid and liquid jet. The comparison aimed to evaluate if there could be a significant difference on matrix effect and therefore a significant trueness difference.

Using the prediction bands estimated from regression parameters, one can calculate the LOD_{band} with the following formula:

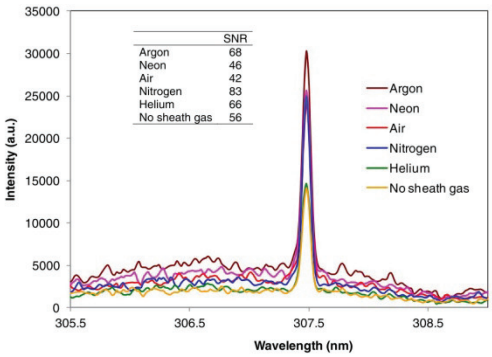

Fig. 6 Spectrum of the Pt line obtained with the liquid jet configuration with different gases as sheath gas and with no sheath gas

$$LOD_{band} = \frac{t}{b_1}\left[s_{b_0} + s_{y/x}\left(\frac{x_m^2}{\sum (x_i - x_m)^2} + \frac{1}{p} + \frac{1}{n}\right)^{1/2}\right]$$

where t is Student's coefficient, b_1 is the slope of the calibration graph (designed as sensitivity), s_{b0} is the standard deviation of the intercept, $s_{y/x}$ is the standard deviation of the y intensity values with respect to the straight line (also called the residual standard deviation), x_m is the mean value of the concentrations (or centroid), x_i is the value of the concentration of a standard sample, p is the number of replicates and n is the number of x_i concentrations used for the calibration.

These values take into account the uncertainty from the five measurements for each concentration and the linearity of the LIBS response. The results obtained using this method are often higher than those using simple SNR, the main interest is to provide reliable values taking into account the entire calibration procedure.

Flowing liquid analysis

Calibration plots for Pt I (306.471 nm) are shown in Fig. 8. The curves illustrate the improvement obtained as a result of the normalisation procedure on both the linearity and the repeatability of the data. Indeed, the coefficient of determination (R^2) increased from 0.88 to more than 0.99 and the mean RSD decreased from 10 to 8.7 %. All the RSD for the standard solutions were less than 7 % except for the standard with the lowest concentration (26 %).

The LOD estimated from prediction bands was 410 mg/kg without normalisation (using linear part of the curve) and 350 mg/kg with the Si normalisation. The improvement could be explained as the prediction bands were slightly farther from the regression line when no internal normalisation was employed.

These calibration curves were then used to quantitatively determine the Pt content in catalyst samples in silicone oils. The RSD on net intensities were slightly improved for catalysts like for the standard solutions when normalisation was applied. The same behaviour between samples and standards can be explained by the reduced matrix effects because the catalyst matrix matched with the standards one. Figure 9a shows the percentage of recovery (measured value/theoretical value*100) for catalysts with normalised and non-normalised

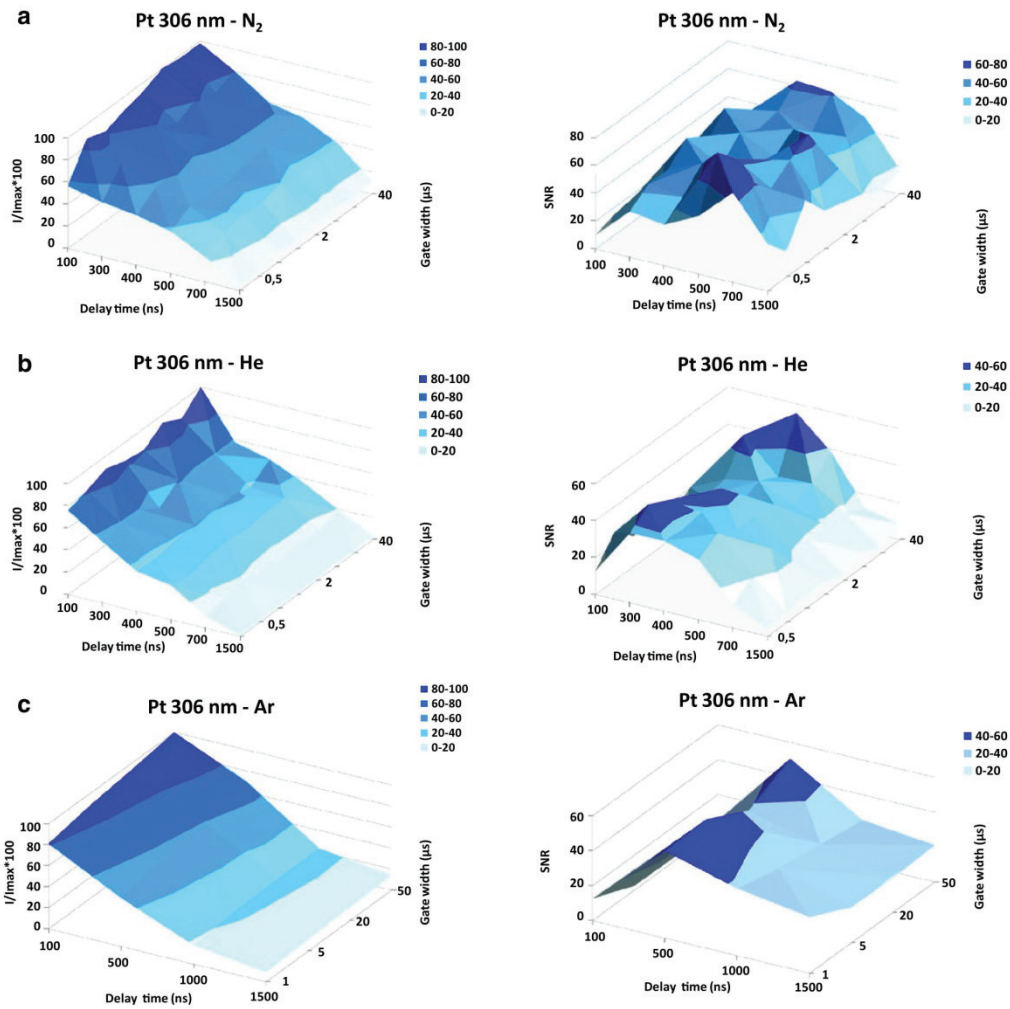

Fig. 7 Normalised intensity and SNR for Pt I 306.471 nm as a function of delay time and gate width in the liquid jet analysis setup with **a** N_2, **b** He and **c** Ar as sheath gas

Table 2 Comparison of signal-to-noise ratios (SNR) and limits of detection (LOD) obtained in argon, helium and nitrogen with optimised acquisition conditions for Pt (λ=306.471 nm)

	Argon	Helium	Nitrogen
SNR for [Pt]=0.29 %	51	55	78
LOD (mg/kg)	177	163	115

signals in the flowing liquid configuration. As can be seen, the Pt content in catalyst 1 was largely over-estimated (96 %) without normalisation but this over-estimation was reduced to 12 % by applying the normalisation procedure.

Liquid jet analysis

With the aim of comparing the analytical performances between the two configurations tested in terms of sensitivity

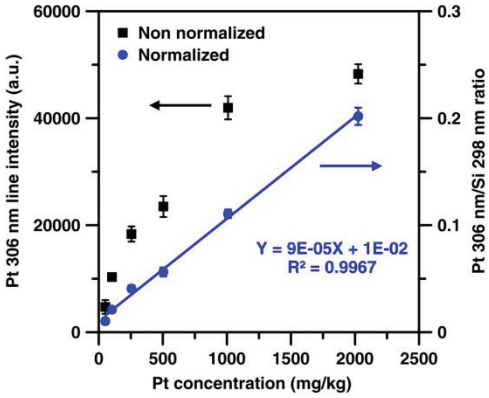

Fig. 8 Calibration curves for Pt (λ=306 nm) in the flowing liquid configuration

and precision, the same procedure was applied on the liquid jet setup. The same acquisition parameters were used for calibration except from the laser pulse energy which was 6 mJ. The use of higher laser energy was not possible in this work because of a technical issue on the laser. The same normalisation procedure was applied to the data and the Pt content in catalyst samples was determined. No sheath gas was added to the liquid jet for calibration in order to compare the two setups without the gas effect. The calibration curve using the normalisation procedure presented also a good linearity with a coefficient of determination (R^2) better than 0.99. The mean RSD was higher (15 %) compared with the flowing liquid setup probably due to the absence of sheath gas which can degrade the repeatability because of a less stable liquid jet.

Using the calibration curve obtained with the liquid jet setup, the LOD estimated from prediction bands was 940 mg/kg without normalisation and 540 mg/kg with the Si normalisation. A similar portion of the calibration curves (100–1,000 mg/kg) was employed for rigorous comparison.

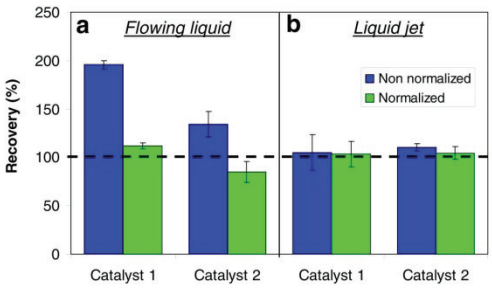

Fig. 9 Recovery for Pt content in different catalysts with **a** flowing liquid setup and **b** liquid jet setup

A comparison of sensitivity (S_{net}/C) using both setups gave no significant difference when no normalisation was employed (i.e. 34 for flowing liquid and 27 for liquid jet). The comparison was also made using linear portion of the curve 100–1,000 mg/kg for the flowing liquid configuration and for the jet configuration.

Using the plotted calibration curve, the percentage of recovery was calculated for the same kind of sample and the results were better with the liquid jet setup than with the flowing liquid setup. Indeed, the Pt content in catalyst 1 and 2 was over-estimated by 10 and 5 %, respectively, when no normalisation was applied and by 5 and 3 %, respectively with normalisation (Fig. 9b). The normalisation procedure was efficient to correct slight matrix effects between catalysts and standard solutions.

Conclusions

With the aim of implanting a LIBS system on industrial processes for online controlling, three different methods were tested for the analysis of platinum contained in silicone oils by LIBS: static liquid, liquid jet and flowing liquid analysis. The results showed that the two latter gave the lowest detection limits. After optimisation of several acquisition parameters such as laser pulse energy, delay time, gate width and number of laser shots, calibration curves were established for these two configurations. It was demonstrated that the use of a normalisation process with an atomic Si line from the matrix improved clearly the linearity and the precision of the method. The LODs for Pt were 90 and 115 mg/kg based on SNR measurement and 350 and 540 mg/kg based on calculation from the prediction bands for the flowing liquid setup and the liquid jet setup, respectively. The percentage of recovery on catalyst was better than 5 % for the latter configuration when normalisation was applied.

Based on these results, the two systems could be adapted to process control as the difference between the LODs was minimal. Building a stainless steel nozzle with N_2 as sheath gas for the liquid jet configuration can be a solution but the main disadvantage of this setup is the eventual blockage of the nozzle causing additional operational costs. In order to avoid this phenomenon, the flowing liquid setup would appear more appropriate for industrial implantation and this configuration gave better detection limits. Its minor disadvantage is to require a careful control of the liquid flow rate in order to obtain a very stable liquid level within the channel. This can be easily done in an industrial process where plunger or piston pumps could be employed together with an appropriate damper. In addition, the risk of blockage is really low. The use of nitrogen is also advisable because the detection limits could be improved by a factor 1.5–2, and it is a gas compatible with

most processes in terms of safety without increasing the operational costs. Moreover, an Echelle spectrometer was used for laboratory experiments but the use of a more sensitive spectrometer (monochromator or filters equipped with a photomultiplicator) for on-line applications would improve the detection limit for Pt.

Acknowledgements This work was performed in the frame of the global project INnovAL. Labelled by the cluster Axelera, INnovAL gathers 13 partners and was selected in the 9th call for projects from the Unique Interministerial Fund. It is supported up to 4.2M€ by the French state, the urban communities of Lyon (Grand-Lyon) and Grenoble (Grenoble-Alpes métropole) and the European Regional Development Fund (ERDF) of the European Union. We would like to thank M. Laurent Saint-Jalmes from Bluestar Silicones for the loan of platinum samples and Sébastien Perrier for his corrections on the manuscript.

References

1. Pasquini C, Cortez J, Silva LMC, Gonzaga FB (2007) Laser induced breakdown spectroscopy. J Brazil Chem Soc 18(3):463–512
2. Fichet P, Menut D, Brennetot R, Vors E, Rivoallan A (2003) Analysis by laser-induced breakdown spectroscopy of complex solids, liquids, and powders with an echelle spectrometer. Appl Optics 42(30):6029–6035
3. Noll R, Bette H, Brysch A, Kraushaar M, Monch I, Peter L, Sturm V (2001) Laser-induced breakdown spectrometry—applications for production control and quality assurance in the steel industry. Spectrochim Acta B 56(6):637–649
4. Peter L, Sturm V, Noll R (2003) Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet. Appl Optics 42(30):6199–6204
5. Hubmer G, Kitzberger R, Morwald K (2006) Application of LIBS to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure. Anal Bioanal Chem 385(2):219–224
6. Samek O, Beddows DCS, Kaiser J, Kukhlevsky SV, Liska M, Telle HH, Young J (2000) Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples. Opt Eng 39 (8):2248–2262
7. Fichet P, Mauchien P, Wagner JF, Moulin C (2001) Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy. Anal Chim Acta 429(2):269–278
8. Yun JI, Klenze R, Kim JI (2002) Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt. Part 1: characterization and evaluation of the method. Appl Spectrosc 56(4):437–448
9. Yun JI, Klenze R, Kim JI (2002) Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt simulants. Part II: analyses of molten glass samples. Appl Spectrosc 56(7):852–858
10. Yaroshchyk P, Morrison RJS, Body D, Chadwick BL (2005) Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: a comparison between liquid jets and static liquids. Spectrochim Acta B 60(7–8):986–992
11. St-Onge L, Kwong E, Sabsabi M, Vadas EB (2004) Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy. J Pharmaceut Biomed 36(2):277–284
12. Sarkar A, Telmore VM, Alamelu D, Aggarwal SK (2009) Laser induced breakdown spectroscopic quantification of platinum group metals in simulated high level nuclear waste. J Anal At Spectrom 24(11):1545–1550
13. Laschka D, Nachtwey M (1997) Platinum in municipal sewage treatment plants. Chemosphere 34(8):1803–1812
14. Cave MR, Butler O, Cook JM, Cresser MS, Garden LM, Holden AJ, Miles DL (1999) Environmental analysis. J Anal Atom Spectrom 14(2):279–352
15. Campbell AJ, Humayun M (1999) Trace element microanalysis in iron meteorites by laser ablation ICPMS. Anal Chem 71(5):939–946
16. Alloncle G, Gilon N, Lienemann CP, Morin S (2009) A new method for quantitative analysis of metal content in heterogeneous catalysts: laser ablation-ICP-AES. Comptes Rendus Chimie 12(6–7):637–646
17. Zereini F, Skerstupp B, Alt F, Helmers E, Urban H (1997) Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. Sci Total Environ 206 (2–3):137–146
18. Malyutina TM, Alekseeva TY, D'yachkova AV, Kudryavtseva GS, Berliner LD, Karpov YA (2010) Determination of platinum and palladium in dead catalysts using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after sample digestion by high-temperature fusion. Inorg Mater+ 46(14):1479–1482
19. Shinotsuka K, Suzuki K (2007) Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium in rock samples using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after cation exchange separation followed by solvent extraction. Anal Chim Acta 603(2):129–139
20. Chappuy M, Caudron E, Bellanger A, Pradeau D (2010) Determination of platinum traces contamination by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud point extraction. J Hazard Mater 176(1–3):207–212
21. Takeda M, Minowa H, Ebihara M (2007) Determination of trace siderophile elements in rock and meteorite samples by radiochemical neutron activation analysis. J Radioanal Nucl Ch 272(2):363–369
22. Palesskii SV, Nikolaeva IV, Koz'menko OA, Anoshin GN (2009) Determination of platinum-group elements and rhenium in standard geological samples by isotope dilution with mass-spectrometric ending. J Anal Chem+ 64(3):272–276
23. Nygren O, Vaughan GT, Florence TM, Morrison GMP, Warner IM, Dale LS (1990) Determination of platinum in blood by adsorptive voltammetry. Anal Chem 62(15):1637–1640
24. Masera E, Mauchien P, Lerat Y (1996) Electrothermal atomization laser induced fluorescence determination of iridium, rhodium, palladium, platinum and gold at the ng/l level in pure water. Spectrochim Acta B 51(5):543–548
25. IVEA. www.ivea-solution.com
26. NIST Atomic Spectra Database Version 4 (2010) National Institute of Standards and Technology. http://www.nist.gov/
27. Miziolek AW, Palleschi V, Schechter I (2006) Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications. Cambridge University Press, Cambridge
28. André N, Mauchien P, Semerok A (1996) Process for elemental analysis by optical emission spectrometry on plasma by a laser produced in the presence of argon. France Patent no. 5,583,634
29. Weritz F, Schaurich D, Wisch G (2007) Detector comparison for sulfur and chlorine detection with laser induced breakdown spectroscopy in the near-infrared-region. Spectrochim Acta B 62 (12):1504–1511
30. Feng Y, Yang JJ, Fan JM, Yao GX, Ji XH, Zhang XY, Zheng XF, Cui ZF (2010) Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy of a liquid jet. Appl Optics 49(13):C70–C74
31. Fichet P, Tabarant M, Salle B, Gautier C (2006) Comparisons between LIBS and ICP/OES. Anal Bioanal Chem 385(2):338–344

Sujet : « Étude de la spectrométrie de plasma induit par laser pour l'analyse en ligne de liquides »

Résumé :

Le contrôle des procédés représente un enjeu majeur pour les industries chimiques et pétrochimiques afin de garantir la qualité des produits, le contrôle des coûts, le maintien de la productivité et la maîtrise des risques. L'analyse menée directement au cœur des procédés constitue la voie la plus efficace. Cependant, dans la majorité des applications, les analyses élémentaires sont réalisées essentiellement en laboratoire et très rarement en ligne, par la mise en œuvre de différentes technologies, le plus souvent lourdes et onéreuses. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un grand projet d'innovation qui couvre le champ de l'analyse élémentaire en ligne, domaine actuellement peu étudié. La technique d'analyse retenue est la spectrométrie LIBS en raison de sa rapidité et de son application à tout état de la matière sans préparation d'échantillon, ce qui lui offre un fort potentiel pour l'analyse en ligne. Cette technique est investiguée afin de réaliser des analyses en ligne d'éléments présents dans des matrices liquides : saumures, huiles silicone et produits pétroliers. L'optimisation des différents paramètres de mesure est réalisée et une approche d'optimisation s'appuyant sur un plan d'expériences est proposée. Différents modes d'échantillonnage de liquide et plusieurs montages LIBS sont étudiés afin de répondre aux problématiques évoquées. Enfin, une transposition au monde industriel est présentée avec le suivi du soufre en ligne dans des produits pétroliers sur un pilote industriel. Les résultats sont encourageants, mais la stabilité perfectible des mesures dans le temps implique d'explorer de nouvelles pistes d'amélioration.

Abstract :

Process control is a major challenge for chemical and petrochemical industries so as to ensure product quality, cost control, sustainable productivity and risk management. To do so, carrying out the analysis directly at the core of the process is the most efficient way. However, for most applications, elemental analyzes are mainly performed in the laboratory and rarely on-line, which requires the implementation of different technologies, usually complex and expensive. This work is part of a large innovative project that covers the field of on-line elemental analysis, a research area still understudied to this day. The analytical technique selected here is the Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Indeed, its speed and its capability to analyze all states of matter without sample preparation, gives it a great potential for on-line analysis. This technique is investigated in order to achieve on-line analysis of elements contained in various liquid matrices: brines, silicone oils and petroleum products. The optimization of different measurement parameters is performed, including an experimental design based approach. Different liquid sampling configurations and several LIBS setups are designed in order to tackle the issues encountered. Finally, a transposition to the industrial world is presented through on-line monitoring of sulfur in petroleum products on an industrial pilot process. The results are promising, but improving the stability of measurements over time still requires further research.

Mots clés : LIBS, analyse élémentaire, analyse en ligne, plasma, liquides pétroliers, plan d'expériences, soufre, huiles silicones.

Institut des Sciences Analytiques – UMR 5280 CNRS-ENS-UCBL
5, rue de la Doua 69622 Villeurbanne