

# **Caractérisation in situ de matériaux et de milieux par ablation laser (LIBS et LIBD)**

**Jean-Baptiste SIRVEN<sup>1</sup>, Nadine COULON<sup>1</sup>, Daniel L'HERMITE<sup>1</sup>, Jean-Luc LACOUR<sup>1</sup>, Céline QUERE<sup>1</sup>, Evelyne VORS<sup>1</sup>, Olivier SUBLEMONTIER<sup>1</sup> et Thomas VERCOUTER<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Den - Srvce d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif sur Yvette, France

<sup>2</sup> NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif sur Yvette cedex, France

Email auteur correspondant : jean-baptiste.sirven@cea.fr

La détection de claquages laser (laser-induced breakdown detection ou LIBD) et la spectroscopie de plasma produit par laser (laser-induced breakdown spectroscopy ou LIBS) sont deux techniques privilégiées de caractérisation in situ de matériaux ou de milieux fondées sur l'ablation laser. On décrira les principes, les atouts et les limitations de ces deux techniques, et l'on illustrera par des exemples de développements récents réalisés notamment dans le domaine nucléaire.

L'analyse in situ peut être définie comme l'analyse de matériaux ou de milieux sans prélèvement d'échantillon. Sa motivation peut être économique et/ou scientifique. Il peut ainsi s'agir d'augmenter l'efficacité d'un procédé en minimisant la durée de mesure, en facilitant voire en automatisant la prise de décision. Dans le second cas, on vise principalement à s'affranchir des incertitudes liées au prélèvement afin d'acquérir une connaissance plus précise du système analysé. On cherche notamment à limiter les biais induits par les problématiques de représentativité, de conservation et de transport des échantillons. Dans tous les cas, l'analyse in situ permet en outre de limiter les déchets ou effluents produits, et d'améliorer la sécurité en réduisant les manipulations et donc l'exposition potentielle des personnes. Ces deux points sont particulièrement d'intérêt dans le domaine nucléaire, dans lequel on analyse des matériaux radioactifs, et dans des conditions de confinement physique (boîtes à gants, chaînes blindées) qui rendent le processus de mesure encore plus complexe.

Sur le plan instrumental, l'analyse in situ impose d'amener l'analyseur au plus près du procédé, ce qui implique une adaptation parfois importante de l'instrument. De façon similaire, les protocoles de mesure doivent également être mis au point au cas par cas, car les problématiques analytiques traitées sont la plupart du temps spécifiques et nécessitent un développement méthodologique particulier. Ainsi, la nécessité de s'affranchir du prélèvement et les contraintes d'adaptabilité de l'instrumentation restreignent rapidement le choix des techniques de caractérisation in situ. Celles qui permettent de faire une mesure à distance sont particulièrement adaptées. Dans ce domaine, on trouve principalement des techniques basées sur la spectrométrie des rayonnements électromagnétiques, depuis les plus énergétiques (spectrométrie gamma) jusqu'au rayonnement THz dans l'infrarouge lointain. Ces techniques permettent d'accéder à des informations de différente nature (radioactivité, composition élémentaire, moléculaire...), et leur possibilité de mise en œuvre dépend de l'état de la matière analysée. Le cas des solides est le plus complexe, car en dehors des techniques de mesure nucléaire, dans le domaine optique l'analyse in situ se limite à la surface des matériaux, avec les questions que cela soulève sur la représentativité, l'homogénéité, et les conditions physico-chimiques de la zone sondée.

L'ablation laser est une méthode de choix pour l'analyse in situ des solides. Elle peut être mise en œuvre à distance variable (du mm jusqu'à plusieurs centaines de m) et peut être exploitée en tant que telle pour la détection, ou bien comme technique d'échantillonnage couplée à la spectrométrie d'émission. Dans le premier cas, on parle de laser-induced breakdown detection (LIBD) pour caractériser la présence de particules en suspension dans un milieu. Dans le second cas, il s'agit de la technique laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) qui

permet de faire une analyse chimique multi-élémentaire. Les deux techniques sont directes, rapides, et adaptables à des configurations très variées. Elles sont donc développées pour de nombreuses applications d'analyse et de caractérisation in situ.

Nous présenterons d'abord les principes de ces deux techniques, leurs atouts et leurs limitations en matière d'analyse in situ, et nous en dégagerons les grands défis à relever sur les plans scientifique et technique. Puis nous détaillerons différents exemples que nous avons étudiés au laboratoire. En LIBD, nous présenterons notamment deux développements instrumentaux réalisés d'une part pour caractériser des suspensions aqueuses de nanomatériaux en mode acoustique et optique, d'autre part pour le contrôle en ligne de jets de nanoparticules sous vide. En LIBS, nous passerons en revue quelques problématiques analytiques liées au domaine nucléaire, notamment à la sûreté des réacteurs sodium, au démantèlement d'installations nucléaires, et à l'analyse isotopique.

## References

- [1] O. Zogning, J.-L. Lacour, T. Vercoüter, J.-B. Sirven, LIBD en mode acoustique et optique pour la détection de particules en suspension de quelques nanomètres, Journées LIBS 2017, Rouen, 2017.
- [2] F.-A. Barreda, C. Nicolas, J.-B. Sirven, F.-X. Ouf, J.-L. Lacour, E. Robert, S. Benkoula, J. Yon, C. Miron, O. Sublemontier, In-situ characterization of nanoparticle beams focused with an aerodynamic lens by Laser-Induced Breakdown Detection, *Sci. Rep.*, 5:15696, 2015.
- [3] D. L'Hermite, J.-B. Sirven, LIBS : spectrométrie d'émission optique de plasma induite par laser, *Techniques de l'ingénieur*, p2870, 2015.