

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Faculté Des Sciences – Département De Physique
Laboratoire De Physique Théorique

Master: Physique des Plasmas

présentée et soutenue publiquement par

M^{elle} ERFAD Sabrina

le 10 Juin 2018

**Spectroscopie LIBS un outil de détection de la
pollution de l'environnement.**

Encadrant de mémoire : **Dr Zeyneb BEDRANE**

Jury

Pr. LIANI Bachir Président

Dr. BRAHMI Nabil Examineur

Laboratoire De Physique Théorique



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de physique, au LPT, à la faculté des sciences de l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Madame BEDRANE
Zeyneb

Maitre de conférence A à l'Université Abou Bekr Belkaid de m'avoir fait le grand honneur d'encadrer ce mémoire, et lui exprime ma gratitude pour ses conseils ainsi que ma plus profonde reconnaissance pour son dévouement, sa patience et sa contribution précieuse qui a permis à l'aboutissement de mon travail.

J'adresse également, avec mon respect le plus sincère, et mon immense remerciement à :

- Pr LIANI Bachir qui m'a fait l'honneur de présider le jury, ainsi qu'à Dr BRAHMI Nabil Maitre de conférence B à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen qui a bien voulu assurer la tâche d'examineur de mon travail, je les remercie donc de m'avoir consacré une partie de leur temps.

- L'ensemble du personnel du LPT pour leur gentillesse et leur aide.

- Enfin que ma famille et tous mes proches.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma très chère maman pour tout leur soutien
moral durant mes années d'études.

Mon cher père.

Mon cher frère.

A mes proches et mes amis

Table des matières

Table des matières	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vii
1 Introduction	1
1.1 Références	3
2 Définition de la LIBS	5
2.1 Historique	6
2.2 Principe physique de la technique LIBS	7
2.3 Instrumentation et paramètres influençant le signal	8
2.4 Avantages et limites de la technique	13
2.5 Applications	14
2.6 Références	15
3 Pollution dans l'environnement	19
3.1 Définition de la pollution	20
3.2 Impact des métaux lourds sur l'environnement	20
3.3 Pollution des sols	21
3.4 Pollution des eaux	24
3.5 Pollution d'air	26
3.6 Références	29
4 LIBS et environnement	31
4.1 LIBS est un outil de détection de la pollution des eaux	32

4.2	La détection de la pollution des sols par la technique LIBS	35
4.3	Références	36
5 Détermination de la concentration des métaux lourds à partir de spectres		
	LIBS	37
5.1	Création et émission du plasma	38
5.2	Modèles d'équilibre	39
5.3	Intensité d'une raie d'émission	42
5.4	Fonction de partition	43
5.5	Détermination de la concentration de métaux lourds présents dans des sols et des eaux pollués	44
5.6	Références	50
6 Conclusion		
		53

Liste des figures

2.1	Principe de la LIBS [5]	7
2.2	Instrumentation et paramètre influençant le signal [6]	8
2.3	Le dispositif collecte [8]	12
3.1	Pollution du sol [6]	22
3.2	Les conséquences de la pollution des sols [9]	24
3.3	Pollution d'eau [11]	25
3.4	Pollution d'air [15]	27
3.5	Les causes de la pollution d'air [18]	28
3.6	Les conséquences de la pollution d'air [19]	29
4.1	Extrait de l'article de Bundschuh et al.illustrant les lignes d'irradiance laser dans un plan perpendiculaire à la surface de la lentille de focalisation [3]	33
4.2	Extrait de l'article de Bundschuh et al.représentant différents claquages laser selon les tailles des particules [3]	34
5.1	Taux radiatifs du Cr en fonction de la température pour trois valeurs de la densité électronique 10^{16} , 10^{17} et 10^{18} cm^{-3}	45
5.2	Taux radiatifs du Ti en fonction de la température pour trois valeurs de la densité électronique 10^{16} , 10^{17} et 10^{18} cm^{-3}	46
5.3	Taux radiatifs du Cu en fonction de la température pour trois valeurs de la densité électronique 10^{16} , 10^{17} et 10^{18} cm^{-3}	46
5.4	Spectre Saha/LTE pour le CrII à $T_e = 1$ eV et $N_e = 10^{+16}$ cm^{-3} , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse	47

5.5	Spectre Saha/LTE pour le TiII à $T_e = 1$ eV et $N_e = 10^{+16}$ cm^{-3} , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse	47
5.6	Spectre Saha/LTE pour le CuII à $T_e = 1$ eV et $N_e = 10^{+16}$ cm^{-3} , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse	48

Liste des tableaux

5.1	Longueurs d'ondes, probabilités radiatives, énergies des niveaux supérieurs et inférieurs et leurs configurations pour chaque ion d'intérêt dans nos calculs.	47
5.2	Résultats obtenus des concentrations (en ppm) du chrome, du cuivre et du titane comparés aux gammes de concentrations observées pour divers horizons de sols ordinaires [8]	48

Chapitre 1

Introduction

L'histoire des métaux lourds n'a pas été écrite. Et pourtant, ils paraissent étroitement liés à la civilisation. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait pas eu de distribution d'eau potable à Rome par les canalisations en plomb. Ni peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments (le "jaune de Naples", à base de plomb, le "vermillon de mercure" ...), ni vitraux dans les cathédrales, ni miroirs, étamés d'un amalgame d'étain et de mercure... L'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser. Parfois avec excès, souvent avec inconscience. Ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire. Car les métaux lourds sont aussi des toxiques puissants [1]. Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents "en traces". Ils sont aussi "la trace" du passé géologique et de l'activité de l'homme [1].

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement "lourds" (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation "éléments en traces métalliques" - ETM - ou par extension "éléments traces" [1].

La pollution des sites, d'eau et d'atmosphère par les métaux lourds représente un risque important de santé publique en raison des pathologies variées que peuvent en-

gendrer ces éléments. L'exposition aux métaux lourds prend en effet deux formes : l'inhalation de particules, et l'ingestion, directe (de poussières) ou par l'intermédiaire d'aliments contaminés. Dans les deux cas, le sol, l'eau ou l'air sont des vecteurs importants du transfert des métaux de l'environnement vers l'organisme. Pour cette raison, il est essentiel de disposer de moyens de mesure de la teneur en métaux lourds dans l'environnement [2].

La possibilité de faire des mesures de terrain avec des instruments compacts a très tôt motivé le développement de la LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) pour la surveillance de l'environnement, qu'il s'agisse de l'air, des eaux ou des sols. Pour ces applications, ce sont en général les pollutions par les métaux lourds qui sont recherchées [3]. Dans l'air, l'objectif est de détecter en temps réel et en continu les particules en suspension, afin de surveiller la qualité de l'air (particules fines par exemple), ou bien les rejets d'installations industrielles telles que les fonderies de verres ou de métaux, ou encore les incinérateurs. De nouvelles applications émergent concernant le contrôle de l'exposition aux (nano) particules sur les lieux de travail [3]. Dans le domaine de l'eau, la LIBS présente un intérêt fort surtout pour faire des mesures dans des milieux complexes en évitant les traitements chimiques des échantillons qui sont nécessaires avec les techniques traditionnelles de laboratoire. Des études sont ainsi menées sur les eaux naturelles, sur les milieux chargés en particules ou encore sur les boues [3].

L'objectif de ce travail de mémoire est de modéliser des plasmas LIBS émis par des métaux lourds dans le but d'une étude qualitative afin de déterminer leurs concentrations. Dans ce mémoire on s'intéresse à trois métaux lourds qui sont le chrome, le titane, et le cuivre. Le choix de ces éléments a été motivé d'une part parce qu'ils sont présents dans les sols, les eaux et l'air pollués. Mais surtout par le fait de leurs effets néfastes sur la santé de l'homme et la connaissance de leurs concentrations est très importante pour la détection du taux de pollution de l'environnement.

Ce manuscrit de mémoire s'articule autour de quatre chapitres de la manière suivante : après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à la description sur la spectroscopie LIBS, l'historique, sa naissance, le principe physique, l'instrumentation, le champ d'application de la technique, ses avantages et ses limites. Dans le second chapitre nous abordons le problème de la pollution de l'environnement, ses

formes, ses causes et leurs impact sur la santé de l'homme. Dans le troisième chapitre nous passons en revue les diverses méthodes qui existent dans la littérature et qui sont utilisées pour l'analyse de métaux lourds dans les eaux et les sols. Le dernier chapitre est dédié à la modélisation de plasmas LIBS émis par le chrome, le cuivre et le titane. la concentration est déterminée à partir des intensités des raies émises par le CrII, le CuII et le TiII. Nos résultats sont comparés aux gammes de concentrations observées pour divers horizons de sols ordinaires trouvés dans la littérature. Enfin nous terminons le manuscrit par une conclusion et des perspectives.

1.1 Références

- [1] <https://www.senat.fr/>. *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*, 2018. 1
- [2] J.Baptise Sirven. *Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis des sources fixes*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2006. 2
- [3] CEA. *La libs : Les applications d'un laser d'analyse, des systèmes nucléaires à l'exploration spatiale*. 2014. 2

Chapitre 2

Définition de la LIBS

Sommaire

2.1	Historique	6
2.2	Principe physique de la technique LIBS	7
2.3	Instrumentation et paramètres influençant le signal	8
2.3.1	Le laser	8
2.3.2	La cible	10
2.3.3	Collecte et analyse du signal	11
2.4	Avantages et limites de la technique	13
2.5	Applications	14
2.6	Références	15

La spectroscopie d'émission du plasma induit par laser conduit à la technique LIBS, acronyme qui signifie Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Il s'agit d'une technique d'analyse chimique élémentaire entièrement optique, rapide, et ne nécessitant aucun contact [1]. Dans cette technique, un petit plasma est généré en focalisant une impulsion laser sur un échantillon d'intérêt, qu'il soit solide, liquide ou gazeux. L'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma permet d'identifier et de quantifier les éléments contenus initialement dans le volume ablaté de l'échantillon [2].

2.1 Historique

- **1960** : premières expérimentations d'analyse d'échantillons (solides ou gazeux). Le matériel disponible à l'époque ne permettant pas de concurrencer les autres méthodes, le procédé n'est pas développé [3].
- **1980** : aux États-Unis, une équipe rénove la technique, par exemple pour analyser le chlore dans l'air et provoque un regain d'intérêt, via de nombreuses publications suscitant ou laissant espérer de nouveaux usages [3].
- **1988** : un prototype portable est construit pour détecter *in situ* des particules de béryllium dans l'air [3].
- **2000** : l'industrie et les ministères de la défense voient dans la LIBS un nouveau moyen d'identification (in situ et immédiat) de gaz chimiques et d'explosifs, voire d'agents biologiques (bactéries, virus). Les militaires ont de nombreux sites à évaluer et dépolluer ; l'armée américaine fait fabriquer un analyseur de plomb qui détecte moins de 20 ppm de plomb/kg de sol, et associe une LIBS à un pénétromètre qui lui permet de quantifier in situ les taux de plomb et de chrome au-delà de 100 ppm, à des profondeurs pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres. Certains besoins d'analyse médicale, toxicologiques ou de sols pollués semblent aussi pouvoir être comblés par le développement de cette approche. L'industrie métallurgique utilise des LIBS intégrés dans une ligne de production pour contrôler en quasi-temps réel la teneur en certains métaux d'acier liquide ou d'aluminium. Des expérimentations touchent aussi l'industrie nucléaire, le secteur de la pharmacie (pour la détection du stéarate de magnésium ou d'autres produits), du recyclage et de la gestion déchets, dans le cadre du tri sélectif [3]. Une équipe allemande a eu l'idée d'associer la LIBS et la fluorescence induite par le laser, ce qui lui permet en

analysant des sols de détecter de très faibles doses (sub-ppm) de certains métaux [3].

2.2 Principe physique de la technique LIBS

Le principe général de la méthodologie LIBS consiste à focaliser un faisceau laser succession de photons de durée, de longueur d'onde et d'énergie connues sur la cible à analyser [4]. La densité surfacique de puissance très élevée conduit à la fusion, puis à la vaporisation et à l'ionisation de la matière, l'analyse spectrale de la lumière émise permet de déterminer la composition chimique élémentaire du matériau. L'ablation laser est suivie par la formation d'un plasma constitué d'électrons libres, d'atomes et d'ions excités. Ce plasma se refroidit au cours du temps, et les atomes et les ions émettent en se désexcitant des photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément chimique [3].

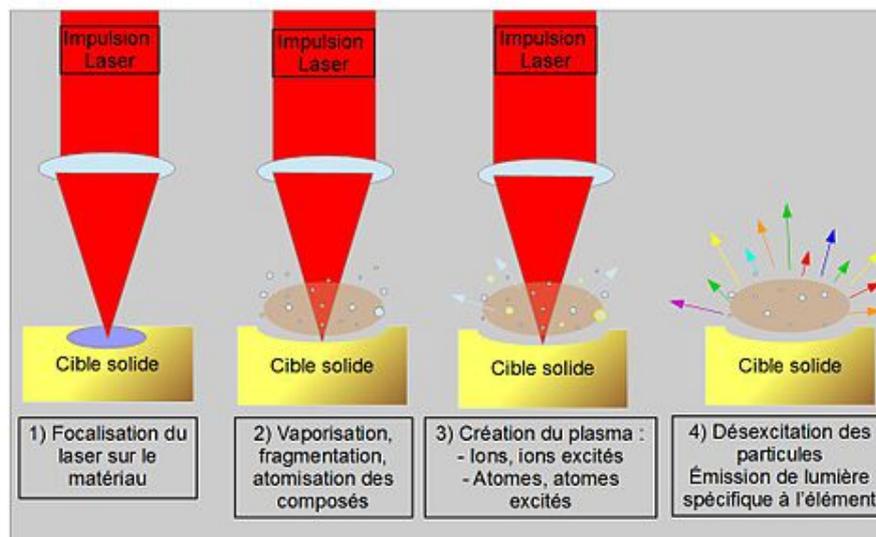


FIGURE 2.1 – Principe de la LIBS [5]

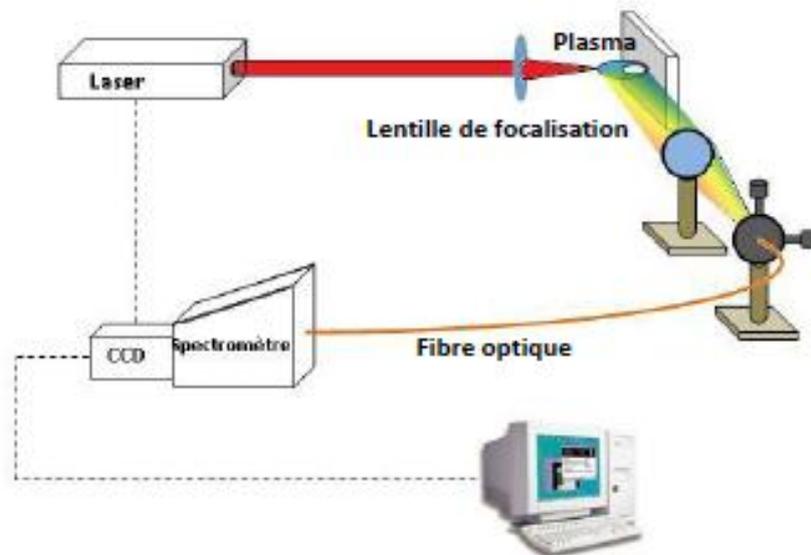


FIGURE 2.2 – Instrumentation et paramètre influençant le signal [6]

2.3 Instrumentation et paramètres influençant le signal

La spectroscopie LIBS se caractérise par sa simplicité de mise en œuvre. En effet, un système LIBS basique ne requiert que quelques éléments pour fonctionner : un Laser pulsé, une lentille de focalisation, un système de collecte de signal, un spectromètre et un ordinateur.

Il existe bien sûr des appareillages LIBS plus sophistiqués, qu'on peut rencontrer dans des laboratoires de recherches travaillant avec cette technique partout dans le monde [7].

2.3.1 Le laser

En LIBS, le laser joue un rôle fondamental puisque c'est lui qui est à l'origine de la création du plasma. Il paraît donc évident que tous les paramètres liés au laser vont avoir une incidence sur le signal LIBS analysé. Le laser utilisé doit atteindre une fluence suffisante sur la cible pour provoquer l'ablation de la matière. Les lasers pulsés permettent d'atteindre des puissances convenables pour cette application. Le laser se caractérisera donc par sa longueur d'onde, son énergie et sa durée d'impulsion ainsi que par son taux de répétition [7].

La longueur d'onde

La longueur d'onde joue un rôle très important dans l'interaction laser-matière, elle influe sur l'ablation principalement par l'absorptivité du matériau à la longueur d'onde d'excitation laser. Les mécanismes d'absorption de la lumière diffèrent selon la nature du matériau. Deux grandes classes peuvent être différenciées : les conducteurs et les diélectriques (constitués d'isolants et semi-conducteurs). Les conducteurs sont optiquement très absorbants par leur capacité d'absorption des électrons de la bande de conduction. Les diélectriques sont moins absorbants, voire complètement transparents au rayonnement laser UV-VIS. Les mécanismes d'interactions sont différents de ceux des métaux et l'influence de la longueur d'onde diffère beaucoup en fonction des différents matériaux [8].

La durée d'impulsion laser

La durée d'impulsion est la caractéristique temporelle de l'impulsion laser. Selon sa nature (nanoseconde, picoseconde, femtoseconde), la durée de vie du plasma obtenu, peut varier. Par exemple, pour des impulsions nanosecondes, le plasma est généré tant que l'irradiation persiste. A la suite de l'interaction laser-matière, il peut exister une interaction additionnelle entre le faisceau laser et le plasma. En effet, le plasma peut être chauffé par le laser. Cependant, pour les impulsions femtosecondes, l'énergie est utilisée uniquement au travers de l'interaction laser-matière pendant une courte durée et avant la formation du plasma. L'interaction laser-plasma n'existe pas dans ce cas. Dans ces régimes d'impulsions subnanosecondes c'est-à-dire picoseconde et femtoseconde, la transition rapide de l'état de vaporisation à la formation du plasma, est dominante et l'émission du plasma est courte et faible. La durée d'impulsion laser influence également l'interaction laser-matière avec la nature de l'échantillon. Effectivement, dans le cas des solides, les diamètres de cratères obtenus, se réduisent pour des durées d'impulsions courtes [9].

L'influence de l'énergie par impulsion

Pour des diamètres de faisceau constants, l'augmentation de l'énergie par impulsion entraîne une augmentation de la quantité de matière vaporisée et donc du signal LIBS. Ainsi, *Sirven et. al.*, observent une augmentation linéaire de l'intensité d'une raie du manganèse en fonction de l'énergie par impulsion laser. *Cabalín et Laserna* ont mis en évidence un comportement linéaire puis une saturation du signal pour les hautes énergies due à un possible écrantage de la cible par le plasma. L'énergie par impulsion est bien sûr liée au diamètre du faisceau sur la cible et à la durée d'impulsion par la fluence et l'irradiance. Le comportement du signal en fonction de l'énergie par impulsion est donc dépendant des conditions de focalisation [7].

2.3.2 La cible

Au sens large, le terme "cible" désigne ici l'échantillon et son milieu ambiant dont les caractéristiques physico-chimiques influencent l'interaction avec le laser et les propriétés du plasma [1].

L'environnement de l'échantillon

L'environnement de l'échantillon a une grande influence sur l'ablation et l'émission du plasma. Citons en particulier les effets de la pression et de la nature du gaz ambiant. L'effet des conditions atmosphériques sur le signal LIBS est très étudié, d'une part pour comprendre l'interaction des molécules de gaz ambiant avec le plasma et d'autre part pour certaines applications de la spectroscopie LIBS dans des atmosphères différentes de l'atmosphère terrestre [7].

Nature et pression du gaz ambiant

Le plasma créé par ablation laser se développe dans le gaz ambiant et interagit nécessairement avec lui. Au regard de l'intensité de l'émission du plasma, cet effet de confinement est optimum à basse pression et permet d'augmenter le signal de 1 à 2

ordres de grandeurs par rapport à la pression atmosphérique. Au-delà de cette pression optimale, le plasma se refroidit rapidement par expansion libre dans le gaz, il n'est pas entretenu par les collisions. À l'inverse, aux plus hautes pressions, l'énergie du plasma est dissipée au contact du gaz ambiant par conduction thermique et par collisions. D'autre part, les auteurs montrent qu'au delà du signal brut, le rapport signal sur fond bénéficie également d'une amélioration considérable à la pression optimale par rapport à la pression atmosphérique, il est jusqu'à 100 fois plus élevé. Enfin, la diminution de pression entraîne l'augmentation du volume du plasma, donc la diminution de sa densité [4].

2.3.3 Collecte et analyse du signal

Le plasma créé par ablation laser est un objet lumineux à trois dimensions, fortement hétérogène et dont la durée de vie est limitée dans le temps. Savoir comment collecter le rayonnement qu'il émet n'est donc pas une question évidente. Il s'agit ensuite d'analyser cette lumière à l'aide d'un spectromètre et d'un détecteur adapté [7].

Le dispositif collecte

La focalisation du laser sur la surface étudiée s'effectue via un ensemble de lentilles. Dans la majorité des configurations, le signal plasma est collecté grâce à une lentille, qui transmet une image du plasma à l'entrée du spectromètre avec un certain rapport de grossissement ou de réduction. Ces montages à lentilles sont très faciles à utiliser mais entraînent des aberrations chromatiques (focalisation différente en fonction de la longueur d'onde). Ces aberrations chromatiques sont d'autant plus importantes que la gamme spectrale analysée par le spectromètre est large. Une autre solution consiste à utiliser des fibres optiques ou encore un jeu de miroirs qui dirige la lumière par de multiples réflexions jusqu'au spectromètre, ce qui résout le problème des aberrations chromatiques. Les montages à miroir sont cependant compliqués à régler et génèrent des aberrations géométriques : après la traversée du système optique les rayons loin de l'axe du système ne convergent pas au même endroit que les rayons paraxiaux et l'image formée par le système optique est floue [10].

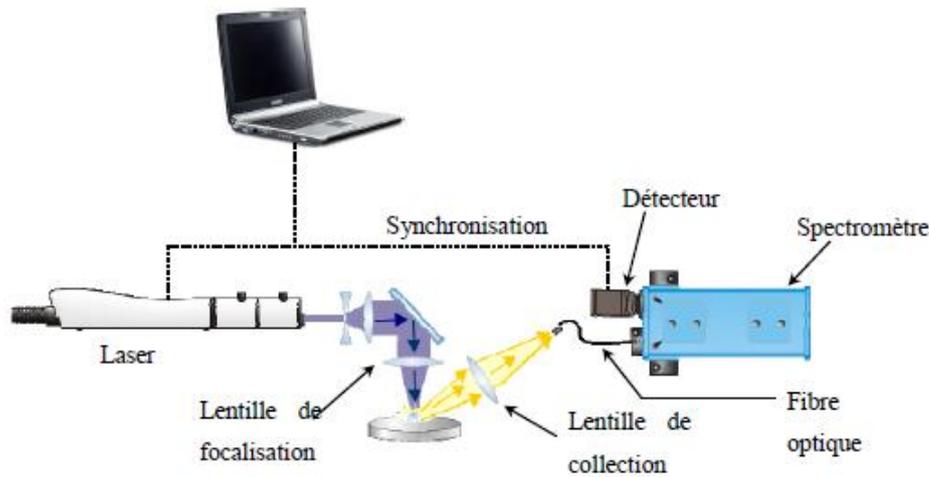


FIGURE 2.3 – Le dispositif collecte [8]

La détection

Une fois la lumière du plasma collectée, elle doit passer par un système de détection adapté pour pouvoir l'analyser. Ce système comporte deux parties : un spectromètre pour sélectionner une ou plusieurs longueurs d'onde d'intérêt et un détecteur [10].

- **Le spectromètre** : le spectromètre permet de sélectionner dans le rayonnement plasma la ou les longueurs d'onde d'intérêt. Il se caractérise dans le cas d'un spectromètre à fente par : sa gamme spectrale qui détermine la plage de longueur d'onde sur laquelle les raies d'émission pourront être détectées, sa luminosité, caractérisée par le flux maximal de lumière transmissible qui influe sur la limite de détection de l'instrument et enfin sa résolution qui est fonction de son aptitude à séparer deux raies spectrales pour une longueur d'onde donnée [10].
- **Le détecteur** : le détecteur est choisi en fonction du spectromètre et de son aptitude à détecter une ou plusieurs longueurs d'onde. Pour la détection d'une seule longueur d'onde il est possible d'utiliser des photodiodes ou encore des tubes photomultiplicateurs. Dans le cas de la détection simultanée de plusieurs raies, des capteurs lumineux CCDs (Charge Coupled Devices) ou des caméras CCD seront plutôt utilisés. Le début de l'acquisition du signal avec l'un de ces détecteurs est toujours décalé d'une ou deux microsecondes par rapport à la formation du plasma pour éviter la prédominance du fond continu. Des éléments appelés MicroChannels Plates (MCP) peuvent intensifier le signal par application d'une tension entre les bornes du MCP après un certain délai et durant une durée définie. Cette amplifi-

cation permet de définir une fenêtre spécifique d'acquisition du signal [10].

2.4 Avantages et limites de la technique

Les avantages de cette technique d'analyse de matériaux sont nombreux :

- Détection possible de tous les éléments [3].
- Haute sélectivité et sensibilité (ppm) [3].
- Elle permet de réaliser des mesures sans contact [3].
- C'est une technique rapide : la durée de mesure est généralement de quelques secondes à quelques minutes selon les conditions expérimentales [3].
- Comme toutes les méthodes basées sur la spectroscopie d'émission, la LIBS permet de réaliser une analyse multi-élémentaire simultanée. La totalité des éléments chimiques de la classification périodique peut être détectée simultanément, avec une limite de détection propre à chaque élément, pouvant atteindre la ppm dans les cas les plus favorables [3].
- C'est une technique capable d'analyser les solides, les liquides, les gaz et les aérosols, et dont l'instrumentation va du système entièrement portable jusqu'au dispositif transportable dans un véhicule, voire entièrement robotisé, selon l'application et les besoins [3].

Les limites de la LIBS sont les suivants :

- Reproductibilité : la génération du plasma est un processus stochastique qui dépend fortement des conditions d'irradiation mais également de l'état de surface du matériau [11].
- Limite de détection : par rapport aux techniques analytiques existantes, la LIBS atteint des limites de détection encore bien supérieures, de l'ordre de la ppm jusqu'à la centaine de ppm selon l'élément considéré [11].
- L'utilisation de lasers haute puissance peut endommager les optiques ou provoquer l'ionisation de l'air au contact des lentilles si la fluence est trop forte : l'intégration technologique dans un environnement particulier peut être difficile [11].

2.5 Applications

- Surveillance environnementale, contrôle d'émission (chimique, nanoparticules) [3].
- Industries : Contrôle en ligne en temps réel, suivi de productions, rejets industriels (liquides, solide, gaz, aérosol) [3].
- Sécurité : Explosifs, expertises, nanoparticules [3].
- Agroalimentaire : Analyse de pollution dans des denrées alimentaires (métaux lourds, ...) [3].
- Nucléaire : Analyse dans des zones confinées [3].

2.6 Références

- [1] J.Baptise Sirven. *Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis des sources fixes*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2006. 6, 10
- [2] J. YU and V. MOTOO-ROS. Spectroscopie du plasma induit par laser pour l'analyse de matière organique. 2018. 6
- [3] N.TILLY. spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (libs) pour le suivi en continu des polluants émis des sources fixes. 2014. 6, 7, 13, 14
- [4] Ch.Benchrif. *Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis des sources fixes*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2011. 7, 11
- [5] Principe physique de la technique LIBS. <https://www.google.dz/>. v, 7
- [6] GTravaillé. *Spectroscopie LIBS sans calibration : évaluation critique et application à l'analyse de sols pollués*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2011. v, 8
- [7] A.Ismael. *Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2011. 8, 10, 11
- [8] J.C DIAZ ROSADO. *étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2012. v, 9, 12
- [9] Ch.Benoit Faye. *Détection des polluants métalliques particulières dans les liquides par la spectroscopie de plasma induit par laser*. PhD thesis, Université Lyon, 2014. 9
- [10] L.Patatut. *Développement d'un dispositif de LIBS pour l'analyse quantitative en ligne des procédés de purification du silicium fondu*. PhD thesis, Université GRENOBLE ALPES, 2015. 11, 12, 13
- [11] L.Mercadier. *spectroscopie de plasma induit par laser pour l'analyse des compo-*

santes face au plasma de TOKAMAKS. PhD thesis, Université Méditerranée, 2011. [13](#)

-

Chapitre 3

Pollution dans l'environnement

Sommaire

3.1	Définition de la pollution	20
3.2	Impact des métaux lourds sur l'environnement	20
3.2.1	Généralités sur les métaux	20
3.2.2	Effets sur l'environnement	21
3.3	Pollution des sols	21
3.3.1	Contamination des sols par les métaux lourds	22
3.3.2	Les causes de la pollution des sols	23
3.3.3	Les conséquences de la pollution des sols	24
3.4	Pollution des eaux	24
3.4.1	Rejets des métaux lourds dans l'eau	25
3.4.2	Les causes de la pollution des eaux	25
3.4.3	Les conséquences de la pollution des eaux	26
3.5	Pollution d'air	26
3.5.1	Contamination de l'air par métaux lourds	27
3.5.2	Les causes de la pollution d'air	27
3.5.3	Les conséquences de la pollution d'air	28
3.6	Références	29

Les polluants environnementaux de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre mettant en péril les humains et les écosystèmes. De plus, ils sont souvent sources de conflit entre populations et industrie. En adoptant une approche écosystémique globale pour examiner les intérêts divergents et leurs conséquences, les approches écosanté s'efforcent de protéger la santé tout en assurant l'équilibre des besoins des divers intervenants et la préservation de l'écosystème [1].

3.1 Définition de la pollution

On appelle pollution une dégradation ou une altération d'environnement, en général liée à l'activité humaine par diffusion directe ou indirecte de substances chimiques, physiques ou biologiques qui sont potentiellement toxiques pour les organismes vivants ou qui perturbent de manière plus ou moins importante le fonctionnement naturel des écosystèmes. Outre ses effets sur la santé humaine et animale, elle peut avoir pour conséquences la migration ou l'extinction de certaines espèces qui sont incapables de s'adapter à l'évolution de leur milieu naturel. Il y a plusieurs sortes de pollutions. Les plus importantes sont : la pollution de l'air, la pollution de l'eau et la pollution du sol [2].

3.2 Impact des métaux lourds sur l'environnement

3.2.1 Généralités sur les métaux

L'expression "métaux lourds" est un vocable de plus en plus utilisé pour désigner tous les métaux qui posent actuellement problème aux toxicologues [3]. Les métaux sont les éléments du tableau de classification périodique situés à gauche de la diagonale définie par le bore, le silicium, le germanium, l'antimoine, et le polonium, à l'exception de l'hydrogène. Ils ont en commun les propriétés suivantes [4] :

- Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide.
- Aspect brillant [4].

- Ductilité, malléabilité [4].
- Bonne, voire excellente conductivité thermique et électrique [4].

Parmi ces éléments, ceux que l'on désigne sous le terme de métaux lourds sont ceux dont la masse volumique est supérieure à 5-6 g/cm³. On appelle également parfois "métaux lourds" les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique c'est-à-dire à partir du potassium. Néanmoins l'usage courant fait que cette dénomination assez floue implique une notion négative de toxicité, ce qui n'est pas anodin puisque la majorité des métaux lourds sont toxiques. Mais c'est la raison pour laquelle des éléments tels que l'arsenic ou le sélénium, qui ne sont pas rigoureusement des métaux, sont tout de même inclus dans cette appellation [4].

3.2.2 Effets sur l'environnement

La pollution métallique posant problème à l'environnement est liée à la présence d'éléments de nature particulière (nano, micro, . . .) ou dissoute dans l'air, les sols, les sédiments, l'eau interstitielle, les organismes et les écosystèmes. Les composés métalliques ne sont pas biodégradables, ni dégradables. Les métaux se concentrent dans les organismes vivants et le long de la chaîne alimentaire humaine. Dans les milieux (sols, eaux), certains organismes vivants peuvent fixer les métaux grâce aux molécules appelées métalloprotéines. Ils les secrètent à travers leurs mucus et les métaux deviennent à nouveau biodisponibles et bioaccumulés par des plantes ou d'autres espèces. Le plomb, le mercure et le cadmium sont biologiquement incompatibles avec les organismes vivants. Les autres éléments supposés être biocompatibles peuvent néanmoins avoir un caractère toxique sous certaines formes chimiques [3].

3.3 Pollution des sols

La pollution des sols est une problématique d'actualité. Avec son impact direct sur l'environnement et par conséquent, sur la santé des hommes, des animaux et des végétaux, la pollution des sols est un véritable problème qui mobilise autant les pouvoirs politiques que les citoyens. Ses effets sont de plusieurs ordres, à savoir différés ou immédiats, mais aussi indirects ou directs [5]. Le degré de gravité de la pollution des sols

est variable. Il dépend de plusieurs facteurs, comme :

- La nature du sol qui peut impacter, selon les cas, sur la diffusion des métaux [5].
- Les risques de transmission d'éléments pathogènes suite au transport de terre [5].
- La capacité même du polluant à impacter de quelque façon que ce soit le fonctionnement de la biosphère ou d'un écosystème [5].



FIGURE 3.1 – Pollution du sol [6]

3.3.1 Contamination des sols par les métaux lourds

Les métaux se répartissent dans les sols sous des formes variées. On les trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique qui leur permet d'être absorbés par les plantes, sous forme de complexes ou associés à des molécules organiques. Ils peuvent être inclus dans des phases cristallines ou directement adsorbés sur des particules d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. Enfin, ils peuvent être retenus dans les restes d'un organisme vivant qui les contenait. La forme des métaux dans les sols dépend de manière dynamique de leur composition minéralogique, des conditions de salinité, de pH, de la granulométrie du sol, de sa teneur en eau, de la présence de ligands en solution et de micro-organismes. Tous ces facteurs influencent la solubilisation des métaux ou au contraire, leur précipitation ou leur adsorption. Les interactions entre les différents compartiments du sol ont lieu par l'intermédiaire de la solution du sol qui transporte les métaux sous toutes leurs formes, solubles ou particulaires. La forme sous laquelle les éléments traces sont présents dans le sol conditionne leur mobilité et leur biodisponibilité, deux paramètres extrêmement importants pour évaluer leur impact toxicologique. On peut distinguer deux grands

types de contamination [4] :

- **Sources naturelles de contamination** En dehors de toute intervention de l'homme, les sols ont une concentration naturelle en métaux provenant de l'altération de la roche-mère. L'effritement de celle-ci et l'érosion conduisent à la formation des sols. Ces processus géochimiques associés à d'autres phénomènes, en particulier biologiques, sont désignés sous le terme de différenciation des sols. Elle s'effectue sur une échelle de temps de l'ordre de plusieurs milliers d'années et est la source principale de contamination naturelle du sol en métaux [4].
- **Sources anthropiques de contamination** La pollution des sols due à l'activité humaine intervient sur une échelle de temps beaucoup plus courte, de l'ordre de la décennie, voire moins. On distingue deux types de contamination [4] :
 - Les contaminations diffuses, mettant en jeu un faible nombre de polluants aux concentrations peu variables provenant de sources non stationnaires ou de grande étendue, ou bien d'un grand nombre de sources [4].
 - Les contaminations ponctuelles, qui peuvent faire intervenir un grand nombre de polluants fortement concentrés, sur des zones localisées. C'est typiquement le cas d'une usine ou d'une mine [4].

3.3.2 Les causes de la pollution des sols

Le principal problème dans les exploitations agricoles intensives modernes est l'utilisation accrue de la dépendance aux engrais chimiques, de pesticides et d'insecticides. Si elle est appliquée dans les mauvaises proportions, elles peuvent rester dans le sol, et seront également lessivé hors les champs et dans les réserves d'eau locales [7].

- **Mines et carrières** Les déchets miniers sont généralement laissés sur place sous forme de terrils. Ces terrils peuvent contenir une grande variété de substances toxiques qui s'infiltreront ensuite dans le sol en raison de la pluie [7].
- **Élimination des déchets ménagers** Nous produisons de grandes quantités de déchets ménagers chaque année, dont beaucoup pourraient et devraient être recyclés ou se dégrader naturellement. Une grande partie de nos déchets sont soit incinérés, causant aussi des problèmes potentiels de pollution de l'air [7].
- **Le trafic routier** Les véhicules sont une cause majeure de pollution dans le sol à proximité des routes, en particulier lorsque les véhicules sont anciens ou vétustes

[7].

3.3.3 Les conséquences de la pollution des sols

L'évaluation des polluants présents dans le sol peut être réalisée par des mesures physiques ou chimiques (calcul de la concentration de polluants comme le mercure, le cuivre, le plomb, etc.), ou bien par observation des indicateurs biologiques : biodiversité végétale et animale, etc. En effet, ces polluants peuvent se retrouver dans l'air (poussières) et dans l'eau, où ils deviennent dangereux car potentiellement absorbés par les êtres vivants et donc avoir un impact sur leur santé [8] :

- Certains métaux lourds et métalloïdes sont connus pour leur pouvoir neurotoxique ou cancérigène par ingestion et/ou inhalation [8].
- Beaucoup de solvants halogénés ou leurs produits de dégradation sont reconnus comme substances très toxiques, nocives et parfois cancérigènes. Ils peuvent causer divers troubles, notamment neurologiques aigus et chroniques [8].

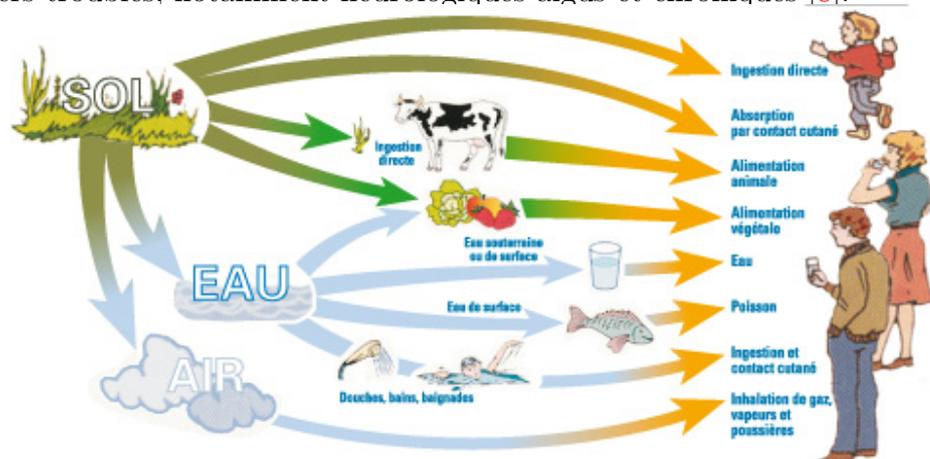


FIGURE 3.2 – Les conséquences de la pollution des sols [9]

3.4 Pollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. La pollution de l'eau a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [10].



FIGURE 3.3 – Pollution d'eau [11]

3.4.1 Rejets des métaux lourds dans l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température). Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations : réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. Les métaux lourds sont parfois des micropolluants qui se concentrent au fur et à mesure et leur toxicité se développe par bioaccumulation [3].

3.4.2 Les causes de la pollution des eaux

- Les activités humaines sont en grande partie responsables de la pollution de l'eau [12].
- Une des premières sources de cette pollution provient de l'utilisation massive d'engrais et de pesticides chimiques utilisés par les exploitations agricoles [12].
- Les bactéries, les virus, les parasites présents dans l'eau provoquent une pollution

bactériologique à grande échelle en transmettant des maladies parfois mortelles aux hommes et aux animaux [12].

- Les déchets plastiques sous la forme de sacs ou de papier d'emballage restent une cause toujours majeure de la pollution des mers, fleuves et océans. Les millions de tonnes de plastique déversées au fil des ans s'accumulent à la surface des océans et mettent à mal l'écosystème marin [12].
- La radioactivité, due en particulier à l'enfouissement sous terrain ou sous-marin de déchets radioactifs, contamine les nappes phréatiques. Les catastrophes nucléaires entraînent une dispersion de radioactivité dans l'atmosphère qui se répand dans l'eau et se retrouve dans la pluie [12].

3.4.3 Les conséquences de la pollution des eaux

- **Pour le social** : quand les populations consomment une eau polluée, cela a des conséquences sur leur santé [13].
- **Pour l'environnement** : elles tuent d'autres espèces en les envahissant. L'homme pour les traiter détruit la biodiversité avec des insecticides ou des herbicides qui polluent la planète [13].
- **Pour l'économie** : de plus en plus d'eau potable disparaît, cela va donc créer des conflits et le prix de l'eau va augmenter [13].

3.5 Pollution d'air

La pollution atmosphérique concerne la dégradation de l'air que nous respirons à cause de substances polluantes qui se retrouvent dans l'atmosphère. Des pics de pollution atmosphérique ont souvent lieu en été. Les principaux polluants atmosphériques sont les particules fines, le dioxyde de soufre, l'ozone, les oxydes d'azote, les composés organiques volatils, etc. La pollution atmosphérique est essentiellement due au transport (véhicules légers ou poids lourds) et des installations de combustion (notamment la combustion de biomasse [14].



FIGURE 3.4 – Pollution d'air [15]

3.5.1 Contamination de l'air par métaux lourds

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes [16] :

- Soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée [16].
- Soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion [16].

Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, véhicules. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules [16].

3.5.2 Les causes de la pollution d'air

La plupart des polluants de l'air sont issus de la combustion des énergies fossiles (gaz, pétrole, charbon). Ces énergies couvrent 80% des besoins en énergie de notre planète.

Mais il est difficile de faire autrement. En brûlant, les énergies fossiles libèrent du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre qui sont extrêmement nuisibles pour l'homme et pour son environnement [17]. Les principales activités qui créent des polluants sont :

- Le transport qui est le champion des causes de pollution de l'air. Il est responsable d'une forte pollution dans les grandes villes, comme Montréal, par exemple, où le transport représente 75% de la pollution atmosphérique [17].
- L'industrie
- Le chauffage domestique [17].
- Les centrales thermiques ou à charbon de production électrique [17].
- Le chauffage au bois qui est une cause de pollution importante dans certaines grandes villes [17].



FIGURE 3.5 – Les causes de la pollution d'air [18]

La pollution atmosphérique peut avoir une origine naturelle comme les éruptions volcaniques qui produisent du dioxyde de soufre et des cendres [17].

3.5.3 Les conséquences de la pollution d'air

La pollution de l'air représente un facteur de risques important de nombreuses affections respiratoires aiguës ou chroniques.

- **Bronchite aiguë et chronique** Les bronchites aiguës sont induites par une fragilisation des bronches aux polluants atmosphériques, qui favorisent la présence d'un

virus ou d'une bactérie.

- **Allergies aux pollens** Les particules fines jouent un rôle important dans l'aggravation des allergies provoquées par les pollens.
- **Cancer des voies respiratoires** Le nombre de cas de cancers des voies respiratoires attribuables à la pollution atmosphérique est difficile à estimer, dans la mesure où cette pathologie est associée à plusieurs facteurs de risques. Le nombre de cas recensés reste peu élevé comparativement aux autres maladies associées à la pollution de l'air.

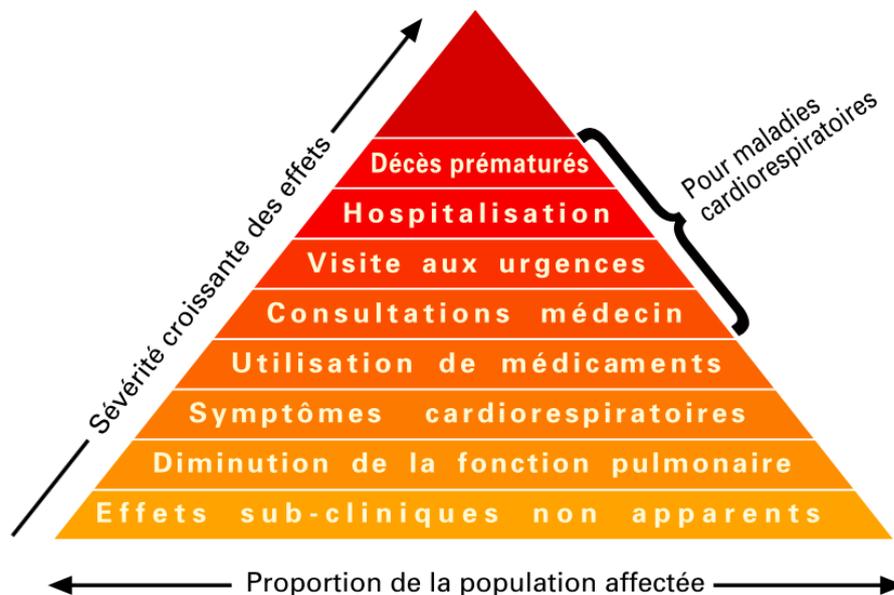


FIGURE 3.6 – Les conséquences de la pollution d'air [19]

3.6 Références

- [1] Pollution de l'environnement. <https://www.idrc.ca/pollution-de-l-environnement.pdf>. 20
- [2] Pollution. <http://www.toupie.org/dictionnaire/>. 20
- [3] Ch.Benoit Faye. *Détection des polluants métalliques particulaires dans les liquides par la spectroscopie de plasma induit par laser*. PhD thesis, Université Lyon, 2014. 20, 21, 25
- [4] J.Baptise Sirven. *Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour*

- le suivi en continu des polluants émis des sources fixes.* PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2006. [20](#), [21](#), [23](#)
- [5] Pollution des sols. <https://sol.ooreka.fr/>. [21](#), [22](#)
- [6] Pollution du sol. <https://www.google.dz/>. [v](#), [22](#)
- [7] Causes de la pollution des sols. <http://www.alcor-controles.fr>. [23](#), [24](#)
- [8] Pollution du sol. santé-environnement. <http://risquesenvironnementaux-collectivites.oree.org/>. [24](#)
- [9] Conséquences de la pollution des sols. <https://www.google.dz/>. [v](#), [24](#)
- [10] Pollution de l'eau. <https://www.dictionnaire-environnement.com/>. [24](#)
- [11] Pollution des eaux. <https://www.google.dz/>. [v](#), [25](#)
- [12] Conséquences de la pollution des sols sur la santé et l'environnement. <http://www.economiesolidaire.com/>. 2011. [25](#), [26](#)
- [13] Article2167. <http://www.ac-grenoble.fr/armorin.crest/>. [26](#)
- [14] Les types de pollution. <https://sites.google.com/site/pollusiondelenvironnement/>. [26](#)
- [15] Pollution de l'air. <https://www.google.dz/>. [v](#), [27](#)
- [16] R.Leygonie. *Les métaux lourds dans l'air : sources, émissions, mesure, effets.* PhD thesis, 1993. [27](#)
- [17] Les causes de la pollution de l'air. <http://lapollutiondelair.e-monsite.com/>. [28](#)
- [18] Cause le pollution de l'air. <https://www.google.dz/>. [v](#), [28](#)
- [19] Conséquences de la pollution de l'air. <https://www.google.dz/>. [v](#), [29](#)
- [20] Pollution de l'air. Conséquences sur la santé. *santé médecine*, <http://sante-medecine.journaldesfemmes.fr>.

Chapitre 4

LIBS et environnement

Sommaire

4.1	LIBS est un outil de détection de la pollution des eaux	32
4.1.1	Analyse des polluants métalliques particulières dans les li- quides par spectroscopie LIBS	32
4.1.2	Laser Induced Breakdown Detection (LIBD) et la LIBS	33
4.2	La détection de la pollution des sols par la technique LIBS	35
4.3	Références	36

Nous avons vu l'influence des nombreux paramètres expérimentaux sur l'interaction laser-matière et sur l'analyse spectroscopique proprement dite. Nous connaissons bien maintenant le fonctionnement de l'outil. Recenser les applications de la LIBS serait pratiquement sans fin tant il est facile de tirer une impulsion laser sur un échantillon quelconque afin d'en interpréter le spectre. Aussi nous nous limiterons au secteur qui nous intéresse, à savoir le secteur de l'environnement [1].

4.1 LIBS est un outil de détection de la pollution des eaux

4.1.1 Analyse des polluants métalliques particuliers dans les liquides par spectroscopie LIBS

La problématique de l'analyse des particules dans les liquides est de plus en plus étudiée. Dans la plupart des publications LIBS, ce problème est abordé sous l'angle des colloïdes. Les colloïdes peuvent être décrits comme des particules en suspension avec une distribution en taille s'échelonnant de 1 nm à 1 μm . Dans le milieu naturel, ces particules peuvent être de compositions diverses qui sont souvent des minéraux, des fragments de roches mais aussi des composés organiques. De manière générale, Il existe un manque de connaissance sur le comportement des particules en suspension. Cependant les colloïdes peuvent grandement influencer le transport des contaminants, comme par exemple les métaux lourds. Selon les cas, pour un composé donné fonction des caractéristiques du milieu liquide, les colloïdes peuvent tout autant augmenter le coefficient de transport que le réduire (coagulation, sédimentation). Ainsi, le transport des métaux lourds qui sont des éléments de basse solubilité, peut potentiellement être facilité par la présence des colloïdes. L'analyse des caractéristiques physico-chimiques des colloïdes dans leur milieu naturel, in-situ et en temps réel a donc motivé le développement de la technique LIBS et la transposition à l'étude de particules polluantes paraît donc parfaitement appropriée [2].

4.1.2 Laser Induced Breakdown Detection (LIBD) et la LIBS

Les techniques présentées ci-dessus sont en majorité des techniques de laboratoire. Une autre méthode d'analyse laser dite LIBD, dont le principe est très proche de la technique LIBS, est souvent présentée en complément des analyses LIBS appliquées à la détection de particules dans les liquides. Tout comme en LIBS, la LIBD consiste à focaliser un faisceau laser dans le liquide où les particules sont en suspension. L'énergie laser est réglée de telle sorte qu'il n'y ait pas de claquage plasma dans ou sur le liquide. Comme les seuils de claquage pour les solides sont inférieurs à ceux des liquides, une particule interagissant avec le faisceau laser génère un plasma. L'imagerie de ce plasma permet de remonter à la taille des particules dans des gammes s'échelonnant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres [2]. Cette technique permet de déterminer la taille de la particule qui est proportionnelle à l'image 2D du plasma généré dans le liquide et recueillie à l'aide d'une caméra CCD. La détermination des tailles des particules est établie comme suit : Pour un faisceau gaussien en mode transverse électromagnétique fondamental, les contours d'irradiance peuvent être calculés et prennent la forme indiquée sur la figure présentée dans l'article de *Bundschuh* [3].

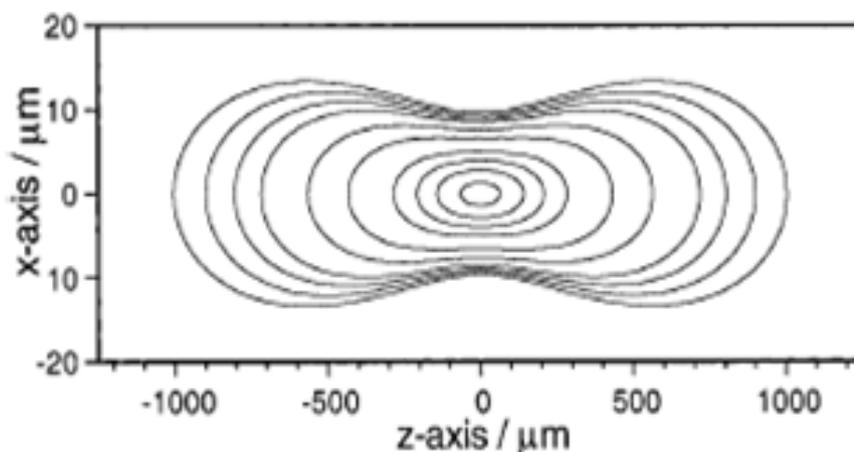


FIGURE 4.1 – Extrait de l'article de Bundschuh et al. illustrant les lignes d'irradiance laser dans un plan perpendiculaire à la surface de la lentille de focalisation [3]

Ainsi, le claquage des particules les plus petites se produira préférentiellement au centre du volume focal où l'irradiance est plus élevée alors que pour les plus grosses, la probabilité de claquage augmente plus loin du centre du volume focal où l'irradiance diminue. *Bundschuh* a montré qu'il est possible de différencier correctement des tailles de

particules le logiciel permet aussi de différencier les claquages simples ou multiples pour une impulsion laser [3]. Dans un autre article dédié à l'utilisation conjointe de la LIBS et LIBD, *Bundschuh* présente des résultats obtenus avec la LIBD sur des particules d'euporium. D'après les auteurs, cette technique permet de détecter des particules avec une taille limite de 2 nm pour des gammes de concentrations s'échelonnant du ng/L au mg/L.

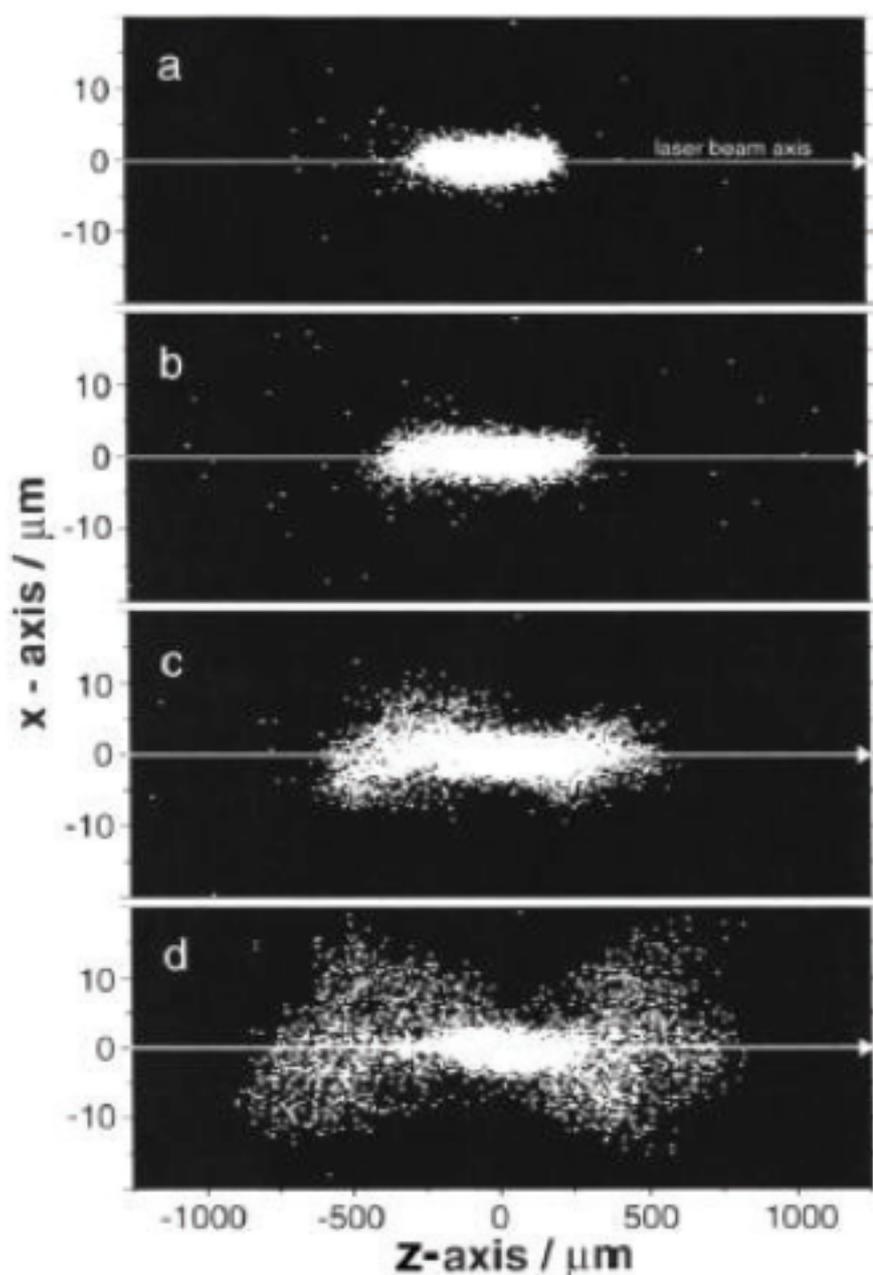


FIGURE 4.2 – Extrait de l'article de Bundschuh et al. représentant différents claquages laser selon les tailles des particules [3]

Comparée à toutes les autres techniques de mesure de tailles de particules, la LIBD est bien adaptée à la problématique de l'analyse *in-situ* des particules dans les liquides

car moins encline à modifier leur état que la plupart des autres techniques. Aussi La technique LIBS est adaptée à ce type d'application. Elle consiste à focaliser un faisceau laser impulsif sur l'échantillon solide, liquide, gaz, ou aérosol. Il se forme alors un plasma dont le rayonnement émis contient la signature de tous les éléments chimiques présents dans le matériau sondé. Elle n'est pas intrusive et il n'y a pas de préparation de l'échantillon. Un système basé sur cette technique appliqué à l'analyse des particules dans les liquides, permettrait de déterminer la nature chimique élémentaire des polluants, notamment les métaux lourds et les concentrations massiques des éléments visés. Ainsi, il apparaît que le couplage LIBS/LIBD permettrait d'accéder à la composition chimique, aux concentrations en masse, en nombre et aux tailles des particules sondées dans le liquide, à la fois in-situ et en temps réel. Ces deux techniques présentent donc un fort intérêt pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques des particules dans les liquides [2].

4.2 La détection de la pollution des sols par la technique LIBS

Dans le champ des études fondamentales sur la LIBS en général et sur les sols en particulier, la compréhension des effets de matrice a fait l'objet de plusieurs travaux, cette dénomination désigne le fait que le signal émis par un élément donné est fonction de son environnement physico-chimique, et il ne réagira pas de la même manière à l'excitation du laser selon qu'il se trouve dans un alliage métallique, dans un sol, dans de l'eau, etc [1]. *Wisbrun et Al* ont publié en 1994 une étude très complète d'échantillons de sable et de sol par LIBS pour une application potentielle sur site. Constatant la faible reproductibilité de la LIBS, les auteurs s'attachent à en comprendre les raisons et à apporter des solutions. Ils suggèrent en particulier l'emploi de techniques de chimométrie pour traiter efficacement les spectres en vue d'une analyse quantitative. Après une investigation détaillée de l'ensemble des paramètres de l'expérience aérosol au-dessus de l'échantillon, formation du cratère, granulométrie, résolution temporelle, énergie et cadence du laser, gaz ambiant, humidité, sources de fluctuations du signal, les auteurs parviennent à des limites de détection pour 6 métaux lourds comprises

entre 10 et 30 ppm, largement inférieures aux normes de l'époque sur les sols agricoles et sur les boues, excepté pour le cadmium. Dans un article non moins exhaustif mais plus orienté plasma, *Jensen et al.* présentent leurs résultats sur des échantillons de sol modèle à base de silice, et envisagent une application à l'analyse in situ de matériel nucléaire. Ils mettent l'accent sur la forte diminution du signal en présence d'eau. Ils n'observent pas d'effet de matrice pour une concentration de l'analyte inférieure à 500 ppm et avancent une limite de détection étonnamment basse de 2 ppb pour le chrome [1].

4.3 Références

- [1] J.Baptise Sirven. *Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis des sources fixes*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2006. [32](#), [35](#), [36](#)

- [2] Ch.Benoit Faye. *Détection des polluants métalliques particulières dans les liquides par la spectroscopie de plasma induit par laser*. PhD thesis, Université Lyon, 2014. [32](#), [33](#), [35](#)

- [3] T. Bundschuh. Determination of size, concentration and elemental composition of colloids with laser-induced breakdown detection spectroscopy (libd/s). *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 2001. [v](#), [33](#), [34](#)

Chapitre 5

Détermination de la concentration des métaux lourds à partir de spectres LIBS

Sommaire

5.1	Création et émission du plasma	38
5.1.1	L'ionisation multiphonique	38
5.1.2	L'effet thermoïonique	39
5.1.3	L'ionisation par effet de Bremsstrahlung inverse ou rayonne- ment de freinage	39
5.2	Modèles d'équilibre	39
5.2.1	Équilibre thermodynamique complet (E.T.C.)	39
5.2.2	Équilibre thermodynamique local (E.T.L.)	41
5.3	Intensité d'une raie d'émission	42
5.4	Fonction de partition	43
5.4.1	Fonction de partition interne pour les espèces monoatomiques	43
5.4.2	Fonction de partition de translation	43
5.4.3	Fonction de partition de réaction	44
5.4.4	Fonctions de partition totale	44
5.5	Détermination de la concentration de métaux lourds présents dans des sols et des eaux pollués	44
5.5.1	Profil Lorentzien	49
5.6	Références	50

Les éléments traces, appelés abusivement métaux lourds, comprennent non seulement les métaux présents à l'état de trace (cadmium, cuivre, mercure, plomb, etc), mais aussi des éléments non métalliques comme l'arsenic, le fluor,.... la plupart d'entre eux, les oligi-éléments, sont nécessaires à la vie en faible dose. Ils peuvent cependant se révéler très nocifs en quantités trop importantes, c'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du zinc (Zn), du vanadium (V), du chrome (Cr) de l'arsenic (As) et du titane (Ti). Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires ou autres. Certains comme l'arsenic, le chrome et le plomb sont cancérigènes. Nous nous proposons, dans ce mémoire, de déterminer la concentration d'éléments lourds présents dans les eaux et les sols pollués à partir de spectre LIBS. Mais avant d'aborder les calculs il est nécessaire de rappeler les bases théoriques de création et d'émission du plasma LIBS.

5.1 Création et émission du plasma

L'interaction d'une impulsion laser suffisamment intense sur un échantillon, crée au point focal un échauffement jusqu'à la vaporisation de la matière. Dans le cas d'une impulsion nanoseconde, l'ablation débute bien avant la fin de l'impulsion laser entraînant ainsi une interaction entre la vapeur atomique en formation et le laser, induisant la formation d'un gaz ionisé appelé plasma. Ce dernier, globalement neutre, est caractérisé par un accroissement d'électrons selon plusieurs processus physiques : l'ionisation multiphonique, l'effet thermoionique et l'ionisation par collisions inélastiques ou effet de Bremsstrahlung inverse [1].

5.1.1 L'ionisation multiphonique

Elle est obtenue par l'absorption simultanée de plusieurs photons suffisamment énergétiques par un atome neutre qui est ionisé par la suite. Ce processus est favorisé par les courtes longueurs d'onde car les photons sont plus énergétiques [1].

5.1.2 L'effet thermoïonique

Il est provoqué par les vibrations des atomes dues à l'énergie thermique lorsque ceux-ci parviennent à surmonter les forces électrostatiques. L'effet croît de manière importante avec l'augmentation de la température, mais est toujours présent pour les températures au-dessus du zéro absolu [1].

5.1.3 L'ionisation par effet de Bremsstrahlung inverse ou rayonnement de freinage

correspond à l'absorption de photons par les électrons libres au cours des collisions inélastiques avec les atomes neutres et ceux ionisés [1].

Au cours d'une expérience LIBS, le plasma généré s'étend de manière transitoire dès la fin de l'impulsion laser. Ensuite, il se refroidit, se dilate et ses éléments (atomes électrons, ions) vont se recombiner. Sa durée de vie dépend des paramètres expérimentaux tels que la longueur d'onde laser, la durée d'impulsion laser, l'éclairement, la nature de l'échantillon. Le plasma perd son énergie de façon radiative et thermique à cause des échanges et des collisions avec le milieu ambiant. Ses paramètres physiques caractéristiques tels que sa densité électronique N_e et sa température T baissent au cours du temps [1].

5.2 Modèles d'équilibre

5.2.1 Équilibre thermodynamique complet (E.T.C.)

Un plasma est dit en équilibre thermodynamique complet (E.T.C.) lorsque tous les processus d'échange d'énergie se produisant dans le milieu sont contrebalancés par les processus inverses. Ils obéissent au principe de la micro-réversibilité des processus élémentaires. L'état du système est décrit de manière complète, pour les particules et le rayonnement, à partir de la température et de la pression totale. Les lois qui les régissent sont les lois de Maxwell (fonction de distribution des vitesses et des particules), de

Boltzmann (population des états excités), de Saha (équilibre d'ionisation) et de Planck (rayonnement d'un corps noir) [2].

loi de Maxwell

Décrit la distribution des énergies cinétiques des particules. Elle s'applique dans un milieu homogène et stationnaire lorsque le nombre de collisions élastiques est suffisant [3].

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2 \times \pi K_B T_c}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T_c}\right) \times 4\pi v^2 dv \quad (5.1)$$

Avec : m : la masse de la particule.

V : sa vitesse ($\text{cm} \times \text{s}^{-1}$).

K_B : la constante de Boltzmann ($\text{erg} \times \text{K}^{-1}$).

T_c : la température cinétique du plasma.

loi de Boltzmann

Régit la répartition de la population des espèces atomiques sur leurs niveaux électroniques. Elle décrit les équilibres d'excitation et de désexcitation des différents niveaux énergétiques via les collisions inélastiques avec les électrons. Pour une espèce donnée le nombre d'atomes ou d'ions dans un certain état d'excitation N_k est alors décrit par [3].

$$N_k = N_0 \frac{g_k \exp\left(-\frac{E_k}{K_B T_{\text{exc}}}\right)}{Z(T_{\text{exc}})} \quad (5.2)$$

Avec : g_k : le poids statistique du niveau considéré.

E_k : son énergie d'excitation (eV).

T_{exc} : la température d'excitation (K).

N_0 : la densité totale des espèces émettrices dans le plasma (cm^{-3}).

$Z(T_{\text{exc}})$: la fonction de partition de cette espèce à T_{exc} (sans unité).

La loi de Saha

Décrit la population des différents ions en présence. Elle représente l'équilibre entre les réactions d'ionisation et de recombinaison [3].

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} N_e = 2 \frac{Z_{i+1}(T_{\text{ion}})}{Z_i(T_{\text{ion}})} \left(\frac{(2\pi m_e k_B T_{\text{ion}})^{3/2}}{h^3} \right) \exp - \frac{E_\infty - \Delta E_c}{k_B T_{\text{ion}}} \quad (5.3)$$

Avec : N_e : la densité électronique (cm^{-3}).

m_e : la masse d'un électron(g).

T_{ion} : la température ionique, aussi appelée température d'ionisation (K).

h : la constante de Planck ($\text{erg} \times s$).

E_∞ : l'énergie potentielle d'ionisation de l'espèce la moins ionisée (erg).

ΔE_c : une correction appliquée à cette dernière valeur (erg).

La loi de Planck

Décrit la distribution de la densité spectrale d'énergie du rayonnement dans le vide $\omega(\nu)(\text{erg} \times \text{cm}^{-3} \times \text{Hz}^{-1})$ [3].

$$\omega(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \times \left[\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T_r}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (5.4)$$

Avec : h : la constante de Planck ($\text{erg} \times s$).

c : la vitesse de la lumière($\text{cm} \times s^{-1}$).

T_r : la température radiative.

5.2.2 Équilibre thermodynamique local (E.T.L.)

Pour décrire un plasma, il convient d'introduire la notion d'équilibre thermodynamique (ET). Dans une telle hypothèse, il y a micro-réversibilité de tous les processus susceptibles de modifier la population des niveaux atomiques : excitation et désexcitation par collision ou par rayonnement. En cas de plasmas induits par impact laser, l'équilibre complet n'est jamais réalisé à cause de l'existence de gradients de température et de densités d'espèces mais surtout parce qu'une grande partie du rayonnement

émis est réabsorbé par le plasma : la loi de Planck n'est plus vérifiée [4]. Cependant, lorsque la densité électronique du plasma est suffisamment élevée, les phénomènes collisionnels deviennent prépondérants devant les processus radiatifs et il est possible de supposer que l'équilibre thermodynamique est établi localement en chaque point du plasma. On parle alors d'équilibre thermodynamique local (ETL). Typiquement, pour un plasma LIBS usuel réalisé sur un échantillon solide, la température est de l'ordre de 10000 °K et l'ETL est alors réalisé dès que $N_e \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Il est à noter cependant que ce critère est une condition nécessaire pour qu'un plasma soit à l'ETL mais non suffisante. De la même manière que pour la densité électronique N_e , un critère seuil sur la température est nécessaire pour décrire de manière rigoureuse un plasma à l'ETL [4].

5.3 Intensité d'une raie d'émission

Dans les conditions d'ETL, la population des atomes et des ions sur les différents états excités suit la statistique de Boltzmann. Lors de la transition d'un état électronique d'un niveau haut i vers un niveau inférieur j , l'intensité mesurée de la raie d'une espèce atomique dans un certain état d'ionisation x est donnée par l'équation suivante :

$$I_{i \rightarrow j} = F(\lambda_{ij}) C_x N_0 \frac{g_i A_{ij}}{Z_x(T_{\text{exc}})} \exp\left[-\frac{E_i}{K_B T_{\text{exc}}}\right] \quad (5.5)$$

Avec : $F(\lambda_{ij})$: est un facteur expérimental prenant en compte l'efficacité spatiale et spectrale du système de collecte et de détection à la longueur d'onde (λ_{ij}) de la raie.

C_x : est la concentration de l'espèce dans l'état d'ionisation considéré.

N_0 : est la densité d'atomes dans le plasma.

g_i : est le poids statistique du niveau d'énergie de départ i de la raie d'émission.

A_{ij} : est la probabilité de transition de la raie considérée.

$Z_x(T_{\text{exc}})$: est la fonction de partition de l'atome.

E_i : l'énergie du niveau excité à partir duquel la transition a lieu.

T_{exc} : la température d'excitation.

5.4 Fonction de partition

5.4.1 Fonction de partition interne pour les espèces monoatomiques

Dans le cas d'une espèce monoatomique, il n'y a pas de niveaux de vibration et de rotation. La fonction de partition interne est alors simplement donnée par $Q_{int,i}=Q_{elec,i}$ [5]. Le calcul des fonctions de partition internes est rendu possible à cause de l'existence d'un abaissement du potentiel d'ionisation (API), qui limite le nombre de niveaux électroniques à prendre en compte. L'API est calculé au moyen de la théorie de Debye-Hückel. On l'exprime en eV de la manière suivante :

$$API(eV) = (r + 1) \times 2.087 \times 10^{-11} \sqrt{\frac{n_e + \sum z_i^2 n_i}{T}} \quad (5.6)$$

Où r est le degré d'ionisation de l'espèce considérée ($r = 0$ pour les neutres, $r = 1$ pour les ions une fois chargés, ...). z_i est la charge de l'espèce i .

n_i est la densité exprimée en m^{-3} . La fonction de partition s'obtient alors par la relation :

$$Q_{int,i} = \sum g_j \exp\left(\frac{-E_j}{KT}\right) \quad (5.7)$$

g_j et E_{rj} sont respectivement la dégénérescence et l'énergie du j^{me} niveau électronique, N est le nombre d'états électroniques atomiques considérés (limité par la valeur de l'API) [5].

5.4.2 Fonction de partition de translation

Elle est donnée par la relation :

$$Q_{trans,i} = \frac{KT}{P} \left(\frac{2\pi m_i KT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.8)$$

Où : P est la pression.

m_i est la masse de l'espèce chimique considérée.

5.4.3 Fonction de partition de réaction

La fonction de partition de réaction d'une espèce chimique i est liée aux énergies mises en jeu lors de réactions chimiques (ionisation, dissociation, ...) [5]. Elle est simplement donnée par la relation :

$$Q_{\text{reac},i} = \exp\left(\frac{-E_{\text{ref},i}}{KT}\right) \quad (5.9)$$

$E_{\text{ref},i}$ est l'énergie de référence de l'espèce chimique en question. Si on prend l'exemple d'un ion atomique une fois chargé A^+ , son énergie de référence $E_{\text{ref}}(A^+)$ est simplement donnée par l'énergie d'ionisation de l'atome A [5].

5.4.4 Fonctions de partition totale

A partir des différentes fonctions de partition définies ci-dessus, on peut écrire la fonction de partition totale d'une espèce chimique i sous la forme [5] :

$$Q_{\text{tot},i} = Q_{\text{trans},i} \times Q_{\text{int},i} \times Q_{\text{reac},i} = \frac{KT}{P} \left(\frac{2\pi m_i KT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times Q_{\text{int},i}(T) \times \exp\left(\frac{-E_{\text{ref},i}}{KT}\right) \quad (5.10)$$

On définit également la fonction de partition totale volumique (exprimée en m^{-3}) d'une espèce chimique i par la relation [5] :

$$Q = \frac{Q_{\text{tot},i}}{V} = \left(\frac{2\pi m_i KT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times Q_{\text{int},i}(T) \times \exp\left(\frac{-E_{\text{ref},i}}{KT}\right) \quad (5.11)$$

Cette dernière fonction de partition est très importante car c'est celle qui intervient dans l'expression de la loi d'action de masse [5].

5.5 Détermination de la concentration de métaux lourds présents dans des sols et des eaux pollués

Dans ce mémoire on s'intéresse à la détermination de la concentration de 3 métaux lourds qui sont le chrome, le titane et le cuivre. Le choix de ces éléments a été motivé

d'une part par le fait de leurs effets néfaste sur la santé de l'homme et d'autre part parce qu'ils sont présents dans les sols et les eaux pollués. La détermination de la concentration d'un élément est directement liée à la connaissance de l'intensité de la raie émise par cet élément par le biais de l'équation 5.5. Pour la détermination des intensités des raies d'intérêt nous nous sommes mis dans les conditions LIBS à savoir une densité électronique n_e du plasma qui varie entre $10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et des températures électroniques T_e entre 0.5 eV et 1.5 eV ($1 \text{ eV} = 10000 \text{ K}$). Nous avons considéré un plasma stationnaire, homogène et à l'équilibre thermodynamique local. Par voie de conséquence le plasma considéré est collisionnel (taux collisionnels \gg taux radiatifs) et on a une évolution quasi-statique des paramètres du plasma (n_e , T_e).

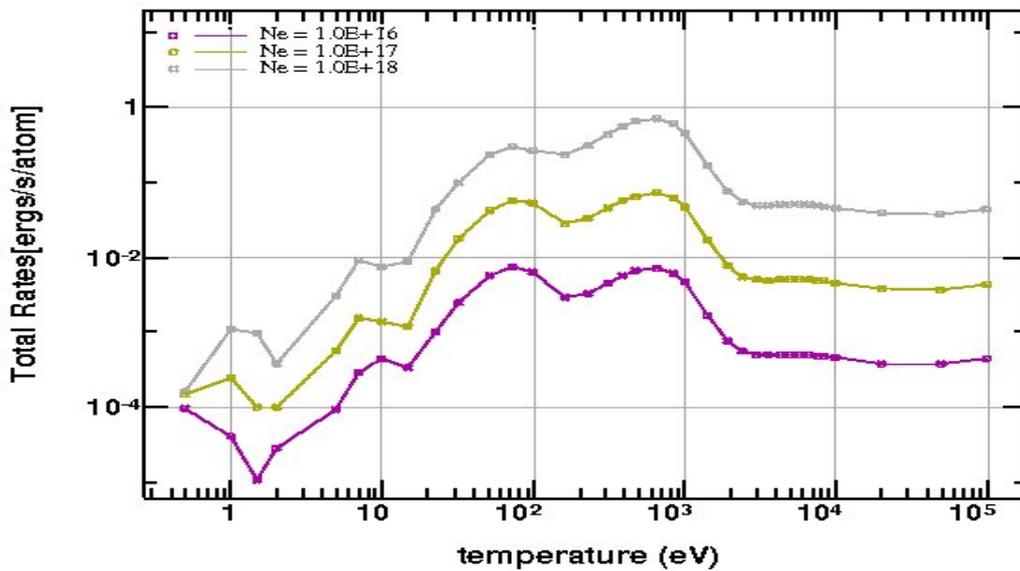


FIGURE 5.1 – Taux radiatifs du Cr en fonction de la température pour trois valeurs de la densité électronique 10^{16} , 10^{17} et 10^{18} cm^{-3}

Nous présentons dans les figures 5.1, 5.2 et 5.3 les taux radiatifs en fonction de la température pour trois valeurs de la densité électronique $10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour les 3 éléments considérés dans notre travail le Cr (figure 5.1), le Ti (figure 5.2) et le Cu (figure 5.3). Ces résultats ont été obtenus par le code *Flychok*. Nous remarquons que pour les 3 éléments les taux radiatifs dans le domaine de température qui nous intéresse (entre 0.5 eV et 1.5 eV) sont de l'ordre de $10^{-5} \text{ erg/s/atom}$.

Les spectres d'émission LIBS ont été générés en utilisant l'interface ASD de la base de données LIBS de NIST [6] pour une densité électronique de 10^{16} cm^{-3} et une température électronique de 1 eV. Dans notre étude nous avons supposé un plasma optiquement

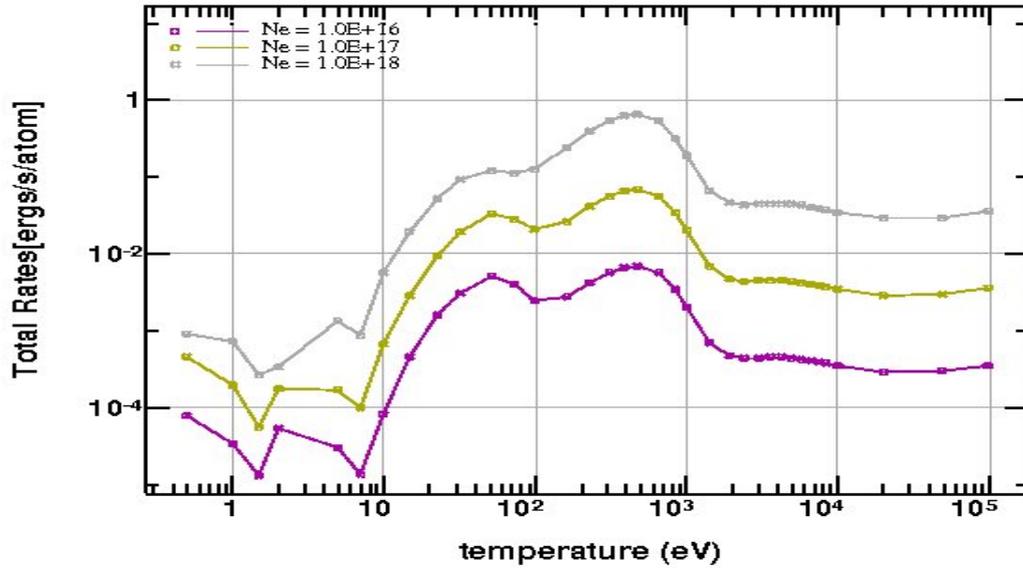


FIGURE 5.2 – Taux radiatifs du Ti en fonction de la température pour trois valeurs de la densité électronique 10^{16} , 10^{17} et 10^{18} cm^{-3}

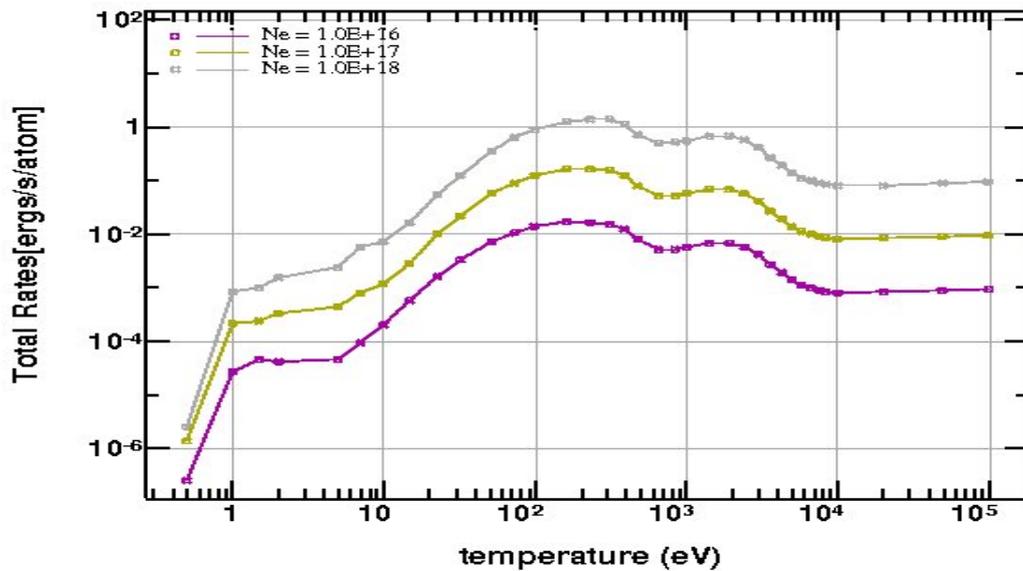


FIGURE 5.3 – Taux radiatifs du Cu en fonction de la température pour trois valeurs de la densité électronique 10^{16} , 10^{17} et 10^{18} cm^{-3}

mince pour éviter l'auto-absorption des raies, et aussi nous avons choisis de calculer le spectre d'émission dans le vide pour éviter le phénomène de matrice(généré par les gaz ambiants comme l'argon, l'hélium ou l'air) et qui a un effet sur l'intensité des raies d'émission.

Les caractéristiques des raies utilisées pour la détermination des concentrations dans notre étude ont été extraites du NIST et sont regroupées dans le tableau suivant.

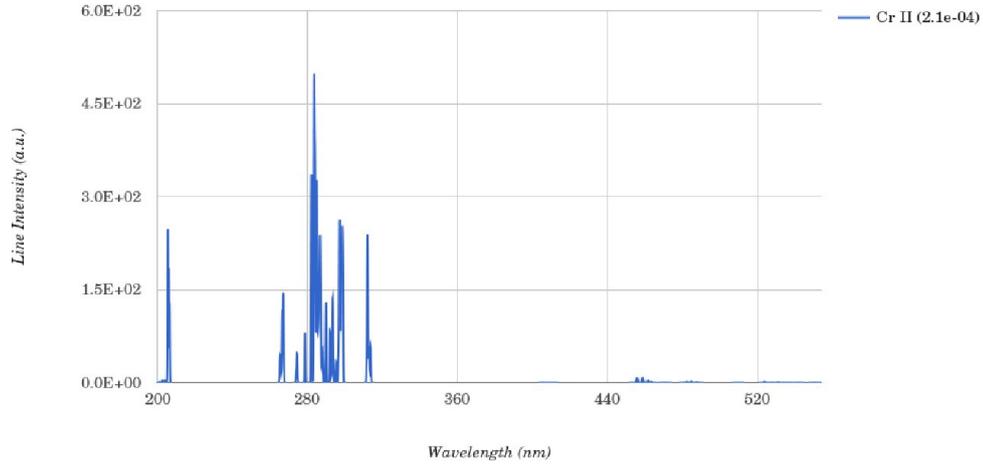


FIGURE 5.4 – Spectre Saha/LTE pour le CrII à $T_e = 1$ eV et $N_e = 10^{+16}$ cm^{-3} , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse

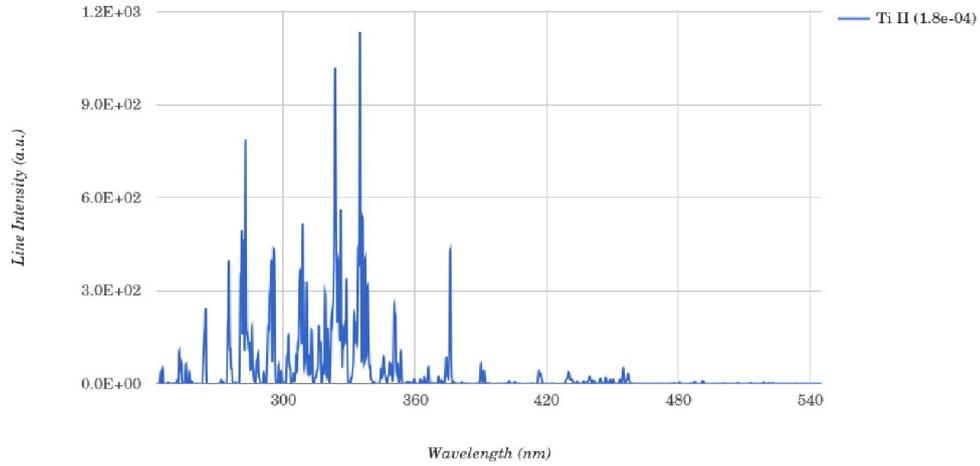


FIGURE 5.5 – Spectre Saha/LTE pour le TiII à $T_e = 1$ eV et $N_e = 10^{+16}$ cm^{-3} , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse

TABLEAU 5.1 – Longueurs d'ondes, probabilités radiatives, énergies des niveaux supérieurs et inférieurs et leurs configurations pour chaque ion d'intérêt dans nos calculs.

Ion	$\lambda_{ji}(nm)$	$A_{ji} \text{ s}^{-1}$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	$E_j (\text{cm}^{-1})$	configuration E_i	configuration E_j
CrII	283.64	2.0e+08	35 607.5091	70 852.1621	$3d^4(^3F)4s \ ^2F$	$3d^4(^3G)4p \ ^2F$
CuII	213.6	4.59e+08	21 928.7326	68 730.8876	$3d^94s \ ^3D$	$3d^94p \ ^3F$
TiII	336.12	1.58e+08	225.7039	29 968.3304	$3d^2(^3F)4s \ ^3F$	$3d^2(^3F)4p \ 4^G$

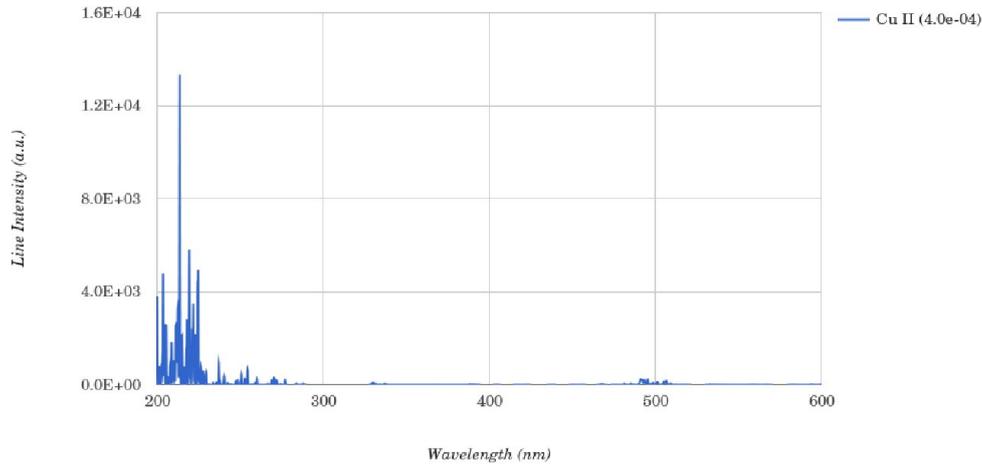


FIGURE 5.6 – Spectre Saha/LTE pour le CuII à $T_e = 1$ eV et $N_e = 10^{16}$ cm^{-3} , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse

Les fonctions de partitions qui interviennent dans l'équation 5.5 ont été extraites de [7]. Les résultats obtenus du calcul des concentrations du chrome, du cuivre et du titane, en supposant un plasma LIBS généré sous vide, sont présentés dans le tableau 5.2.

TABLEAU 5.2 – Résultats obtenus des concentrations (en ppm) du chrome, du cuivre et du titane comparés aux gammes de concentrations observées pour divers horizons de sols ordinaires [8]

Eléments	Concentrations obtenues	valeurs courantes	Anomalie modérée	Forte anomalie
Chrome	116.7	10 - 90	90 - 150	150 - 534
Cuivre	19.3	2 - 20	20 - 62	–
Titane	9.1	0.10 - 1.7	2.4 - 4.4	7 - 55

les valeurs retrouvées sont surestimées, ceci est due aux approximations faites pour des raisons de simplification des calculs. Aussi l'élargissement des raies n'a pas été pris en compte. Pour une rigueur dans les calculs il aurait fallut estimer le profil élargie des raies d'émission notamment par effet Starck. Cet effet est également responsable du décalage du maximum de la raie vers les courtes longueurs d'onde lorsque la densité électronique est élevée [8]

5.5.1 Profil Lorentzien

Le profil de Lorentz correspond au profil des raies élargies par les effets dus à l'interaction de l'atome ou de l'ion émetteur chargées (effet Stark) ou non (effets de résonance et de Van der Waals). Lorsque les interactions mettent en jeu des électrons, dont les vitesses de déplacement sont très grandes devant celles des particules émettrices, nous considérons les collisions comme des phénomènes ponctuels dans le temps. L'approximation des impacts est alors utilisée pour déterminer les élargissements correspondants [9].

Un profil lorentzien est caractérisé par l'expression suivante :

$$P^L(\lambda) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta\lambda_{1/2}}{\delta\lambda_{1/2}^2 + \Delta\lambda^2} \quad (5.12)$$

$\delta\lambda_{1/2}$ Étant la largeur à mi-hauteur. Le coefficient d'émission spectrale d'une raie s'écrit :

$$\epsilon_{ji}(T) = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ji}} A_{ji} n_j(T) P_{ji}(\lambda, T) \quad (5.13)$$

avec n_j la densité du niveau émetteur de l'atome, A_{ji} la probabilité de transition spontanée et le P_{ji} profil normalisé de la raie vérifiant pour une température T donnée :

$$\int_0^{+\infty} P_{ji}(\lambda) d\lambda = 1 \quad (5.14)$$

La largeur à mi-hauteur des raies élargies par effet Stark a pour expression approchée [10].

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 1.6 \times 10^{-24} \Upsilon \frac{i^6 (j-1)j^3}{g_i 2} n_e \quad (5.15)$$

$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ est en m et n_e est en m^{-3} . j est le nombre quantique principal du niveau supérieur de la transition, et i celui du niveau inférieur, g_i est la dégénérescence du niveau bas, Υ est égal à $1/4$ lorsque $i = 1$ et $j = 2$, et à 1 pour les autres transitions. On peut donc en déduire l'expression du profil normalisé pris au centre des raies élargies

par effet Stark [11].

$$P_{\text{Stark}}(\lambda_0) = \frac{1}{\pi \Delta \lambda_{\text{Stark}}} \quad (5.16)$$

En tenant compte de l'élargissement des raies par effet Stark nous avons recalculer les intensités des raies et nous avons re-estimé les concentrations des trois éléments (chrome, cuivre et titane) en utilisant les raies dont les caractéristiques ont été tabulés dans 5.1. Nous avons obtenues une amélioration de 20% dans le cas de la concentration du Chrome et de 12% pour le cuivre. Par contre pour le titane les valeurs restent éloigné en raison de l'importance des recombinaisons ioniques qui ne peuvent être négligé pour cet ion.

5.6 Références

- [1] L.Patatut. *Développement d'un dispositif de LIBS pour l'analyse quantitative en ligne des procédés de purification du silicium fondu*. PhD thesis, Université GRENOBLE ALPES, 2015. 38, 39
- [2] Ch.Benchrif. *Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis des sources fixes*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2011. 40
- [3] Ch.Benoit Faye. *Détection des polluants métalliques particulières dans les liquides par la spectroscopie de plasma induit par laser*. PhD thesis, Université Lyon, 2014. 40, 41
- [4] J.C DIAZ ROSADO. *étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2012. 42
- [5] M.Boudhib. *Analyse d'aérosols par méthodes LIBS sans étalonnage et LIBS couplée à une cellule radio- fréquence utilisée comme piège à particules*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2017. 43, 44
- [6] National Institute of Standards and Technology agency. ■ nist atomic spectra

database ■. Disponible sur : <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>, [En ligne].

45

- [7] Robert L. Kurucz. Site personnel regroupant ses travaux sur la physique atomique d'éléments neutres et ionisés plongés dans des plasmas. <http://kurucz.harvard.edu/atoms.html>, 2013. 48
- [8] J.Baptise Sirven. *Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis des sources fixes*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2006. vii, 48
- [9] H.R.Griem. *Spectral line broadening by plasmas*. 1974. 49
- [10] H.W.Drawin et F.Emard. *Beitr. Plasma phys.*, 13 :143–168, 1973. 49
- [11] R.D.Present. *Kinetic Theory of Gases*. 1958. 50

Chapitre 6

Conclusion

Dans ce mémoire nous nous sommes penchés sur un problème d'actualité qui est la pollution de l'environnement et l'intérêt qu'apporte la technique LIBS quand à la détermination de la concentration en métaux lourds de sites pollués qui peuvent être aussi bien des sols, des eaux ou l'air.

L'objectif de ce travail de mémoire était de modéliser des plasmas LIBS émis par des métaux lourds dans le but d'une étude qualitative afin de déterminer leurs concentrations. Dans ce mémoire on s'était intéressé à trois métaux lourds qui sont le chrome, le titane, et le cuivre. Le choix de ces éléments a été motivé d'une part parce qu'ils sont présents dans les sols, les eaux et l'air pollués. Mais surtout par le fait de leurs effets néfastes sur la santé de l'homme et la connaissance de leurs concentrations est très importante pour la détection du taux de pollution de l'environnement.

Les concentrations ont été déterminées à partir des intensités des raies émises par le CrII, le TiII et le CuII, en assumant un plasma stationnaire, homogène et à l'équilibre thermodynamique local, avec une évolution quasi-statique des paramètres du plasma (n_e , T_e). Les résultats obtenus des concentrations (en ppm) du chrome, du cuivre et du titane ont été comparés aux gammes de concentrations observés pour divers horizons de sols ordinaires. Nos valeurs obtenues étaient légèrement surestimées due aux approximations faites pour des raisons de simplification des calculs. Pour y remédier, nous avons calculé l'intensité des raies en tenant compte du profil élargi par effet Stark en assumant un profil lorentzien des raies d'intérêt, nous avons obtenues une

amélioration de 20% dans le cas de la concentration du Chrome et de 12% pour le cuivre. Par contre pour le titane les valeurs restent éloigné en raison de l'importance des recombinaisons ioniques qui ne peuvent être négligé pour cet ion.

Comme perspectives, il serait intéressant pour une étude qualitative rigoureuse de considérer l'évolution temporelle du plasma LIBS qui passe par plusieurs étapes successives et indépendantes et dont les processus microscopiques impliqués diffèrent d'une étape à une autre : l'ionisation multiphotonique lors de l'initiation du plasma, le Bremsstrahlung inverse lors de la croissance. L'expansion du plasma entraîne une augmentation de la pression et les collisions électroniques augmentent. Lorsque l'impulsion laser est terminée, les collisions électroniques entretiennent le plasma pendant quelques microsecondes et puis les recombinaisons radiatives et les recombinaisons à trois corps prédomineront jusqu'à la relaxation complète du plasma. Par voie de conséquence un modèle collisionnel-radiatif est plus adapté pour une étude réaliste des plasmas LIBS.

Résumé : La spectroscopie d'émission du plasma induit par laser conduit à la technique LIBS est une technique d'analyse chimique élémentaire entièrement optique, rapide, et ne nécessitant aucun contact. La possibilité de faire des mesures de terrain avec des instruments compacts a très tôt motivé le développement de la LIBS pour la surveillance de l'environnement, qu'il s'agisse de l'air, des eaux ou des sols. Pour ces applications, ce sont en général les pollutions par les métaux lourds qui sont recherchées. L'objectif de ce travail de mémoire est de modéliser des plasmas LIBS émis par des métaux lourds dans le but d'une étude qualitative afin de déterminer leurs concentrations. Dans ce mémoire on s'intéresse à trois métaux lourds qui sont le chrome, le titane, et le cuivre. Le choix de ces éléments a été motivé d'une part parce qu'ils sont présents dans les sols, les eaux et l'air pollués. Mais surtout par le fait de leurs effets néfastes sur la santé de l'homme et la connaissance de leurs concentrations est très importante pour la détection du taux de pollution de l'environnement.

Abstract

Laser Induced Breakdown Spectroscopy LIBS is an elemental chemical analysis technique that is completely optical, fast and requires no contact. The possibility of making field measurements with compact instruments has very early motivated the development of the LIBS technique for the monitoring of the environment, whether in the air, water or soil. For these applications, it is generally the pollution by heavy metals that are sought.

The aim of this work is a modelisation of LIBS plasmas emitted by three heavy metals which are chromium, titanium, and copper for the purpose of a qualitative study to determine their concentrations. The choice of these elements was motivated on the one hand because they are present in polluted soils, water and air. In the other hand because of their adverse effects on human health. The knowledge of their concentrations is very important for the detection of the environmental pollution rate.

ملخص

الليزر الطيفي الناتج عن انبعاث البلازما الذي أدى إلى تقنية ليبس هو تقنية تحليل كيميائي عنصري بصري وسريع وغير متصل بالكامل. وقد حفزت إمكانية القياسات الميدانية مع الأدوات المدمجة في وقت مبكر جدا تطوير ليبس للرصد البيئي، سواء كان الهواء أو الماء أو التربة. بالنسبة لهذه التطبيقات، فإنها عادة ما تكون ملوثة بالمعادن الثقيلة المطلوبة. الهدف من هذا العمل هو وضع نماذج لبث ليبس المنبعثة من المعادن الثقيلة لغرض دراسة النوعية لتحديد تركيزها. في هذه الرسالة، نهتم بثلاث معادن ثقيلة هي الكروم والتيتان والنحاس. كان الدافع وراء اختيار هذه العناصر من جهة لأنها موجودة في التربة الملوثة والمياه والهواء. ولكن بصفة خاصة بسبب آثارها السلبية على صحة الإنسان ومعرفة تركيزاتها مهم جدا للكشف عن معدل التلوث البيئي.