



HAL
open science

Spectroscopie d'émission de plasma produit par ablation laser (LIBS) pour l'analyse élémentaire hors du laboratoire

Jean-Baptiste Sirven

► **To cite this version:**

Jean-Baptiste Sirven. Spectroscopie d'émission de plasma produit par ablation laser (LIBS) pour l'analyse élémentaire hors du laboratoire. Chimie analytique. Université Paris Sud, 2019. tel-04548230

HAL Id: tel-04548230

<https://cea.hal.science/tel-04548230>

Submitted on 16 Apr 2024

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.



Université Paris-Sud
UFR des Sciences (Orsay)

Habilitation à Diriger des Recherches

Spectroscopie d'émission de plasma produit par ablation laser (LIBS) pour l'analyse élémentaire hors du laboratoire

Jean-Baptiste Sirven
Ingénieur-chercheur au CEA Saclay

Soutenue à Saclay le 26 juin 2019 devant le jury composé de :

Dr Sylvie Delpech	IPN (Orsay)	Présidente
Pr Mohamad Sabsabi	CNR (Boucherville, Canada)	Rapporteur
Dr Jean-Michel Roger	Irstea (Montpellier)	Rapporteur
Pr Abdallah Lyoussi	CEA (St Paul lez Durance)	Rapporteur
Dr Jean-Paul Booth	LPP (Palaiseau)	Examineur
Dr Christophe Pécheyran	Iprem (Pau)	Examineur

Table des matières

1. Introduction	5
2. CV et production scientifique.....	8
2.1 Curriculum Vitae.....	8
2.2 Liste des publications et communications.....	9
2.2.1 Publications dans des revues internationales à comité de lecture	9
2.2.2 Brevets.....	10
2.2.3 Autres publications.....	11
2.2.4 Conférences invitées.....	11
2.2.5 Communications orales en conférence internationale.....	12
2.2.6 Communications orales en conférence nationale	14
2.2.7 Communications par affiche en conférence internationale.....	15
2.2.8 Communications par affiche en conférence nationale	16
2.2.9 Séminaires.....	17
2.2.10 Rapports CEA.....	18
2.3 Projets et collaborations (hors CEA)	20
3. Activités de recherche.....	21
3.1 Développement d'approches multivariées pour optimiser l'analyse qualitative et quantitative.....	21
3.1.1 Optimisation des paramètres expérimentaux.....	22
3.1.2 Identification de matériaux.....	23
3.1.3 Analyse quantitative	25
3.1.4 Conclusion	27
3.2 Analyse d'aérosols et de particules.....	27
3.2.1 Analyse d'aérosols micrométriques	28
3.2.2 Analyse en ligne d'un procédé de production en phase gazeuse de nanopoudres de SiC.....	29
3.2.3 Surveillance des nanoparticules en suspension dans l'atmosphère de travail	30
3.2.4 Vers l'analyse élémentaire de nanoparticule individuelle.....	31
3.2.5 Conclusion	33

3.3	Développements analytiques dans le domaine nucléaire	33
3.3.1	Analyse de la pureté du sodium liquide.....	33
3.3.2	Contrôle en ligne de procédé de fabrication de matériaux nucléaires	35
3.3.3	Analyse isotopique par la technique LAMIS.....	36
3.3.4	Conclusion	37
3.4	Organisation de circuits de comparaison inter-laboratoires	37
4.	Perspectives et projets de recherche.....	39
4.1	Transfert d'étalonnage basé sur les propriétés des matériaux	40
4.2	Dimension temporelle du signal et effets de matrice	41
4.3	Vers l'analyse isotopique de terrain	42
4.4	Conclusion.....	43
5.	Références bibliographiques	45
6.	Activités d'enseignement et d'encadrement.....	47
6.1	Activités d'enseignement	47
6.2	Activités d'encadrement.....	47
6.2.1	Thèses encadrées.....	47
6.2.2	Post-doctorants et CDD encadrés	48
6.2.3	Stages encadrés	49
7.	Autres activités	50
7.1	Activités d'expertise	50
7.1.1	Participation à des jurys de thèse.....	50
7.1.2	Activité de referee.....	51
7.1.3	Expertise de projets.....	51
7.1.4	Participation à des groupes de travail	51
7.2	Organisation de conférences.....	51
7.3	Actions de communication.....	51

1. Introduction

Ce document constitue mon mémoire présenté en vue d'obtenir l'Habilitation à Diriger des Recherches. Il dresse un bilan personnel de 15 ans de travaux centrés sur la technique LIBS (*laser-induced breakdown spectroscopy*) et ses applications dans le domaine de l'analyse élémentaire hors du laboratoire. La LIBS consiste à focaliser une impulsion laser à la surface d'un échantillon et à analyser le spectre d'émission du plasma qui en résulte. Les raies atomiques détectées permettent alors de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. Comme présenté en détail dans la suite, cette thématique a été au cœur de mon parcours scientifique depuis ma thèse.

Bref historique de la LIBS

Peu de temps après l'invention du laser en 1960, des chercheurs américains ont proposé d'utiliser ce nouveau système pour réaliser l'ablation d'un matériau couplée à une excitation de la vapeur par décharge électrique, suivie d'une analyse par spectroscopie d'émission [1]. Au cours de la même période, une équipe de la Société française de céramique a publié la première communication sans source d'excitation auxiliaire [2]. On peut donc dire que la LIBS telle qu'on la conçoit aujourd'hui est une technique née en France, et qu'il s'agit de l'une des toutes premières applications du laser.

Ces travaux pionniers ont conduit au développement rapide de systèmes commerciaux, qui ne rencontrèrent pas le succès en raison du manque de fiabilité des lasers de l'époque et des performances analytiques limitées par rapport aux techniques existantes [3]. Après l'apparition des lasers YAG, la LIBS a connu un nouvel essor dans les années 1980, tiré par deux applications principales : l'analyse d'air et d'aérosols [4] [5], et l'analyse en environnement nucléaire [6] [7]. Dans les deux cas, la possibilité de réaliser des mesures en ligne, directes et rapides, constituait la motivation principale des développements réalisés.

Dans cette même optique, les applications de la LIBS ont commencé à se multiplier dans les années 90, avec l'utilisation croissante des détecteurs multicanaux (barrettes de photodiodes, caméras CCD), couplés plus tard à un intensificateur d'image procurant un gain de signal et une résolution temporelle à l'échelle nanoseconde. La démocratisation des spectromètres à Echelle à partir des années 2000, permettant d'enregistrer des spectres de haute résolution sur une large bande spectrale, a encore amplifié cette tendance.

La recherche en LIBS depuis les années 2000

Depuis 2003, date à laquelle j'ai commencé ma carrière de chercheur, la recherche en LIBS sur la scène internationale a considérablement évolué. Quelques faits me semblent particulièrement marquants ; leur sélection est nécessairement subjective mais elle a pour but d'apprécier le dynamisme de la thématique et de la communauté.

De nombreuses équipes issues de pays en développement ont émergé notamment en Amérique du Sud et surtout en Chine, dont la communauté a connu un essor impressionnant. Le nombre d'articles publiés chaque année continue de croître exponentiellement. Certains domaines très explorés il y a 15 ans sont devenus plus marginaux, comme la LIBS femtoseconde ou la LIBS à double impulsion, tandis que d'autres sont fortement montés en puissance, tels que les méthodes multivariées ou plus récemment la cartographie élémentaire. La technique s'est progressivement taillée une place confortable dans les conférences de chimie analytique installées de longue date,

telles que SciX. En parallèle, plusieurs conférences régionales ont été créées : en Amérique du Nord, en Chine, en Asie, et dernièrement en Amérique latine. ChemCam, le système LIBS embarqué sur le rover martien Curiosity depuis 2012, a été un défi technologique et scientifique exceptionnel remporté haut la main, et a fortement contribué à faire connaître la technique. Plusieurs sociétés, y compris de grandes enseignes de l'instrumentation scientifique, se sont lancées dans la commercialisation de systèmes LIBS, notamment portables.

Pour sa part, la communauté française a apporté une contribution significative à ces évolutions sur la période 2000-2018, avec en particulier l'organisation de deux conférences internationales (2007 et 2016), la création de trois entreprises spécialisées dans le développement et la commercialisation de systèmes LIBS (Ivea, Bertin, lumtek), la responsabilité de la moitié (au moins) de la mise au point et de l'exploitation de ChemCam, ou encore les travaux sur la chimométrie et la micro-cartographie portés par les équipes du CELIA de Bordeaux, de l'ILM de Lyon, et du CEA. Elle est aujourd'hui structurée en réseau au sein d'un Club de la Société Française d'Optique (SFO) qui organise périodiquement des Journées LIBS France rassemblant une centaine de personnes.

La LIBS pour l'analyse industrielle

De très nombreuses applications sont aujourd'hui développées en LIBS. Beaucoup d'entre elles appartiennent au champ de l'analyse élémentaire hors du laboratoire dans lequel les spécificités de la technique en font un outil privilégié. C'est vrai en particulier dans le domaine industriel où les enjeux économiques de productivité sont essentiels. A ce titre, l'analyse *in situ*, le contrôle de procédé en ligne, et plus généralement les capteurs intelligents et flexibles, sont cités comme une composante majeure de l'usine du futur. La LIBS dans l'industrie s'inscrit dans cette perspective.

Cependant, la mise au point d'un analyseur industriel est une tâche difficile car d'une part, elle nécessite de l'amener au plus près du procédé, ce qui implique une adaptation parfois importante de l'instrument. Les configurations instrumentales possibles sont nombreuses en LIBS, et cette flexibilité permet donc d'étudier et de s'adapter à beaucoup de cas de figure. D'autre part, les protocoles de mesure doivent également être mis au point au cas par cas, car les problématiques traitées sont la plupart du temps spécifiques et nécessitent un développement analytique particulier. Ainsi, en pratique, des études préalables significatives sont requises à la fois sur le plan instrumental et méthodologique. Cette R&D doit faire face à plusieurs enjeux.

Au niveau scientifique, il est souvent impossible de réaliser des essais en vraie grandeur, ou du moins en conditions parfaitement représentatives. La problématique de la transposition des performances entre les études de laboratoire et la situation réelle est donc essentielle. La modélisation peut apporter certains éléments de réponse, mais elle est particulièrement complexe.

Au niveau industriel, la LIBS reste une technologie de niche et en dépit de ses avantages concurrentiels pour l'analyse élémentaire en ligne, il est difficile de la promouvoir face aux techniques historiquement employées, dont les fournisseurs d'instrumentation sont bien identifiés, et sur lesquelles les opérateurs sont mieux formés. La robustesse des systèmes en conditions industrielles est également un enjeu majeur, de même que les logiciels, les interfaces homme-machine et les outils d'aide à la décision. Et en dernier ressort, le rapport coût/performance est à considérer en prenant en compte l'ensemble des développements nécessaires pour aboutir à un analyseur opérationnel.

Ainsi, si la recherche en LIBS est foisonnante, elle reste souvent exploratoire et se positionne très en amont des besoins de terrain. Force est de constater aujourd'hui que nombre de projets s'arrêtent au stade de la démonstration de faisabilité, et que peu d'entre eux parviennent à la mise en œuvre concrète d'un système en routine. C'est particulièrement vrai dans le domaine nucléaire, dans lequel les contraintes de radioactivité et de confinement physique des échantillons génèrent des difficultés supplémentaires (techniques, réglementaires, organisationnelles, financières) pour concevoir puis déployer de nouveaux équipements. Les développements méthodologiques et instrumentaux requis en sont d'autant plus exigeants.

Mon parcours scientifique

Dans ce contexte, mes travaux se sont articulés chronologiquement autour de trois domaines dans lesquels on retrouve la plupart des problématiques que nous venons d'évoquer. Le premier fut l'analyse sur site de métaux lourds dans les sols. Ce fut le sujet de ma thèse au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) de l'Université Bordeaux 1, sous la direction de Laurent Sarger et sous l'encadrement de Bruno Bousquet, au cours de laquelle j'ai réalisé les études analytiques en laboratoire préalables à un développement sur le terrain poursuivi au CPMOH après mon doctorat. La deuxième application, assez peu éloignée de la précédente, fut centrée sur la LIBS sur Mars. J'ai fait partie de l'équipe scientifique de ChemCam pendant quelques années, et contribué pendant mon post-doctorat entre 2006 et 2008 aux études de faisabilité de l'identification des roches martiennes par cet instrument. Puis au CEA, j'ai abordé le monde de l'énergie nucléaire et les défis analytiques que pose la R&D dans ce domaine. Le développement de la LIBS en environnement nucléaire constitue aujourd'hui une thématique majeure de mon travail.

Dans ce qui suit, après le résumé de mon parcours et l'inventaire de ma production scientifique (section 2), je présente une synthèse de mes travaux de recherche autour de trois axes principaux liés à l'analyse élémentaire hors du laboratoire (section 3) :

- Le développement d'approches multivariées pour optimiser l'analyse qualitative et quantitative (section 3.1) ;
- L'analyse élémentaire d'aérosols et de particules (section 3.2) ;
- Les développements analytiques dans le domaine nucléaire (section 3.3).

Je résume également en section 3.4 mes activités d'organisation de circuits inter-laboratoires au sein du Club LIBS. Dans la section 4, je propose quelques pistes de recherche en lien avec les trois axes précédents, et qui pourraient servir de base à de futurs sujets de thèse. Enfin, mes autres activités sont listées dans les sections 6 (enseignement) et 7 (expertise, organisation de conférences, communication).

Note : Les références simplement numérotées dans le texte renvoient à la bibliographie (section 5), tandis que les autres renvoient à la liste de mes travaux présentée en section 2.2.

2. CV et production scientifique

2.1 Curriculum Vitae

Jean-Baptiste Sirven	Ingénieur-chercheur au Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE)	
✉ CEA Saclay – Bât. 467 91191 Gif sur Yvette Cedex		
☎ 01 69 08 43 71		
📧 jean-baptiste.sirven@cea.fr		
37 ans Marié, 2 enfants		

FORMATION INITIALE

- 2006 Doctorat de Sciences Physiques et de l'Ingénieur, Université Bordeaux 1
- 2003 DEA Optique et Photonique, Université Paris 11, Orsay
- 2003 École Supérieure d'Optique (ESO), Orsay

FORMATION CONTINUE

- 2018 Prévention des risques Niveau 1 Option Centre de recherche (30h)
- 2016 Formation pratique aux plans d'expériences (16h)
- 2012 LabView Niveau 1 (28h)
- 2011 Communiquer la science (24h)
- 2011 SPIRALE - FNB Niveau 2 L'Electronucléaire et les Installations Nucléaires (112h)
- 2010 SPIRALE - FNB Niveau 1 Introduction à l'Energie Nucléaire (40h)
- 2009 Formation complémentaire en radioprotection (16h)
- 2007 Habilitation laser (16h)

EXPÉRIENCE

- Depuis 2008 **Ingénieur-chercheur** au CEA, Département de Physico-Chimie
Développements de la LIBS pour des applications nucléaires et industrielles
- 2006-2008 **Post-doctorant** au CEA, Département de Physico-Chimie
Contribution au projet spatial ChemCam et à différents projets d'analyse par LIBS dans le domaine nucléaire
- 2003-2006 **Doctorant** au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, Université Bordeaux 1 (financement ADEME / région Aquitaine)
LIBS pour l'analyse des métaux lourds dans les sols
- 05-08/2003 **Stagiaire ingénieur 3^{ème} année / DEA** au Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité, Université Paul Sabatier
Optimisation d'un amplificateur paramétrique optique en régime femtoseconde
- 06-08/2002 **Stagiaire ingénieur 2^{ème} année** à la Budapest University of Technology and Economics (Hongrie)
Caractérisation optique de couches minces organiques pour le stockage holographique de données

2.2 Liste des publications et communications

2.2.1 Publications dans des revues internationales à comité de lecture

- [P1] **Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses.**
J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni et L. Sarger, *Spectrochim. Acta Part B* **59** (2004) 1033 – 1039.
- [P2] **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of composite samples: comparison of advanced chemometrics methods.**
J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni et L. Sarger, *Anal. Chem.* **78** (2006) 1462 – 1469.
- [P3] **Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy combined with Neural Networks analysis.**
J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni, L. Sarger, S. Tellier, M. Potin-Gautier et I. Le Hecho, *Anal. And BioAnal. Chem.* **385** (2006) 256 – 262.
- [P4] **Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples.**
B. Bousquet, J.-B. Sirven et L. Canioni, *Spectrochim. Acta Part B* **62** (2007) 1582 – 1589.
- [P5] **Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods.**
J.-B. Sirven, B. Sallé, P. Mauchien, J.-L. Lacour, S. Maurice et G. Manhès, *J. Anal. At.Spectrom.* **22** (2007) 1471 – 1480.
- [P6] **Analytical optimization of some parameters of a laser-induced breakdown spectroscopy experiment.**
J.-B. Sirven, P. Mauchien et B. Sallé, *Spectrochim. Acta Part B* **63** (2008) 1077 – 1084.
- [P7] **Towards the determination of the geographical origin of yellow cake samples by laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics.**
J.-B. Sirven, A. Pailloux, Y. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz et S. Gossé, *J. Anal. At.Spectrom.* **24** (2009) 451 – 459.
- [P8] **Chemometrics and laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) analyses for identification of wall paintings pigments.**
S. Duchêne, V. Detalle, R. Bruder et J.-B. Sirven, *Curr. Anal. Chem.* **6** (2010) 60 – 65.
- [P9] **Analysis of particle release when handling CNT powders using LIBS and TEM samplers.**
B. R'Mili, C. Dutouquet, J.-B. Sirven, O. Aguerre-Charriol et E. Frejafon, *J. Nanopart. Res.* **13** (2011) 563 – 577.
- [P10] **Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources.**
G. Gallou, J.-B. Sirven, C. Dutouquet, O. Le Bihan et E. Frejafon, *Aerosol Sci. Technol.* **45** (2011) 908 – 916.
- [P11] **Airborne nanoparticle detection by sampling on filters and laser-induced breakdown spectroscopy analysis.**
P. Dewalle, J.-B. Sirven, A. Roynette, F. Gensdarmes, L. Golanski, S. Motellier, *J. Phys.: Conf. Ser.* **304** (2011) 012012.
- [P12] **In situ tritium measurements and control by laser techniques.**
L. Mercadier, C. Grisolia, H. Roche, A. Semerok, J. Hermann, C. Pocheau, P.-Y. Thro, J.-B. Sirven, J.-M. Weulersse, P. Mauchien, M. Sentis, *Fusion Sci. Technol.* **60** (2011) 1049 – 1052.
- [P13] **Optical on line techniques for nuclear applications.**
D. Doizi, A. Pailloux, C. Maury, J.-B. Sirven, V. Dauvois, J. L. Roujou, C. Dutruc-Rosset, J.-M. Hartmann, Proceedings of ANIMMA 2011 (2011) 1-6, DOI: 10.1109/ANIMMA.2011.6172927.
- [P14] **The ChemCam Instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science objectives and Mast Unit Description.**
S. Maurice, R.C. Wiens, M. Saccoccio, B. Barraclough, O. Gasnault, O. Forni, N. Mangold, D. Baratoux, S. Bender, G. Berger, J. Bernardin, M. Berthé, N. Bridges, D. Blaney, M. Bouyé, P. Cais, B. Clark, S. Clegg, A. Cousin, D. Cremers, A. Cros, L. DeFlores, C. Derycke, B. Dingler, G. Dromart, B. Dubois, M. Dupieux, E. Durand, L. d'Uston, C. Fabre, B. Faure, A. Gaboriaud, T. Gharsa, K. Herkenhoff, E. Kan, L. Kirkland, D. Kouach, J.-L. Lacour, Y. Langevin, J. Lasue, S. Le Mouélic, M. Lescure, E. Lewin, D. Limonadi, G. Manhès, P. Mauchien, C. McKay, P.-Y. Meslin, Y. Michel, E. Miller, H.E. Newsom, G. Orttner, A. Paillet, L. Parès, Y. Parot, R. Pérez, P. Pinet, F. Poitrasson, B. Quartier, B. Sallé, C. Sotin, V. Sautter, H. Séran, J.J. Simmonds, J.-B. Sirven, R. Stiglich, N. Striebig, J.-J. Thocaven, M.J. Toplis, D. Vaniman, *Space Science Reviews* **170** (2012) 95-166.
- [P15] **Analysis of liquid sodium purity by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Modeling and correction of signal fluctuation prior to quantitation of trace elements.**

- C. Maury, J.-B. Sirven, M. Tabarant, D. L'Hermite, J.-L. Courouau, C. Gallou, N. Caron, G. Moutiers, V. Cabuil, *Spectrochim. Acta Part B* **82** (2013) 28-35.
- [P16] **Independent Component Analysis Classification of Laser Induced Breakdown Spectroscopy Spectra.**
O. Forni, S. Maurice, O. Gasnault, R. C. Wiens, A. Cousin, S. M. Clegg, J.-B. Sirven, J. Lasue, *Spectrochim. Acta Part B* **86** (2013) 31-41.
- [P17] **Soil Diversity and Hydration as Observed by ChemCam at Gale Crater, Mars.**
P.-Y. Meslin, O. Gasnault, O. Forni, S. Schröder, A. Cousin, G. Berger, S. M. Clegg, J. Lasue, S. Maurice, V. Sautter, S. Le Mouélic, R. C. Wiens, C. Fabre, W. Goetz, D. Bish, N. Mangold, B. Ehlmann, N. Lanza, A.-M. Harri, R. Anderson, E. Rampe, T. H. McConnochie, P. Pinet, D. Blaney, R. Léveillé, D. Archer, B. Barraclough, S. Bender, D. Blake, J. G. Blank, N. Bridges, B. C. Clark, L. DeFlores, D. Delapp, G. Dromart, M. D. Dyar, M. Fisk, B. Gondet, J. Grotzinger, K. Herkenhoff, J. Johnson, J.-L. Lacour, Y. Langevin, L. Leshin, E. Lewin, M. B. Madsen, N. Melikechi, A. Mezzacappa, M. A. Mischna, J. E. Moores, H. Newsom, A. Ollila, R. Perez, N. Renno, J.-B. Sirven, R. Tokar, M. de la Torre, L. d'Uston, D. Vaniman, A. Yingst, MSL Science Team, *Science* **341** (2013) 1238670-1 – 1238670-10.
- [P18] **Monitoring of heavy metal particle emission in the exhaust duct of a foundry using LIBS.**
C. Dutouquet, G. Gallou, O. Le Bihan, J.-B. Sirven, A. Dermigny, B. Torralba, and E. Frejafon, *Talanta* **127** (2014) 75-81.
- [P19] **Characterization of Laser Ablation of Copper in the Irradiance Regime of Laser Induced Breakdown Spectroscopy Analysis.**
J. Picard, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, O. Musset, D. Cardona, J.-C. Hubinois, P. Mauchien, *Spectrochim. Acta Part B* **101** (2014) 164-170.
- [P20] **Development of analytical laser spectroscopy at the French Atomic Energy Commission.**
P. Mauchien, A. Semerok, J.-L. Lacour, J.-B. Sirven, D. L'Hermite, N. Coulon, E. Vors, T. Vercouter, *Spectrochim. Acta Part B* **100** (2014) 10-12.
- [P21] **In-situ characterization of nanoparticle beams focused with an aerodynamic lens by Laser-Induced Breakdown Detection.**
F.-A. Barreda, C. Nicolas, J.-B. Sirven, F.-X. Ouf, J.-L. Lacour, E. Robert, S. Benkoula, J. Yon, C. Miron, O. Sublemontier, *Sci. Rep.* **5** (2015) 15696.
- [P22] **Evaluation and optimization of the robustness of a multivariate analysis methodology for identification of alloys by laser induced breakdown spectroscopy.**
E. Vors, K. Tchepidjian, J.-B. Sirven, *Spectrochim. Acta Part B* **117** (2016) 16-22.
- [P23] **ChemCam Activities and Discoveries during the Nominal Mission of Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars.**
S. Maurice, S. Clegg, R. C. Wiens, O. Gasnault, W. Rapin, O. Forni, A. Cousin, V. Sautter, N. Mangold, L. Le Deit, M. Nachon, R. Anderson, N. Lanza, C. Fabre, V. Payré, J. Lasue, P.-Y. Meslin, R. Léveillé, B. Barraclough, P. Beck, S. Bender, G. Berger, J. Bridges, N. Bridges, G. Dromart, M. D. Dyar, R. Francis, J. Frydenvang, B. Gondet, B. Ehlmann, K. Herkenhoff, J. Johnson, Y. Langevin, M. B. Madsen, N. Melikechi, J.-L. Lacour, S. Le Mouélic, E. Lewin, H. E. Newsom, A. Ollila, P. Pinet, S. Schröder, J.-B. Sirven, R. Tokar, M.J. Toplis, L. d'Uston, D. Vaniman, A. Vasavada, *J. Anal. At.Spectrom.* **31** (2016) 863-889.
- [P24] **Analysis of time-resolved laser-induced breakdown spectra by Mean Field Independent Component Analysis (MFICA) and Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS).**
M. El Rakwe, D. N. Rutledge, G. Moutiers, J.-B. Sirven, *J. Chemom.* **31** (2017) e2869.
- [P25] **Determination of Electron Temperature Temporal Evolution in Laser-Induced Plasmas through Independent Component Analysis and 3D Boltzmann Plot.**
F. Bredice, P. Pacheco Martinez, R. Sarmiento Mercado, C. Sanchez-Akè, M. Villagran-Muniz, J.-B. Sirven, M. El Rawke, E. Grifoni, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, S. Pagnotta, V. Palleschi, *Spectrochim. Acta Part B* **135** (2017) 48-53.
- [P26] **Assessment of exposure to airborne carbon nanotubes by laser-induced breakdown spectroscopy analysis of filter samples.**
J.-B. Sirven, P. Dewalle, C. Quéré, V. Fauvet, M. Tabarant, S. Motellier, L. Golanski, A. Guiot, M. Amdaoud, S. Clavaguera, A. Roynette, S. Pontreau, F.-X. Ouf, F. Gensdarmes, *J. Anal. At.Spectrom.* **32** (2017) 1868-1877 (*Special issue « Young Analytical Scientists » 2017*).

2.2.2 Brevets

- [B1] **Cellule de caractérisation pour analyse de fumée.**
H. Maskrot, J.-B. Sirven, P. Dewalle, B. Guizard, WO 2012/055978 A1.
- [B2] **Dispositif de caractérisation de particules dans un jet de particules sous vide.**
O. Sublemontier, F.-A. Barreda, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, C. Nicolas, E. Robert, FR 3015678 B1.
- [B3] **Dispositif de mesure isotopique.**
J.-B. Sirven, numéro soumission INPI 1000417614.

2.2.3 Autres publications

- [D1] **Les polluants sous la cible du laser.**
J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni et L. Sarger, *La Lettre Techniques de l'Ingénieur – Environnement*, N°11, Mars-Avril 2005.
- [D2] **La spectroscopie sur plasma induit par laser : une technique en devenir pour l'analyse sur site de sols pollués.**
J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni et L. Sarger, *Spectra Analyse*, N°246, Novembre 2005.
- [D3] **Laser-induced breakdown spectroscopy improved for mission.**
Chemical Technology 4 (2007) T67.
- [D4] **LIBS : spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser.**
D. L'Hermite et J.-B. Sirven, *Techniques de l'ingénieur*, P2870, 2015.
- [D5] **La lumière pour analyser les matériaux à distance.**
J.-B. Sirven, in *La lumière en lumière. Du photon à l'Internet*. Ouvrage coordonné par B. Boulanger, S. Guellati-Khélifa, D. Hennequin et M. Stehle, EDP Sciences, 2016.

2.2.4 Conférences invitées

- [CI1] **Optimization of a LIBS experiment.**
J.-B. Sirven, B. Sallé, P. Mauchien, EMSLIBS'2007, Paris, France, Septembre 2007.
- [CI2] **LIBS for Mars Exploration.**
S. Maurice, P. Mauchien, J.-L. Lacour, B. Sallé, J.-B. Sirven, G. Manhès, EMSLIBS'2007, Paris, France, Septembre 2007.
- [CI3] **LIBS for remote analysis in nuclear research and industry.**
P. Mauchien, C. Gallou, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, D. Menut, L. Salmon, J.-B. Sirven, E. Vors, LIBS'2008, Berlin, Allemagne, Septembre 2008.
- [CI4] **LIBS Diagnostics in Fusion Reactors.**
A. Semerok, Ch. Grisolia, J.-B. Sirven, D. Farcage, J.-M. Weulersse, P.-Y. Thro, P. Mauchien, EMSLIBS'2009, Rome, Italie, Septembre 2009.
- [CI5] **LIBS for nano-safety and control of nanoparticles production.**
J.-B. Sirven, P. Dewalle, H. Maskrot, A. Roynette, F. Gensdarmes, B. Guizard, EMSLIBS'2011, Cesme, Turkey, Septembre 2011.
- [CI6] **La LIBS : état de l'art et perspectives.**
P. Mauchien, J.-L. Lacour, J.-B. Sirven, D. L'Hermite, A. Semerok, E. Vors, N. Coulon, C. Gallou, C. Maury, C. Quéré, Spectr'Atom 2012, Pau, France, Juin 2012.
- [CI7] **LIBS technique, a solution for measurement in extreme conditions.**
D. L'Hermite, N. Coulon, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, E. Vors, C. Quéré, C. Maury, V. Girard, P. Mauchien, T. Vercouter, BIT 2nd Annual Conference and EXPO of AnalytiX-2013, Suzhou, Chine, Mars 2013.
- [CI8] **Développements de la LIBS pour l'analyse en milieu nucléaire.**
P. Mauchien, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, E. Vors, J.-B. Sirven, N. Coulon, C. Quéré, Journées LIBS 2013, Lyon, France, Juin 2013.
- [CI9] **Influence des paramètres expérimentaux pour l'analyse quantitative par LIBS.**
J.-B. Sirven, J. Picard, J.-L. Lacour, P. Mauchien, Journées LIBS 2013, Lyon, France, Juin 2013.
- [CI10] **Bientôt un an de mesures LIBS par l'instrument ChemCam sur Mars : résultats et bilan provisoire.**

- R. C. Wiens, S. Maurice, J.-B. Sirven et toute l'équipe ChemCam, Optique Paris 2013, Villetaneuse, France, Juillet 2013.
- [CI11] **La LIBS sur Mars.**
P. Mauchien, J.-L. Lacour, J.-B. Sirven, Spectr'Atom 2014, Pau, France, Mai 2014.
- [CI12] **Improving the understanding and optimization of LIBS analysis using chemometrics.**
J.-B. Sirven, E. Vors, K. Tchepidjian, M. El Rakwe, LIBS'2014, Beijing, Chine, Septembre 2014.
- [CI13] **Issues and advances of calibration transfer in LIBS.**
J.-B. Sirven, J. Picard, C. Maury, M. El Rakwe, SciX 2015, Providence, Etats-Unis, Septembre-Octobre 2015.
- [CI14] **Analyse in situ des solides par LIBS : enjeux, état de l'art et perspectives.**
J.-B. Sirven et al., Spectr'Atom 2016, Pau, France, May 2016.
- [CI15] **Qualitative and quantitative analysis of materials by LIBS in nuclear environment: how multivariate methods can help.**
J.-B. Sirven, M. El Rakwe, N. Coulon, D. L'Hermite, E. Vors, LIBS 2016, Chamonix-Mont-Blanc, France, Septembre 2016.
- [CI16] **Experimental designs in LIBS.**
J.-B. Sirven, M. El Rakwe, EMSLIBS'2017 / CSI XL, Pise, Italie, Juin 2017.
- [CI17] **Caractérisation in situ de matériaux et de milieux par ablation laser (LIBS et LIBD).**
J.-B. Sirven, N. Coulon, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, C. Quéré, E. Vors, O. Sublemontier, T. Vercouter, Congrès Francophone de Techniques Laser pour la Mécanique des Fluides (CFTL), Dourdan, France, Septembre 2018.

2.2.5 Communications orales en conférence internationale

- [OI1] **Temporal evolution of laser-induced plasma emission in nanosecond and femtosecond excitation regimes.**
B. Bousquet, J.-B. Sirven, L. Canioni et L. Sarger, LIBS'2004, Malaga, Espagne, Septembre 2004.
- [OI2] **Chemometrics: a useful tool to analyze complex LIBS spectra.**
J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni et L. Sarger, EMSLIBS'2005, Aachen, Allemagne, Septembre 2005.
- [OI3] **Optimization of chemometric tools for quantitative Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.**
B. Bousquet, J.-B. Sirven et L. Canioni, LIBS'2006, Montréal, Canada, Septembre 2006.
- [OI4] **Optimization of the plasma emission collection setup.**
J.-B. Sirven, F. Fariaut, D. L'Hermite, F. Viala, EMSLIBS'2007, Paris, France, Septembre 2007. *Short course.*
- [OI5] **LIBS development and applications for nuclear material analysis.**
L. Salmon, J.-L. Lacour, D. Menut, E. Vors, D. L'Hermite, C. Gallou, P. Mauchien, J.-B. Sirven, 3rd International ATALANTE Conference on Nuclear Fuel Cycle for a Sustainable Future, Montpellier, France, Mai 2008. *Avec actes.*
- [OI6] **Chemical analysis of Pu by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.**
J.-B. Sirven, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, P. Fichet, L. Salmon, P. Mauchien, Plutonium futures « The Science » 2008, Dijon, France, Juillet 2008.
- [OI7] **Chemical warfare detection by LIBS.**
C. Gallou, A. Pailloux, J.-L. Lacour, J.-B. Sirven, E. Vors, E. Bouriah-Coindre, 7th Symposium on CBRNE Threats (NBC 2009), Jyvaskyla, Finlande, Juin 2009.
- [OI8] **Quantitative analysis by LIBS of aerosols emitted by industrial sources: laboratory and in-situ measurements.**
G. Gallou, J.-B. Sirven, C. Dutouquet, O. Le Bihan, E. Fréjafon, LIBS'2010, Memphis, Etats-Unis, Septembre 2010.
- [OI9] **Airborne nanoparticle detection by sampling on filters and laser-induced breakdown spectroscopy analysis - Application to workplace safety.**
P. Dewalle, J.-B. Sirven, A. Roynette, F. Gensdarmes, L. Golanski, S. Motellier, Nanosafe 2010, Grenoble, France, Novembre 2010. *Avec actes.*
- [OI10] **Detection of airborne micrometric-sized CNT (Carbon NanoTubes) bundles using TEM (Transmission Electron Microscopy) samplers and LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy).**
B. R'mili, C. Dutouquet, J.-B. Sirven, O. Aguerre-Chariol, E. Fréjafon, Nanosafe 2010, Grenoble, France, Novembre 2010.

- [OI11] **Optical on line techniques for nuclear applications.**
D. Doizi, A. Pailloux, C. Maury, J.-B. Sirven, V. Dauvois, J. L. Roujou, C. Dutruc-Rosset, ANIMMA 2011, Gand, Belgique, Juin 2011.
- [OI12] **Data analysis and chemometric methods in LIBS.**
J.-B. Sirven, EMSLIBS'2011, Cesme, Turkey, Septembre 2011. *Short course*.
- [OI13] **On-line control of liquid sodium purity: Improvement of sensitivity using LIBS and LIBS-LIF approach.**
C. Maury, J.-B. Sirven, N. Caron, M. Tabarant, J.-L. Courouau, EMSLIBS'2011, Cesme, Turkey, Septembre 2011.
- [OI14] **Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to non proliferation purposes.**
J.-B. Sirven, A. Pailloux, C. Gallou, E. Vors, SPLG 2012, Paris, France, Juin 2012. *Avec actes*.
- [OI15] **Laser-induced breakdown spectroscopy on Mars with the ChemCam instrument for in situ remote analysis of Martian rocks and soils.**
J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, B. Sallé, P. Mauchien and the ChemCam team, International Workshop on « Laser micro and nano structuring: fundamentals and applications », Palaiseau, France, Décembre 2012.
- [OI16] **Development of LIBS at the French Atomic Energy Commission : examples of application to detection of Chemical Warfare Agents and Nuclear Materials.**
P. Mauchien, J.-B. Sirven, D. L'Hermite, A. Pailloux, E. Vors, V. Girard, C. Gallou, I. Espagnon, International Workshop on Spectroscopy : Application to National Security, Varanasi, Inde, Janvier 2013.
- [OI17] **Compositions determined by ChemCam along Curiosity's traverse from Bradbury station to Glenelg in Gale crater, Mars.**
R. C. Wiens et al., 44th LPSC, Houston, Texas, Mars 2013. *Avec actes*.
- [OI18] **Correlation between Laser Ablation Parameters and Craters Characteristics in LIBS Experiments.**
J. Picard, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, P. Mauchien, EMSLIBS'2013, Bari, Italie, Septembre 2013.
- [OI19] **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy For Monitoring Of Occupational Exposure To Airborne Engineered Nanoparticles.**
J.-B. Sirven, C. Quéré, P. Dewalle, V. Fauvet, M. Tabarant, A. Roynette, F. Gensdarmes, F.-X. Ouf, S. Pontreau, S. Motellier, M. Amdaoud, S. Clavaguera, A. Guiot, EMSLIBS'2013, Bari, Italie, Septembre 2013.
- [OI20] **Quantitative Analysis of Metals by Vacuum Ultra-Violet LIBS and Application to Nuclear Materials.**
J. Picard, J.-B. Sirven, O. Musset, D. Cardona, J.-C. Hubinois, SCIX 2014, Reno, Etats-Unis, Septembre-octobre 2014.
- [OI21] **Interpreting the temporal emission of LIBS plasmas using advanced chemometric methods.**
M. El Rakwe, D.N. Rutledge, R. Saad, D. L'Hermite, G. Moutiers, J.-B. Sirven, EMSLIBS 2015, Linz, Autriche, Septembre 2015.
- [OI22] **Laser – Single Nano-aerosol Interaction for Analysis of Jets of Nano-objects.**
J. Picard, F.-A. Barreda, C. Nicolas, J.-B. Sirven, F.-X. Ouf, J.-L. Lacour, E. Robert, J. Yon, C. Miron, J. Bozek, O. Sublemontier, EMSLIBS 2015, Linz, Autriche, Septembre 2015.
- [OI23] **Interpreting the temporal emission of LIBS plasmas using advanced chemometric methods.**
M. El Rakwe, D.N. Rutledge, G. Moutiers, J.-B. Sirven, Chimométrie 2016, Namur, Belgique, Janvier 2016.
- [OI24] **Round robin tests on laser ablation and quantitative analysis by LIBS.**
J.-B. Sirven, F. Pelascini, V. Detalle, T. Amodeo, S. Barbier, R. Benrabbah, M. Boudhib, B. Bousquet, J. Doby, C. Dutouquet, C. B. Faye, N. Gilon-Delepine, J. Hermann, D. L'Hermite, D. Morvan, V. Motto-Ros, E. Negre, C. Quéré, C. Roche, F. Surma, J. Yu, LIBS 2016, Chamonix-Mont-Blanc, France, Septembre 2016.
- [OI25] **Overcoming matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy using multivariate analysis of time-resolved spectra.**
M. El Rakwe, D. N. Rutledge, G. Moutiers, J.-B. Sirven, LIBS 2016, Chamonix-Mont-Blanc, France, Septembre 2016.
- [OI26] **On-line Monitoring of Nanoparticle Synthesis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Vacuum.**
J. Picard, J.-B. Sirven, O. Sublemontier, MRS 2016, Boston, Etats-Unis, Novembre-Décembre 2016. *Avec actes*.
- [OI27] **Isolated Nanoparticle Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.**
J. Picard, J.-B. Sirven, O. Sublemontier, E-MRS 2017, Strasbourg, France, Mai 2017.
- [OI28] **Probing the Chemical Structure of Isolated Nanoparticles by Laser and Synchrotron Radiation.**
O. Sublemontier, C. Nicolas, D. Aureau, M. Patanen, S. Benkoula, H. Kintz, X. Liu, M.A. Gaveau, J.-L. Le Garrec, E. Robert, F.-A. Barreda, J. Picard, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, A. Etcheberry, C. Reynaud, J.B. Mitchell and C. Miron, Gordon Research Conference on Clusters and Nanostructures, South Hadley, MA, Etats-Unis, Juillet 2017.

[OI29] Towards calibration transfer for quantitative analysis of nuclear materials by LIBS.
E. Rollin, J. Picard, D. Cardona, O. Musset, J.-B. Sirven, 14th European Workshop on laser ablation (EWLA 2018), Pau, France, Juin 2018.

2.2.6 Communications orales en conférence nationale

- [ON1] La spectroscopie sur plasma induit par laser, une méthode d'analyse élémentaire rapide et compacte. Application à la mesure des métaux lourds dans les sols pollués.
J.-B. Sirven, B. Bousquet, S. Santran, L. Canioni et L. Sarger, Spectr'atom 2005, Pau, Avril 2005.
- [ON2] Chimimétrie appliquée à la spectroscopie LIBS. Analyses qualitatives et quantitatives.
B. Bousquet, J.-B. Sirven et L. Canioni, Journées LIBS 2006, Saclay, France, Juin 2006.
- [ON3] Détection par LIBS de contaminations toxiques en temps réel et sans contact.
A. Pailloux, C. Gallou, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, P. Mauchien, Y. M'Baye, J.-B. Sirven, Workshop Interdisciplinaire sur la Sécurité Globale (WISG 2009), Troyes, France, Janvier 2009. *Avec actes*.
- [ON4] Identification de l'origine géographique d'échantillons de yellow cake par LIBS et chimimétrie.
J.-B. Sirven, A. Pailloux, Y. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz, S. Gossé, Journées LIBS 2009, Bordeaux, France, Mai 2009.
- [ON5] Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis des sources fixes.
G. Gallou, E. Fréjafon, C. Dutouquet, O. Le Bihan, J.-B. Sirven, 25^{ème} Congrès Français sur les Aérosols, Paris, France, Janvier 2010.
- [ON6] Contrôle en ligne de production de nanoparticules.
J.-B. Sirven, P. Dewalle, H. Maskrot, B. Guizard, Journées LIBS 2010, Strasbourg, France, Juin 2010.
- [ON7] Détection de particules micrométriques en suspension dans l'air par technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy).
C. Dutouquet, B. R'Mili, G. Gallou, J.-B. Sirven, B. Torralba, O. Le Bihan, A. Dermigny, T. Amodeo, O. Aguerre-Chariol, E. Fréjafon, CMOI 2011, Lille, France, Novembre 2011.
- [ON8] Développements analytiques de la LIBS en soutien à l'industrie nucléaire.
N. Coulon, C. Gallou, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, C. Quéré, C. Maury, J.-B. Sirven, E. Vors, Journées LIBS 2012, Paris, France, Juin 2012.
- [ON9] Quantification par LIBS de la concentration en microparticules émises par les sources fixes. Mesures in situ et par prélèvement sur filtre.
G. Gallou, J.-B. Sirven, C. Dutouquet, O. Le Bihan, E. Fréjafon, PAMO'JSM 2012, Metz, France, Juillet 2012.
- [ON10] Analyses quantitatives de métaux par LIBS Vacuum Ultra Violet et application aux matériaux nucléaires.
J. Picard, J.-B. Sirven, O. Musset, D. Cardona, J.-C. Hubinois, Journées LIBS 2014, Paris, France, Juin 2014.
- [ON11] Interaction laser – nano-aérosol unique pour l'analyse de jets de nano-objets.
J. Picard, F-A. Barreda, C. Nicolas, J.-B. Sirven, F-X. Ouf, J-L. Lacour, E. Robert, J. Yon, C. Miron, J. Bozek, O. Sublemonnier, Journées LIBS 2015, Verneuil en Halatte, France, Juin 2015.
- [ON12] Conception, qualification et suivi d'un système LIBS.
N. Coulon, D. L'Hermite, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, E. Vors, C. Quéré, T. Vercouter, Journées LIBS 2015, Verneuil en Halatte, France, Juin 2015.
- [ON13] Des instruments LIBS développés pour les opérations de démantèlement des installations nucléaires.
D. L'Hermite, N. Coulon, J.-B. Sirven, E. Vors, Journées LIBS 2015, Verneuil en Halatte, France, Juin 2015.
- [ON14] Caractérisation du plasma d'ablation et perspectives de transferts d'étalonnages.
E. Rollin, J. Picard, D. Cardona, O. Musset, J.-B. Sirven, Journées LIBS 2017, Rouen, France, Novembre 2017.
- [ON15] Spectroscopie d'auto-absorption induite par laser pour l'analyse isotopique directe du lithium.
K. Touchet, F. Chartier, J. Hermann, J.-B. Sirven, Spectr'Atom 2018, Pau, France, Juin 2018.

2.2.7 Communications par affiche en conférence internationale

- [AI1] Preliminary results for detection of trace metals in soils by tunable femtosecond LIBS.
J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni et L. Sarger, LIBS'2004, Malaga, Espagne, Septembre 2004.
- [AI2] Quantitative LIBS analysis of soils contaminated with heavy metal by chemometrics.
J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni et L. Sarger, EMSLIBS'2005, Aachen, Allemagne, Septembre 2005. *Prix du meilleur poster.*
- [AI3] Principal Components Analysis applied to Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Identification and sorting of complex samples.
J.-B. Sirven, B. Bousquet et L. Canioni, LIBS'2006, Montréal, Canada, Septembre 2006.
- [AI4] Classification d'échantillons par Analyses en Composantes Principales successives de spectres atomiques résultant d'expériences de plasma induit par laser (LIBS).
J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni et L. Sarger, Chimimétrie 2006, Paris, France, Décembre 2006.
- [AI5] Rocks identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics.
J.-B. Sirven, B. Sallé, P. Mauchien, J.-L. Lacour, S. Maurice, G. Manhès, R. C. Wiens, S. Clegg, et l'équipe ChemCam, 38th LPSC, 1565, Houston, Texas, Mars 2007.
- [AI6] Sulfur geochemical analysis with remote laser induced breakdown spectroscopy on the 2009 Mars science laboratory rover.
S. M. Clegg, R. C. Wiens, M. D. Dyar, D. T. Vaniman, J. R. Thompson, E. C. Sklute, J. E. Barefield, B. Sallé, J.-B. Sirven, P. Mauchien, J.-L. Lacour and S. Maurice, 38th LPSC, 1960, Houston, Texas, Mars 2007.
- [AI7] Rock identification at the surface of Mars by remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.
J.-B. Sirven, B. Salle, P. Mauchien, J.-L. Lacour, S. Maurice et G. Manhès, EMSLIBS'2007, Paris, France, Septembre 2007.
- [AI8] Aluminum alloys classification by LIBS and chemometric methods.
A. Pailloux et J.-B. Sirven, EMSLIBS'2007, Paris, France, Septembre 2007.
- [AI9] LIBS feasibility studies for JET in-situ plasma-facing walls characterisation.
J.-B. Sirven et A. Semerok, LIBS'2008, Berlin, Allemagne, Septembre 2008.
- [AI10] Analysis of uranium by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: from lab to field.
J.-B. Sirven, A. Pailloux, D. L'Hermite, N. Coulon, Y. M'Baye, T. Alpettaz, S. Gossé, LIBS'2008, Berlin, Allemagne, Septembre 2008.
- [AI11] Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources.
G. Gallou, J.-B. Sirven, C. Dutouquet, O. Le Bihan, E. Fréjafon, EMSLIBS'2009, Rome, Italie, Septembre 2009. *Deuxième prix du meilleur poster.*
- [AI12] Detection of Carbon NanoTube bundles using LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) and TEM (Transmission Electron Microscopy) samplers.
B. Rmili, C. Dutouquet, J.-B. Sirven, O. Aguerre-Chariol, E. Fréjafon, EMSLIBS'2009, Rome, Italie, Septembre 2009.
- [AI13] Airborne nanoparticles monitoring by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.
P. Dewalle, J.-B. Sirven, A. Roynette, F. Gensdarmes, LIBS'2010, Memphis, Etats-Unis, Septembre 2010.
- [AI14] In situ tritium measurements and control by laser techniques.
L. Mercadier, C. Grisolia, H. Roche, A. Semerok, J. Hermann, C. Pocheau, P.-Y. Thro, J.-B. Sirven, J.-M. Weulersse, P. Mauchien, M. Sentis, 9th International Conference on Tritium Science and Technology (TRITIUM 2010), Nara, Japon, Octobre 2010.
- [AI15] Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics: a fruitful combination for onsite analysis.
J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, E. Vors, A. Pailloux, N. Caron, CETAMA Seminar, Montpellier, France, Mai 2011.
- [AI16] Monitoring of liquid sodium purity by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and laser ablation - laser-induced fluorescence (LA-LIF).
C. Maury, J.-B. Sirven, J.-L. Courouau, M. Tabarant, T. Vercouter, ATALANTE 2012, Montpellier, France, Septembre 2012.
- [AI17] Quantitation of carbon nanotubes on filters using a laser-induced breakdown spectroscopy system. Laboratory and onsite measurements.
J.-B. Sirven, C. Quéré, S. Motellier, A. Guiot, F. Gensdarmes, Nanosafe 2012, Grenoble, France, Novembre 2012.

- [AI18] **Identification d'alliages métalliques par LIBS.**
E. Vors, K. Tchepidjian, J.-B. Sirven, T. Vercoouter, Chimiométrie 2012, Lille, France, Décembre 2012.
- [AI19] **Development of the LIBS technique for online sodium measurements related to the safety of sodium fast reactors.**
J.-B. Sirven, C. Maury, E. Vors, J.-L. Courouau, M. Tabarant, T. Vercoouter, International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13), Paris, France, Mars 2013. *Avec actes.*
- [AI20] **From univariate analyses of the onboard ChemCam calibration targets to estimates of Martian rock and soil compositions.**
C. Fabre, A. Cousin, J.B. Sirven, V. Sautter, O. Forni, P.Y. Meslin, J. Lasue, O. Gasnault, G. Berger, R D. Vaniman, S. Maurice, R. C. Wiens, MSL Science Team, 44thLPSC, Houston, Texas, Mars 2013. *Avec actes.*
- [AI21] **High calcium phase observations at Rocknest with ChemCam.**
S. M. Clegg et al., 44thLPSC, Houston, Texas, Mars 2013. *Avec actes.*
- [AI22] **Regional and global context of soil and rock chemistry from ChemCam and APXS instruments at Gale crater.**
H. E. Newsom et al., 44thLPSC, Houston, Texas, Mars 2013. *Avec actes.*
- [AI23] **Overview of 100 sols of ChemCam operations at Gale crater.**
S. Maurice et al., 44thLPSC, Houston, Texas, Mars 2013. *Avec actes.*
- [AI24] **Study of NbTi welded parts.**
N. Bazin, C. Antoine, C. Baumier, F. Fortuna, G. Martinet, J.-B. Sirven, 16th International Conference on RF Superconductivity (SRF 2013), Paris, France, Septembre 2013.
- [AI25] **Optimization of experimental parameters of Laser Induced Breakdown Spectroscopy using experimental designs.**
M. El Rakwe, J.-B. Sirven, G. Moutiers, D.N. Rutledge, SCIX 2014, Reno, Etats-Unis, Septembre-octobre 2014.
- [AI26] **Optimization of experimental parameters of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy using experimental designs.**
M. El Rakwe, J.-B. Sirven, G. Moutiers, D.N. Rutledge, Chimiométrie XVI, Genève, Suisse, Janvier 2015.
- [AI27] **Identification of materials with a portable LIBS instrument for the waste sorting and recovery.**
E. Vors, A. Dehayem-Massop, G. Gallou, J.-B. Sirven, CETAMA Workshop « Sampling and characterization », Montpellier, France, Novembre 2015.
- [AI28] **Identification de matériaux sur site par LIBS portable et chimiométrie pour le recyclage et la valorisation de déchets.**
A. Dehayem-Massop, E. Vors, S. Robino, L. Pontreau, G. Gallou, J.-B. Sirven, Chimiométrie 2016, Namur, Belgique, Janvier 2016.
- [AI29] **Identification of materials with a portable LIBS instrument for the waste sorting and recovery.**
E. Vors, J.-B. Sirven, A. Dehayem-Massop, G. Gallou, Symposium on Preparation for Decommissioning (PREDEC 2016), Lyon, France, Février 2016.
- [AI30] **Evaluation of the personal exposure to airborne nanoparticles.**
Q. Renot, S. Clavaguera, M. Pourprix, J.-B. Sirven, LIBS 2016, Chamonix-Mont-Blanc, France, Septembre 2016.
- [AI31] **Towards calibration transfer for quantitative analysis of nuclear materials by LIBS in the VUV range.**
E. Rollin, J. Picard, D. Cardona, O. Musset, J.-B. Sirven, EMSLIBS'2017 / CSI XL, Pise, Italie, Juin 2017.
- [AI32] **Direct detection and identification of uranium(VI)-bearing solids by TRLFS and chemometrics analysis.**
Th. Vercoouter, E. Vors, J.-B. Sirven, M. Lecoindre, S. Szenknect, A. Watinne, M. Descostes, Migration 2017, Barcelone, Espagne, Septembre 2017.

2.2.8 Communications par affiche en conférence nationale

- [AN1] **Mesure de la teneur en métaux lourds de sols pollués par spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS).**
J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni et L. Sarger, Pollutec 2004, Lyon, Décembre 2004.
- [AN2] **NANOCARA. Caractérisation globale (taille, concentration, composition) en ligne des nanoparticules produites en phase gazeuse.**
S. Doussinault, P. Leclercq, J.-P. Dufour, C. Goepfert, J.-B. Sirven, L. Salmon, J.-D. Lulewicz, F. Schuster, G. Wattieaux, L. Meyer, J. Berndt, L. Boufendi, Journées Nationales Nanosciences et Nanotechnologies, Toulouse, Octobre 2009.

- [AN3] **Analyse de l'émission de particules par technique LIBS et par prélèvement sur grille MET lors de la manipulation de poudres de NTC.**
B. Rmili, C. Dutouquet, J.-B. Sirven, O. Aguerre-Chariol, E. Fréjafon, Journées LIBS 2010, Strasbourg, France, Juin 2010.
- [AN4] **Détection à distance de contamination surfacique.**
E. Vors, C. Gallou, A. Pailloux, M. Tabarant, J.-B. Sirven, N. Caron, Journées LIBS 2010, Strasbourg, France, Juin 2010.
- [AN5] **Détection de nanoparticules dans l'atmosphère ambiante par dépôt sur filtre et analyse LIBS. Application à la sécurité au poste de travail.**
P. Dewalle, J.-B. Sirven, A. Roynette, F. Gensdarmes, Journées LIBS 2010, Strasbourg, France, Juin 2010.
- [AN6] **Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics: classification and identification of alloys.**
E. Vors, J.-B. Sirven, K. Tchepidjian, Journées LIBS 2012, Paris, France, Juin 2012.
- [AN7] **Corrélation des propriétés des cratères formés par ablation laser aux paramètres expérimentaux de l'interaction laser-matière. Implications pour l'analyse par LIBS.**
J. Picard, J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, P. Mauchien, Journées LIBS 2013, Lyon, France, Juin 2013.
- [AN8] **Caractérisation de l'efficacité d'ablation et des propriétés du plasma au cours du temps pour un échantillon de fer.**
M. El Rakwe, J.-B. Sirven, G. Moutiers, D.N. Rutledge, Journées LIBS 2014, Paris, France, Juin 2014.
- [AN9] **Développement de la technique LIBD pour la détection et caractérisation de nanoparticules en suspension.**
J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, T. Vercoüter, Séminaire du DIM Analytics, Paris, France, Décembre 2014.
- [AN10] **Approches multivariées pour l'interprétation de l'évolution temporelle des spectres LIBS.**
M. El Rakwe, D.N. Rutledge, R. Saad, D. L'Hermite, G. Moutiers, J.-B. Sirven, Journées LIBS 2015, Verneuil en Halatte, France, Juin 2015.
- [AN11] **Détection de claquages produits par laser (LIBD) pour la caractérisation de nanoparticules en suspension.**
J.-B. Sirven, P. Mariet, A. Détruit, J.-L. Lacour, T. Vercoüter, Journées LIBS 2015, Verneuil en Halatte, France, Juin 2015.
- [AN12] **LIBD en mode acoustique et optique pour la détection de particules en suspension de quelques nanomètres.**
O. Zogning, J.-L. Lacour, T. Vercoüter, J.-B. Sirven, Journées LIBS 2017, Rouen, France, Novembre 2017.

2.2.9 Séminaires

- [S1] **Rocks identification by LIBS and chemometrics.**
J.-B. Sirven, ChemCam meeting, 38th LPSC, Houston, Texas, Mars 2007.
- [S2] **La LIBS, technique laser appliquée à la détection de contamination en temps réel sur le terrain.**
C. Gallou, A. Pailloux, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, J.-B. Sirven, E. Vors, 4^{ème} Séminaire du Réseau National des Laboratoires (BIOTOX-PIRATOX 2009), Paris, France, Avril 2009.
- [S3] **Presentation of LIBS activities at the department of physical chemistry (CEA Saclay research centre).**
P. Mauchien, J.-B. Sirven, Séminaire au CREOL, Orlando, Etats-Unis, Novembre 2011.
- [S4] **Analyse en ligne par LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy).**
J.-B. Sirven, H. Maskrot, C. Maury, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, B. Guizard, B. Sallé, P. Mauchien, P. Fichet, M. Tabarant, Séminaire CETAMA, Paris, France, Septembre 2011.
- [S5] **LIBS et chimiométrie pour l'identification de matériaux sur site.**
J.-B. Sirven, A. Pailloux, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, E. Vors, N. Coulon, Séminaire d'inauguration du DIM Analytics, Saclay, France, Juin 2012.
- [S6] **Techniques laser pour la détection et la caractérisation de nanoparticules.**
J.-B. Sirven, DIM Analytics, Atelier caractérisation nanométrique, Paris, France, Septembre 2012.
- [S7] **Applications de la technique LIBS (spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser) à l'analyse des nanoparticules dans des ambiances de travail.**
J.-B. Sirven, C. Quéré, P. Dewalle, V. Fauvet, M. Tabarant, A. Roynette, F. Gensdarmes, F.-X. Ouf, S. Pontreau, S. Motellier, M. Amdaoud, S. Clavaguera, A. Guiot, 1^{er} Séminaire du DIM Analytics « Défis Analytiques et Société », Paris, France, Avril 2013.
- [S8] **Analyses quantitatives de métaux par LIBS Vacuum Ultra Violet et application aux matériaux nucléaires.**

- J. Picard, J.-B. Sirven, O. Musset, D. Cardona, J.-C. Hubinois, La chimie au CEA DAM, Bruyères le Chatel, France, Novembre 2014.
- [S9] **IAEA Technology Demonstration Workshop.**
J.-B. Sirven, E. Vors, D. L'Hermite, A. Pailloux, IAEA Technology Demonstration Workshop, Karlsruhe, Allemagne, Novembre 2014.
- [S10] **LIBS et chimométrie pour les applications nucléaires.**
J.-B. Sirven, M. El Rakwe, E. Vors, A. Pailloux, Matinée thématique Chimométrie du DIM Analytics, Paris, France, Avril 2015.
- [S11] **Identification de roches par LIBS et chimométrie pour l'exploration de la planète Mars.**
J.-B. Sirven, B. Sallé, J.-L. Lacour, P. Mauchien, S. Maurice, Journée scientifique « Traitement de données, lipidomique, imagerie moléculaire » du Département de Chimie de l'Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France, Juin 2015.
- [S12] **LIBS pour les applications nucléaires : apport de la chimométrie pour la non- prolifération, le démantèlement et le contrôle de procédé.**
E. Vors et al., Journée scientifique « Traitement de données, lipidomique, imagerie moléculaire » du Département de Chimie de l'Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France, Juin 2015.
- [S13] **Méthode d'identification rapide des alliages métalliques par LIBS pour le tri sélectif et la valorisation des déchets.**
E. Vors, J.-B. Sirven, D. L'Hermite, N. Coulon, C. Quéré, T. Vercouter, Séminaire Recyclage des métaux critiques, Paris, France, Décembre 2015.
- [S14] **Nanoparticle Electrostatic personal Monitor.**
O. Renot, N. Daniel, J.-B. Sirven, V. Mossuz, S. Clavaguera, Journée du Programme Transverse Nanosciences, Grenoble, France, Décembre 2015.
- [S15] **Analyse chimique de nano-aérosols isolés par XPS et LIBS sous vide.**
O. Sublemontier, J. Picard, J.-B. Sirven, Séminaire du DIM Analytics « Les défis analytiques pour la caractérisation des nano-objets », Paris, France, Octobre 2016.
- [S16] **Analyse de solides par ablation laser.**
F. Pointurier, J.-B. Sirven, Séminaire DEN/DAM « Chimie analytique, géochimie et modélisation associée », Bruyères le Châtel, France, Septembre 2018.

2.2.10 Rapports CEA

- [R1] **Analysis of the deposited layer of a Textor tile by remote laser-induced breakdown spectroscopy at low pressure.**
J.-B. Sirven, J.-M. Weulersse, A. Semerok, C. Grisolia, NT DPC/SCP 08-268 A, Juillet 2008.
- [R2] **Laser-induced breakdown spectroscopy for deposited layer characterisation.**
A. Semerok, J.-B. Sirven, D. Farcage, J.-M. Weulersse, P.-Y. Thro, C. Grisolia, J. Hermann, L. Mercadier, D. Borivent, E. Mothe, NT DPC/SCP 09-309 A, Juin 2009.
- [R3] **GENESIS – Caractéristiques des particules à analyser.**
P. Dewalle, J.-B. Sirven, NT DPC/SCP 09-320 A, Septembre 2009.
- [R4] **GENESIS – Choix de la technique d'analyse à développer pour la détection de nanoparticules.**
P. Dewalle, J.-B. Sirven, NT DPC/SCP 09-326 A, Octobre 2009.
- [R5] **Synthèse des méthodes de mesure innovantes proposées par le DPC pour le suivi de la qualité du sodium et du gaz de couverture - perspectives et programme à venir.**
L. Salmon, J.-B. Sirven, D. L'Hermite, A. Pailloux, D. Doizi, J.-L. Courouau, F. Chartier, J.-P. Jeannot, NT DPC/SCP 09-330 A, Décembre 2009.
- [R6] **Analyse en ligne par LIBS de la stœchiométrie de nanoparticules de SiC produites par pyrolyse laser. Avancement des travaux pour l'année 2009.**
J.-B. Sirven, P. Dewalle, H. Maskrot, J. Lu, B. Guizard, NT DPC/SCP 10-339 A, Janvier 2010.
- [R7] **Projet NANOCARA - Analyse en ligne par LIBS de la stœchiométrie de nanoparticules de SiC produites par pyrolyse laser. Campagne de mars 2010.**
J.-B. Sirven, Note DPC/SCP 10 DO 50, Avril 2010.

- [R8] Rapport bibliographique - Spectroscopies analytiques innovantes pour l'analyse de traces dans le sodium liquide en vue de l'amélioration de la sûreté des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNRNa).
C. Maury, J.-B. Sirven, NT DPC/SCP 10-355, Juin 2010.
- [R9] Résultats des essais sur les systèmes innovants de mesure chimique in situ et temps réel pour le prototype ASTRID et les futurs réacteurs à caloporteur sodium.
J.-B. Sirven, Note DPC/SCP 10 DO 112, Octobre 2010.
- [R10] Rapport d'expertise – Etude du vieillissement de câbles nucléaires.
J.-B. Sirven, E. Vors, NT DPC/SCP 10-385 A, Décembre 2010.
- [R11] Identification de traces de fuite d'eau primaire des REP par LIBS. Résultats des tests réalisés avec un système d'analyse à distance et avec un système fibré.
J.-B. Sirven, E. Vors, NT DPC/SCP 10-385 A, Décembre 2010.
- [R12] Mesure de la concentration surfacique en nanoparticules prélevées sur filtre : réalisation d'échantillons étalons par dépôt contrôlé en masse et analyse quantitative des filtres par LIBS.
P. Dewalle, J.-B. Sirven, V. Fauvet, A. Roynette, F. Gensdarmes, NT DPC/SCP 11-394 A, Avril 2011.
- [R13] Etat d'avancement des méthodes de mesures LIBS, CRDS et capteur par fibre optique pour ASTRID et les RNR Na.
J.-B. Sirven, C. Maury, A. Pailloux, P. Jacquet, G. Cheymol, NT DPC/SEARS 11-406 A, Octobre 2011.
- [R14] GENESIS – Campagne de mesures de l'exposition aux nanotubes de carbone par prélèvements sur filtre sur le site de production pilote d'Arkema GRL et analyse par LIBS.
J.-B. Sirven, C. Quéré, A. Guiot, NT DPC/SEARS 12-446 A, Novembre 2012.
- [R15] TECNA - Rapport d'avancement 2012 – LIBS et capteur par fibre optique.
J.-B. Sirven, C. Maury, E. Vors, G. Cheymol, N. Naganathan, NT DPC/SEARS 12-449 A, Décembre 2012.
- [R16] Rapport d'avancement 2013 sur le développement de la technique *Laser-Induced Breakdown Detection*.
J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, NT DPC/SEARS 13-021 A, Novembre 2013.
- [R17] Rapport d'essai d'analyse LIBS d'un échantillon de sodium prélevé sur la boucle DOLMEN.
J.-B. Sirven, NT DPC/SEARS 13-030 A, Décembre 2013.
- [R18] Synthèse des études et spécifications du système de détection d'aérosols Na par LIBS.
J.-B. Sirven, E. Vors, NT DPC/SEARS 14-028 A, Novembre 2014.
- [R19] Rapport d'avancement 2014 sur le développement de la technique *Laser-Induced Breakdown Detection*.
J.-B. Sirven, J.-L. Lacour, P. Mariet, NT DPC/SEARS 14-024 A, Novembre 2014.
- [R20] Analyse par laser : avancement et perspectives de la thèse de Maria EL RAKWE sur l'apport des méthodes multivariées pour l'optimisation de la quantification par LIBS.
J.-B. Sirven, M. El Rakwe, P. Mariet, A. Aouam, NT DPC/SEARS 15-008 A, Septembre 2015.
- [R21] Projet ASTRE 2013 : analyseur LIBS portable dédié à l'identification de matériaux issus d'installations industrielles pour le recyclage et la récupération de matières valorisables.
J.-B. Sirven, Note DPC/SEARS DO 107, Mars 2016.
- [R22] Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) : Aide à la mise en œuvre de la technique.
L. Couston, C. Roche, F. Canto, N. Coulon, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, L. Moch, C. Rivier, J.-B. Sirven, E. Vors, NT DMRC/CETAMA 2017 DO 4, Juin 2017.
- [R23] Etat d'avancement du développement de l'analyse élémentaire directe pour le contrôle de procédés d'élaboration de matériaux nucléaires.
E. Rollin, J.-B. Sirven, NT DPC/SEARS 17-024 A, Novembre 2017.
- [R24] Evaluation des performances de la LIBS pour une analyse en ligne sur la base d'essais représentatifs sur simulants.
N. Coulon, D. L'Hermite, A. Rincel, J.-B. Sirven, M. Tabarant, T. Vercouter, NT DPC/SEARS 18-015 A, Juin 2018.
- [R25] Développement de l'analyse élémentaire directe pour le contrôle de procédés d'élaboration de matériaux nucléaires. Rapport d'avancement de 2^{ème} année de thèse.
E. Rollin, J.-B. Sirven, NT DPC/SEARS 18-024 A, Novembre 2018.
- [R26] Analyse isotopique directe par techniques laser innovantes pour les procédés du cycle du combustible. Rapport d'avancement de première année de thèse.
K. Touchet, J.-B. Sirven, F. Chartier, J. Hermann, NT DPC/SEARS 18-029 A, Décembre 2018.

2.3 Projets et collaborations (hors CEA)

Période	Projet	Financement	Partenaires
2003-2006	Ma thèse	ADEME / Conseil Régional d'Aquitaine	LCABIE (Université de Pau et des Pays de l'Adour)
2007-2015	ChemCam	NASA / CNES	Principalement LANL (Etats-Unis) et IRAP (France)
2007-2010	Thèse de G. Gallou	ADEME / CEA	INERIS
2008-2012	GENESIS	OSEO	Arkema, INERIS, IRSN, CEA Liten
2009-2011	NANOCARA	ANR / FEDER	CILAS, CEA LTMEx, GREMI, INERIS
2010	Prestation R&D	-	EDF Ceidre
Depuis 2012	Thèses de J. Picard et d'E. Rollin	CEA	ICB (Université de Bourgogne)
2012-2013	ALF	RTRA Triangle de la physique	CEA Iramis, SOLEIL, IRSN, CORIA
2013	Prestation R&D	-	Saint Gobain
2013-2016	ASTRE	Conseil Départemental de l'Essonne	Ivea, Université de Nairobi (Kenya)
2013-2016	Thèse de M. El Rakwe	CEA	AgroParisTech
2015-2016	RAPTOR	CEA	CEA Iramis, SOLEIL, IRSN
2016	Article [P25]	-	CNR (Italie), CIO (Argentine), GEOEL (Colombie), CCADT (Mexique)
2017	Prestation R&D	-	NanoInspect
2017-2019	SYLVANAC	DIM NanoK / DIM Analytics	CEA Iramis, IRSN, LNE
2017-2020	Thèse de K. Touchet	CEA	LP3 (Aix-Marseille Université)
2019	Thèse de Rim Al Rifai	Ministère italien des affaires étrangères	Université de Bari (Italie)
2018-2020	SCARCE	NEA (Singapour)	NTU (Singapour)

3. Activités de recherche

Technique entièrement optique, la LIBS permet de faire des mesures sans contact avec l'échantillon, directes et rapides. Par son principe même, elle est donc particulièrement adaptée aux problématiques analytiques pour lesquelles l'accès physique à l'échantillon ou la nécessité de le préparer avant l'analyse sont des contraintes incompatibles avec l'utilisation de techniques usuelles. En particulier, par rapport à d'autres techniques ayant un positionnement similaire telles que la XRF ou la spectrométrie étincelle, la LIBS est la seule permettant de faire une mesure à distance et couvrant tout le tableau de classification périodique. C'est donc une technique privilégiée pour l'analyse élémentaire sans prélèvement, en ligne ou de terrain.

A ce titre, la LIBS est un domaine dans lequel l'instrumentation et les méthodes analytiques sont souvent spécifiques aux applications étudiées, qui demandent à être développées au cas par cas, en général dans des conditions non totalement représentatives. Il est donc parfois difficile de connaître *a priori* les performances de la technique, ou de définir des bonnes pratiques. De plus, les conditions de mesure sans prélèvement ni préparation d'échantillon engendrent des contraintes expérimentales et analytiques supplémentaires. Celles-ci peuvent être abordées par des approches statistiques visant à optimiser les paramètres expérimentaux et/ou à extraire le maximum d'information pertinente des spectres. C'est le rôle des techniques chimiométriques, qui se développent à grande vitesse dans la communauté de la LIBS depuis une dizaine d'années.

Dans ce qui suit, ces considérations générales seront illustrées par les travaux que j'ai réalisés dans le domaine de la chimiométrie, de l'analyse élémentaire d'aérosols et de particules, de la mesure en environnement nucléaire et de l'organisation de circuits inter-laboratoires.

3.1 Développement d'approches multivariées pour optimiser l'analyse qualitative et quantitative

L'analyse élémentaire quantitative des solides est un défi majeur pour toute technique de mesure sans prélèvement ni préparation d'échantillon. En LIBS, exception faite des approches dites *calibration-free* reposant sur une modélisation de l'émission du plasma [8], la quantification en laboratoire consiste à réaliser un étalonnage avec des matériaux de même matrice et mesurés dans les mêmes conditions. Ceci s'applique également à l'analyse qualitative, qui repose généralement sur une base d'échantillons représentatifs. Ces deux exigences sont difficiles à satisfaire en situation d'analyse de terrain, pour laquelle la variabilité de la composition des échantillons et des paramètres de mesure (conditions de focalisation, état de surface de l'échantillon, atmosphère ambiante...) est moins maîtrisée.

Ceci induit des fluctuations des conditions de plasma (température, densité, volume, composition) ayant différentes conséquences sur le signal analytique : interférences spectrales, auto-absorption, effets de matrice, augmentation du niveau de bruit. Ces phénomènes peuvent être en partie compensés par l'utilisation de méthodes chimiométriques de traitement des spectres, comme le montre la littérature existante sur d'autres techniques spectroscopiques [9]. En outre, ces méthodes présentent l'avantage de pouvoir gérer des données fortement multiparamétriques et multidimensionnelles, complexes et redondantes. Ces différentes caractéristiques s'appliquent bien à la LIBS, dont les paramètres expérimentaux sont nombreux, qui possède une dimension

temporelle, qui produit rapidement de grands ensembles de spectres de plusieurs milliers voire dizaines de milliers de pixels chacun, incluant des informations de nature chimique, physique et instrumentale, et dans lesquels la contribution de chaque espèce se traduit par une série de raies en nombre et intensité variables. Précisons enfin que ces méthodes chimiométriques permettent soit d'optimiser une série d'essais expérimentaux afin d'atteindre un objectif (plans d'expériences), soit d'explorer ou de classer un ensemble de spectres (techniques de classification), soit d'effectuer des étalonnages multivariés (techniques de quantification).

L'exploration de ces méthodes pour l'optimisation de l'analyse qualitative et quantitative de matériaux par LIBS constitue un axe majeur de mon travail de recherche depuis ma thèse, avec le souci constant de pouvoir interpréter, sur le plan physico-chimique, les modèles développés.

3.1.1 Optimisation des paramètres expérimentaux

L'optimisation de la mesure LIBS est complexe car les paramètres expérimentaux sont nombreux, couplés, et ont pour la plupart un effet non linéaire sur le signal. Une approche paramétrique de l'optimisation se trouve donc rapidement limitée. Les plans d'expériences, outils de modélisation empirique très utilisés dans l'industrie et l'optimisation des procédés, sont une alternative offrant des avantages importants. En effet, ces méthodes permettent de :

- Identifier les paramètres expérimentaux les plus influents
- Modéliser leur influence sur le signal et interpréter physiquement la relation obtenue
- Tenir compte de la non linéarité des effets et du couplage entre paramètres
- Les optimiser en un minimum d'essais expérimentaux

Les plans d'expérience sont encore très peu employés en LIBS : seulement une dizaine d'articles sont recensés début 2019. Dans la thèse de Maria El Rakwe [T4], nous avons utilisé un plan composite centré pour optimiser quatre paramètres expérimentaux de l'ablation laser (énergie de l'impulsion, diamètre du faisceau sur la lentille de focalisation, distance focale de la lentille, distance lentille-échantillon) et un paramètre de la détection (délai temporel de la mesure). Il s'agit des principaux facteurs que doit ajuster le concepteur ou l'utilisateur d'un système LIBS.

Deux objectifs originaux ont été définis pour notre plan d'expériences :

- Modéliser l'effet des facteurs expérimentaux non seulement sur des réponses analytiques, mais également sur des réponses physiques. Ainsi, nous avons choisi trois réponses analytiques (intensité de signal, répétabilité, rapport signal sur bruit), et deux réponses physiques (masse ablatée, température du plasma).
- Relier les performances analytiques optimales aux caractéristiques physiques de l'interaction laser-matière. Au-delà de l'optimisation de telle ou telle réponse, nous cherchons ici à déterminer les conditions de plasma conduisant aux meilleures performances analytiques, et la combinaison des facteurs expérimentaux conduisant à ces conditions optimales.

Nous avons pu obtenir des modèles du second degré pour chacune des cinq réponses. Ceux de l'intensité du signal et du volume ablaté se sont révélés les plus précis et les plus prédictifs, ce que nous avons montré par des essais de validation indépendants réalisés un an après les expériences

du plan (**Tableau 1**). Le modèle sur la température du plasma, puis ceux sur la répétabilité et le rapport signal sur bruit, étaient plus bruités mais néanmoins exploitables. De plus, nous avons pu faire le lien entre l'optimisation des performances analytiques et les caractéristiques du plasma. En particulier, nous avons conclu que dans nos conditions expérimentales, quelle que soit la réponse analytique retenue, il est toujours favorable de maximiser l'ablation. En ce qui concerne la température du plasma, si l'on souhaite maximiser l'intensité du signal, alors il faut la maximiser. En revanche si l'on cherche à optimiser la répétabilité du signal ou le rapport signal sur bruit, alors il faut la limiter à une valeur intermédiaire [C116].

Ce travail a donc démontré une utilisation originale des plans d'expériences. Cependant, il s'est avéré parfois complexe d'interpréter physiquement le lien entre les facteurs expérimentaux et les réponses. Ceci est en partie dû au fait que le diamètre du faisceau sur la lentille de focalisation, et la distance focale de la lentille, sont deux facteurs équivalents du point de vue optique. Le choix des facteurs est à revoir pour la suite, de sorte que le plan donne des résultats mieux interprétables.

Tableau 1 Prédictions des 4 réponses par le plan d'expériences et validation expérimentale [T4].

Réponse	Valeur prédite par le modèle	Valeur mesurée expérimentalement (un an plus tard)	Ecart relatif
Intensité de signal	7260 ± 1740	7530	-3.7 %
RSD du signal	1 % (< 6 %)	3.5 %	+250 %
Volume ablaté (µm ³)	(1.45 ± 0.16) 10 ⁵	1.25 10 ⁵	-12 %
Rapport de raies (indicateur de température du plasma)	1.7 ± 1.7	2.9	+68 %

3.1.2 Identification de matériaux

En tant que technique d'analyse hors du laboratoire, la LIBS trouve de nombreuses applications dans le domaine de l'identification rapide de matériaux pour répondre à des besoins de contrôle ou de tri par exemple. On note d'ailleurs que depuis 2013, des systèmes LIBS ultra-portables font régulièrement leur apparition sur le marché, ce qui témoigne de l'intérêt industriel pour ces problématiques, et du développement rapide de solutions technologiques matures. Cependant, au-delà de l'instrumentation, le traitement des données constitue un enjeu important. J'ai ainsi pu aborder différentes questions tout au long de mon parcours :

- Le choix de la technique chimiométrique.

Il existe énormément de techniques multivariées pour l'identification ou la classification d'échantillons. L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est l'une des plus répandues, employée pour visualiser des similarités entre différents échantillons, et préparer ainsi le développement de techniques prédictives [P3] [P5] [P7]. J'ai aussi utilisé la technique d'Analyse en Composantes Indépendantes (ICA), qui fournit également de très bons résultats tout en étant plus facilement interprétables que ceux obtenus en ACP. Elle est d'ailleurs validée pour explorer les données martiennes recueillies quotidiennement par l'équipe ChemCam [P16].

S'agissant des méthodes prédictives, j'ai utilisé notamment l'analyse discriminante par régression PLS (PLS-DA), la méthode SIMCA (*soft independent modeling of class analogy*), ou encore la méthode des K plus proches voisins. Les deux premières ont été utilisées pour l'identification à distance de roches martiennes [P5] et l'identification de l'origine géographique d'échantillons de concentrés d'uranium (**Figure 1**) [P7]. La troisième a fait l'objet d'un développement méthodologique et logiciel avec la société Ivea, pour l'identification d'échantillons de toute nature pour le tri de déchets et le démantèlement nucléaire avec un système portable [AI29]. Enfin, j'ai également mis en œuvre des réseaux de neurones pour l'identification d'échantillons de sols [P3].

Toutes ces méthodes fonctionnent très bien, et fournissent des taux d'identification correcte élevés sur un ensemble de données d'apprentissage acquis dans de bonnes conditions. Cependant, dans le contexte de l'analyse hors du laboratoire, l'étape suivante est d'étudier dans quelle mesure ces méthodes permettent de surmonter certaines limitations instrumentales telles que d'éventuelles dérives, ou bien une résolution spectrale modeste.

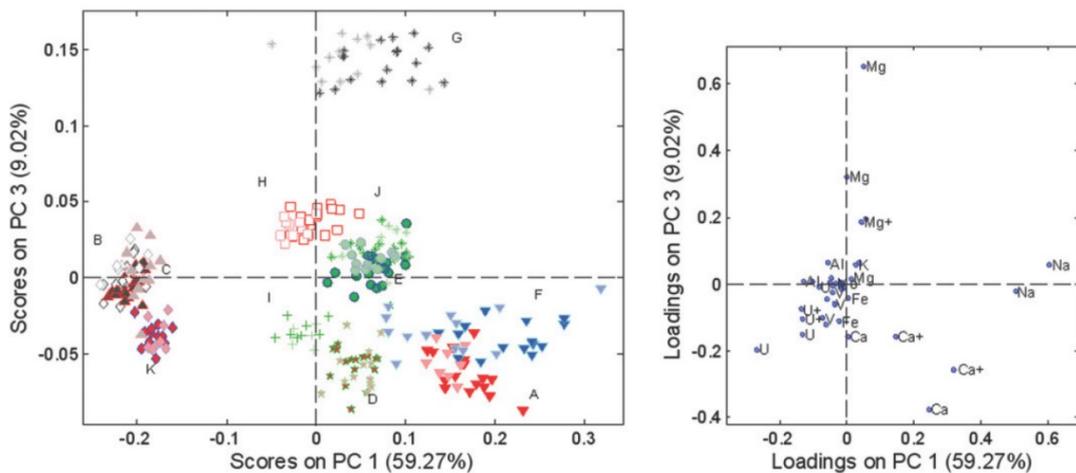


Figure 1 Analyse en composantes principales de spectres de concentrés d'uranium de différentes origines géographiques (A à K). Les intensités de 41 raies sont prises comme variables. Les loadings permettent d'interpréter physiquement la séparation des classes observée sur le graphe des scores [P7].

- La robustesse des prédictions.

La robustesse des modèles a été étudiée dans deux cas de figure. Le premier portait sur l'identification des roches martiennes par l'instrument ChemCam. Il s'agissait de traiter la situation où le rover analyse un échantillon jamais rencontré auparavant, donc potentiellement intéressant, et d'éviter qu'il l'attribue par erreur à une nature de roche connue. Dans l'article publié sur le sujet [P5], nous avons donc caractérisé les performances d'identification de deux techniques différentes, la PLS-DA et SIMCA, face à des échantillons non inclus dans la base d'apprentissage. Nous nous sommes notamment intéressés aux spectres correctement attribués, que la roche soit préalablement connue ou pas, mais aussi aux spectres attribués comme inconnus alors qu'ils ne le devraient pas. Nous avons ainsi montré que selon l'avancement de la mission et la quantité d'échantillons connus

dont on dispose, et selon le taux de spectres non attribués que l'on s'autorise, l'une ou l'autre méthode est à privilégier, voire la combinaison des deux.

L'autre cas étudié concernait le maintien des performances au cours du temps d'un modèle SIMCA d'identification d'alliages. Il s'agissait ici de s'assurer qu'un modèle bâti à partir de spectres acquis à une certaine période reste correctement prédictif sur une échelle de temps de plusieurs années. Dans la référence [P22], nous avons montré qu'en raison de variations instrumentales non contrôlées, les prédictions réalisées plusieurs mois après la phase d'apprentissage étaient nettement dégradées. Nous avons donc optimisé le pré-traitement des spectres et le modèle afin de retrouver des performances analogues à celles obtenues durant la phase d'apprentissage, avec un taux d'identification correcte de 100 %. Cette démarche a enfin été validée par une dernière série de mesures réalisée plus de deux ans plus tard, prouvant ainsi la robustesse du modèle sur la période.

- L'effet de la résolution spectrale.

La résolution spectrale du spectromètre est un critère particulièrement limitant pour les systèmes LIBS portables, pour lesquels la contrainte de dimensionnement est forte. C'est d'autant plus le cas que l'on analyse des éléments émettant beaucoup de raies, par exemple le fer ou l'uranium. Nous avons étudié cet aspect, à la fois à partir de mesures faites avec un système portable de basse résolution, mais aussi à partir de spectres dont nous avons numériquement dégradé la résolution pour simuler l'usage d'un dispositif portable. Dans le premier cas, nous avons obtenu des taux d'identification correcte supérieurs à 85 % pour des alliages à base de fer ou de nickel, allant jusqu'à identifier différentes nuances d'acier [A129]. Dans le second cas, celui de l'analyse de concentrés d'uranium, le fait de dégrader la résolution spectrale d'un facteur proche de 4 pénalise à la marge les performances d'identification [P7].

Ces travaux ont ainsi montré que les méthodes multivariées permettent de s'affranchir partiellement de certaines limites instrumentales, et sont donc des outils incontournables pour les systèmes LIBS portables et/ou de terrain. Actuellement, les grands enjeux sur l'identification de matériaux me semblent être la gestion des bases de données indispensables aux modèles, leur transférabilité du laboratoire au terrain, la fusion de données issues de techniques différentes (Raman par exemple), et la robustesse des modèles qui nécessite d'autres développements.

3.1.3 Analyse quantitative

Comme toute technique analytique, la LIBS est sensible aux effets de matrice. Ce qui signifie qu'un élément présent à une même concentration dans des échantillons de différentes natures donne un signal différent. Néanmoins, en tant que technique d'analyse directe, donc sans préparation d'échantillon visant à réduire ces effets (mise en solution par exemple), ils peuvent être importants notamment d'un matériau à un autre. Ceci s'explique par le fait que l'efficacité d'ablation, et le couplage laser-plasma contribuant au chauffage de ce dernier, dépendent des propriétés physiques du matériau. En analyse quantitative par la méthode classique de l'étalonnage univarié, ces effets peuvent introduire des biais significatifs dans la mesure de l'intensité d'une raie donnée.

Les méthodes multivariées sont susceptibles de corriger en partie ces derniers. Elles permettent en effet de lever des interférences spectrales partielles, de détecter des échantillons aberrants, de corriger certaines non linéarités, et sont moins sensibles au bruit. Durant ma thèse, j'ai donc optimisé une approche chimiométrique pour la quantification du chrome dans des sols [P2] [P3]. La technique des réseaux de neurones a été retenue afin de pouvoir tenir compte de la non linéarité du signal avec la concentration, due à l'auto-absorption. Les résultats ont montré que les réseaux de neurones sont plus performants que l'étalonnage univarié, à la fois en termes de justesse et de fidélité, et qu'ils sont capables de corriger l'effet de matrice observé entre deux sols différents.

Dans les dix années écoulées, l'analyse quantitative par traitement multivarié de spectres LIBS a été mise en œuvre avec succès dans de nombreux travaux de la littérature, avec souvent le même argument, celui de leur capacité à compenser les effets de matrice. Un exemple déjà cité est celui de l'équipe ChemCam, qui utilise des modèles PLS de plus en plus sophistiqués pour déterminer la composition des échantillons de roches et de sols analysés par l'instrument [10]. Ces méthodes ont donc fait leurs preuves dans différentes situations, et cependant on peut tenter d'aller plus loin. En effet, le signal LIBS possède une dimension temporelle généralement négligée dans les études analytiques. Or, la dynamique temporelle du plasma dépend de la matrice à travers ses propriétés physiques et thermiques. C'est ainsi que nous est venue l'idée d'exploiter, grâce aux méthodes multivariées, cette dimension du signal pour l'analyse quantitative.

Dans la thèse de Maria El Rakwe [T4], nous avons mis au point une méthodologie basée sur l'ICA et la régression PLS permettant de traiter un ensemble de spectres acquis à délai variable. Les données analysées sont donc un cube, avec une dimension spectrale, une dimension temporelle, et une dimension associée à la concentration de l'élément d'intérêt. Pour une matrice donnée, nous avons ainsi montré que la méthode développée a de meilleures performances que l'étalonnage univarié et que la régression PLS à délai constant, et au-delà, qu'il est possible par cette approche de quantifier un élément dans trois alliages différents (acier, nickel, titane) avec un unique modèle (**Figure 2**). En d'autres termes, celui-ci permet de s'affranchir des effets de matrice dans le cas étudié. Ces résultats extrêmement prometteurs montrent bien l'intérêt de prendre en compte la dimension temporelle du signal pour l'analyse quantitative par LIBS. Qui plus est, en examinant les scores et les composantes calculés par la méthode d'ICA-PLS, on peut en déduire quels éléments sont utilisés pour corriger les effets de matrice, et dans quelle tranche temporelle de l'émission du plasma. Il est donc possible d'interpréter physiquement le modèle multivarié développé.

Il reste aujourd'hui à étudier les limites de cette approche, et à la valider sur d'autres échantillons. Une perspective d'application serait l'analyse de matrices plus complexes, par exemple issues de la vitrification des déchets nucléaires, pour lesquels l'analyse quantitative est particulièrement difficile.

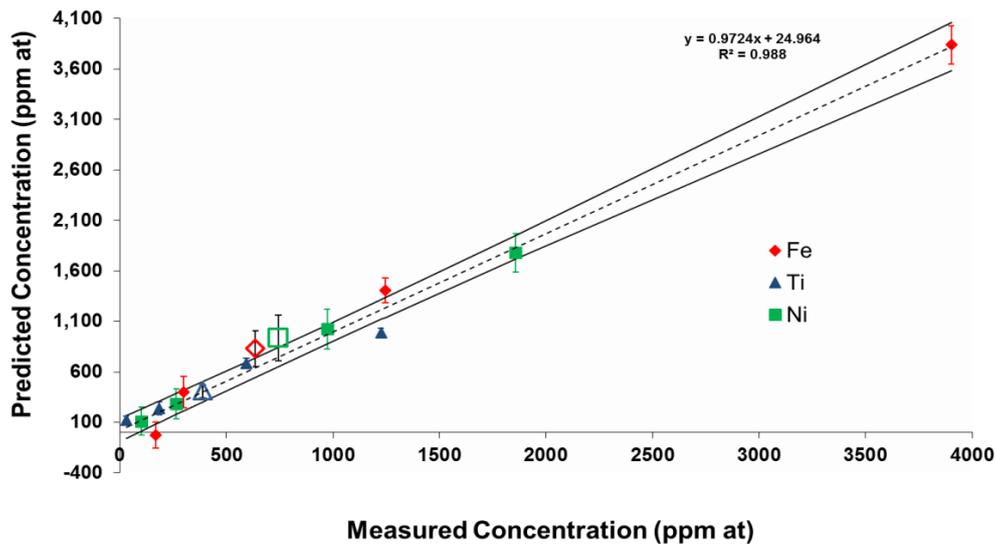


Figure 2 Concentration de cuivre dans 3 matrices (fer, titane, nickel) prédite par le modèle ICA-PLS. Les 3 symboles ouverts sont échantillons de test non pris en compte dans la mise au point du modèle [T4].

3.1.4 Conclusion

Les approches multivariées sont aujourd'hui incontournables en LIBS pour l'identification de matériaux, et de plus en plus répandues pour l'analyse quantitative. Les nouvelles méthodes se développent dans la communauté de la chimiométrie, et les outils logiciels disponibles sont à la fois de plus en plus sophistiqués et simples d'utilisation. Il faut cependant veiller à les utiliser à bon escient tant il est vrai qu'il est relativement aisé d'obtenir un bon modèle sur des données d'apprentissage. Le vrai enjeu est de faire en sorte qu'il soit prédictif sur d'autres ensembles de données : c'est l'étape essentielle de validation des modèles. Pour ce faire, il faut tout d'abord que les données de validation soient représentatives de ce que l'on souhaite mesurer, et soient obtenues indépendamment des données d'apprentissage. Ensuite, il est capital de s'assurer que le modèle a un sens physico-chimique en analysant ses paramètres, les composantes et les scores. La démarche chimiométrique, pour un physicien, peut être perçue comme empirique dans le sens où elle ne repose pas sur une modélisation des phénomènes donnant lieu au signal analytique, et cependant elle peut (et devrait) être menée en vérifiant systématiquement l'interprétabilité physique des modèles mis en place.

3.2 Analyse d'aérosols et de particules

Dans le domaine des aérosols et des micro- ou nano-particules, la LIBS est la seule technique d'analyse élémentaire directe et en temps réel. Elle est donc particulièrement intéressante pour des applications de caractérisation ou de contrôle en ligne. Pour les particules micrométriques, une méthodologie d'analyse a été mise au point par Hahn et al. dès 1997 [11]. Elle consiste à focaliser le faisceau laser dans l'aérosol afin de créer un plasma de gaz porteur à tous les tirs. Lorsqu'une particule se trouve dans le volume du plasma, elle est vaporisée et donne un signal LIBS. En faisant quelques milliers de tirs, et par une approche statistique dite d'analyse conditionnelle, on peut en déduire la concentration massique de l'élément recherché dans le volume de gaz échantillonné.

Pour les nanoparticules, dont le signal individuel est trop faible pour être détecté en LIBS, deux alternatives sont possibles. La première est de se limiter aux milieux concentrés en particules, typiquement des poudres en suspension sur un procédé de production. La seconde s'applique aux milieux dilués et consiste à prélever les particules sur un filtre, puis à analyser le dépôt. On perd alors la possibilité de mesure en temps réel. Dans les deux cas, la mesure est analogue à une analyse de solide dans le sens où chaque tir laser génère un signal.

J'ai contribué à développer ces différentes approches au travers de plusieurs projets.

3.2.1 Analyse d'aérosols micrométriques

Dans la thèse de Guillaume Gallou financée par l'ADEME [T1], l'objectif était de développer un système LIBS de surveillance des émissions de particules micrométriques par les sources fixes telles que les fonderies ou les incinérateurs d'ordures ménagères. Pour cela, la démarche a consisté à comparer deux approches d'analyse élémentaire des aérosols, l'analyse directe présentée plus haut, et l'analyse indirecte, basée sur le prélèvement de particules sur un filtre et sur l'analyse du filtre par LIBS. Cette comparaison a été menée à partir d'expériences de laboratoire visant à caractériser les deux types d'analyse pour le même aérosol, mais également à partir d'une campagne de mesures en ligne sur un site industriel.

Les mesures en laboratoire ont permis d'étudier l'effet de l'auto-absorption en analyse directe, conduisant à une sous-estimation de la taille limite de vaporisation totale des particules dans le plasma, et d'obtenir des courbes d'étalonnage pour les deux modes d'analyse. Nous avons obtenu des limites de détection du cuivre de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en analyse directe pour une durée de mesure de 1 min, et de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en analyse indirecte pour une durée de mesure et des paramètres de prélèvement identiques [P10]. Les mesures sur site ont été réalisées dans une fonderie du Centre Technique des Industries de la Fonderie (CTIF). Une ligne d'échantillonnage a été installée sur un conduit d'évacuation des effluents afin de pouvoir faire simultanément l'analyse directe par LIBS, des prélèvements sur filtre ainsi que des prélèvements de référence. L'étalonnage obtenu sur site s'est révélé statistiquement identique à celui réalisé en laboratoire, montrant ainsi la faible influence des effets de matrice pour ce type d'analyse (**Figure 3**). A l'inverse, l'analyse des filtres s'est avérée limitée par des effets de matrice importants liés à l'émission de potassium lors de certaines coulées [P18].

La conclusion globale de cette étude a été que l'analyse directe est clairement plus adaptée à l'analyse en ligne d'aérosols micrométriques car elle permet un suivi en temps réel avec des limites de détection compatibles avec le besoin de surveillance, et elle est moins sensible aux effets de matrice. L'analyse de prélèvements ne se justifie que si l'aérosol est fortement dilué, imposant ainsi une durée de mesure rédhibitoire en analyse directe. Ce travail s'est poursuivi ensuite au sein de la société Ivea par le développement d'un système industriel d'analyse directe des aérosols.

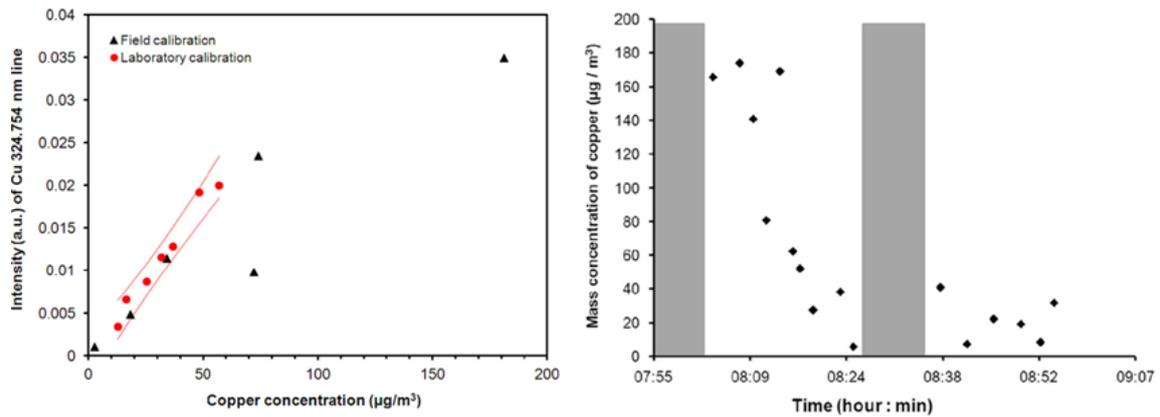


Figure 3 Analyse directe de microparticules de cuivre. Etalonnages obtenus en laboratoire et en ligne (à gauche), et suivi quantitatif en temps réel de l'émission de particules pendant une coulée (à droite) [P18].

L'analyse directe a donc été mise en œuvre dans le cadre des études conduites au CEA sur le projet de réacteur nucléaire de quatrième génération baptisé ASTRID (*Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration*), un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium liquide à 550°C. L'une des nombreuses problématiques associées à sa surveillance concerne la détection d'une éventuelle fuite d'une canalisation de sodium. Dans un tel cas, des particules micrométriques de sodium sont susceptibles d'être émises dans l'atmosphère ambiante. Nous avons donc développé une instrumentation LIBS pour cette application, dans une configuration innovante consistant à remplacer le système de détection habituel (spectromètre à réseau + caméra intensifiée) par un filtre interférentiel centré sur le doublet du sodium à 589 nm associé à un photomultiplicateur pulsé. Avec ce dispositif compact, robuste et peu cher, nous avons obtenu une limite de détection de 4 µg/m³ en 21 min d'analyse, largement compatible avec le besoin industriel : la spectrométrie de flamme utilisée dans les réacteurs à sodium précédents avait une limite de détection de 100 µg/m³ [R15] [R18].

3.2.2 Analyse en ligne d'un procédé de production en phase gazeuse de nanopoudres de SiC

Le développement massif des nanotechnologies depuis le début des années 2000 a créé de nouveaux besoins en matière d'analyse physico-chimique. Le suivi de procédé de synthèse de nanomatériaux en fait partie. L'objectif du projet NANOCARA dans lequel s'inscrivait cette étude, cofinancé par l'ANR et le FEDER, était de mettre au point différents dispositifs de caractérisation en ligne de nanopoudres de carbure de silicium produites par un pilote semi-industriel de pyrolyse laser du CEA : taille, concentration et composition. Suite aux essais préalables d'Amodeo et al. [12], la technique LIBS a été retenue pour l'analyse en ligne de la stœchiométrie des poudres.

Nous avons donc conçu et fait réaliser par une société d'instrumentation LIBS (Ivea) un système d'analyse en ligne que nous avons ensuite connecté à la sortie du réacteur de pyrolyse laser. Nous avons d'abord confirmé la faisabilité de l'analyse de la stœchiométrie des poudres. Puis nous avons revu la conception de la cellule d'analyse afin d'optimiser et stabiliser l'injection des poudres par un système d'asservissement en pression combiné à un dispositif de gainage par un flux de gaz

cylindrique. Ces améliorations ont fait l'objet d'un brevet et ont permis d'améliorer significativement la stabilité des mesures en ligne pour cette application [B1].

Au-delà de la mesure des éléments majeurs constituant les poudres, une perspective de ce projet serait d'utiliser ce système d'analyse pour quantifier leurs impuretés issues soit des gaz précurseurs de la pyrolyse, soit de l'interaction avec les matériaux de structure du réacteur. Il pourrait également être applicable à d'autres procédés de synthèse de nanoparticules.

3.2.3 Surveillance des nanoparticules en suspension dans l'atmosphère de travail

L'évaluation du risque associé à la manipulation de nanoparticules a suscité de nombreux travaux dans la dernière décennie. Le risque étant le produit de l'exposition et du danger, la mesure de l'exposition aux nanoparticules, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, est un enjeu fondamental à cet égard. Elle concerne au premier chef les personnes travaillant dans les installations de production de ces particules. Dans ce contexte, l'un des objectifs du projet GENESIS, financé par OSEO de 2008 à 2012, visait à détecter la présence de nanotubes de carbone (NTC) dans l'atmosphère de travail avec une limite de détection compatible avec la recommandation actuelle de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une exposition cumulée de 8h par jour pendant 45 ans [13].

A l'exception de quelques pelotes de NTC de taille micrométrique potentiellement relarguées par le procédé de production [P9], les objets à analyser ici étaient plutôt des NTC libres, en suspension dans l'air et en faible densité. Nous avons donc choisi de faire un prélèvement des particules sur filtre, suivi d'une analyse quantitative du filtre par LIBS. Par ailleurs, en raison de la présence significative de carbone dans l'air ambiant, principalement des suies d'origine naturelle ou anthropique, les éléments mesurés étaient les impuretés des NTC, en l'occurrence l'aluminium et le fer dont la concentration était de l'ordre de quelques pourcents.

La démarche a consisté dans un premier temps à sélectionner le type de filtre conduisant aux limites de détection les plus basses pour ces deux éléments. Nous avons mis en place un montage d'enrichissement contrôlé de filtres en nanoparticules d'oxyde de fer et d'aluminium afin de réaliser des étalonnages pour 9 types de filtres. Les filtres en polycarbonate ont été retenus, avec une limite de détection de 3.5 et $0.8 \text{ ng}/\text{cm}^2$ respectivement pour le fer et l'aluminium. L'analyse quantitative de vrais dépôts de NTC sur ce type de filtre a donné des résultats analogues. Ces concentrations surfaciques peuvent être converties en concentrations dans le volume d'air prélevé à partir de la durée, du débit et de la surface de prélèvement. Pour des paramètres typiques d'un préleveur portable, nous avons ainsi obtenu une limite de détection des NTC de $0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$, compatible avec l'objectif assigné.

Nous avons également réalisé une campagne de mesures de terrain dans une installation industrielle de production de NTC. 7 points de prélèvements ont été définis, à la fois aux endroits susceptibles de relarguer des particules dans l'atmosphère ambiante, et en des endroits *a priori* beaucoup moins, voire pas du tout exposés. 13 prélèvements ont été réalisés en l'espace de 3 jours. Les résultats ont montré qu'à l'exception du point de prélèvement le plus exposé, maintenu en dépression et inaccessible à l'opérateur du procédé de fabrication, tous les autres présentaient des concentrations nettement inférieures à la limite d'exposition recommandée (Figure 4). Nous avons enfin étudié la

corrélation tir à tir des signaux de l'aluminium et du fer. Ceci a permis de conclure que l'air ambiant constituait la principale source de contamination des filtres en ces deux éléments, et que la concentration réelle en NTC prélevés était vraisemblablement beaucoup plus basse [P26].

Ce projet a donc montré que la LIBS pouvait répondre au besoin de surveillance de l'exposition chronique à des nanoparticules en suspension dans l'air avec une sensibilité suffisante. Et ce, malgré le fait que le cas traité ici était relativement difficile en raison de la faible sélectivité des éléments considérés par rapport à l'atmosphère ambiante. Ceci permet de penser que les performances obtenues pourraient être nettement améliorées pour d'autres types de nanoparticules contenant des éléments moins présents dans le fond ambiant (Ag, Co, B, Ce...). Une perspective d'autant plus intéressante que les limites d'exposition recommandées seront vraisemblablement revues à la baisse dans les années qui viennent.

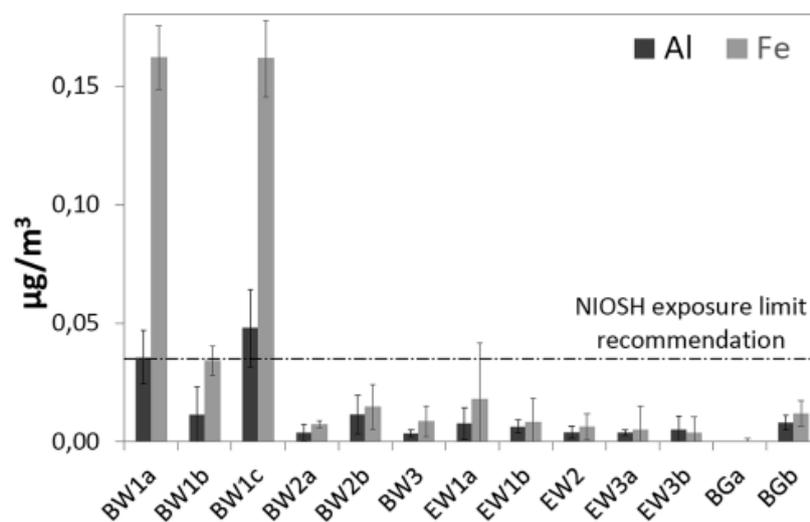


Figure 4 Concentrations en nanotubes de carbone en suspension dans l'air mesurées par analyse LIBS de 13 prélèvements sur filtre réalisés sur un site industriel de production [P26].

3.2.4 Vers l'analyse élémentaire de nanoparticule individuelle

Nous avons vu que pour les milieux très dilués, il est indispensable de prélever les nanoparticules sur un filtre afin de collecter une masse suffisante pour être analysée. Il n'en reste pas moins vrai que l'idéal serait de pouvoir faire une analyse élémentaire en temps réel, particule par particule. Nous avons commencé à travailler sur ce sujet ambitieux en 2011, en collaboration avec le Laboratoire Edifices Nanométriques (LEdNa) du CEA qui pilote cette recherche. En LIBS, la limitation principale de l'analyse directe de nano-objets individuels en suspension dans l'air (ou un autre milieu gazeux) est que le plasma d'air formé génère un fond spectral intense qui masque l'émission des particules de faible masse vaporisées par le plasma. La solution que nous avons adoptée pour la contourner est de faire la mesure sous vide.

Pour cela, nous avons utilisé un générateur de nanoparticules en suspension dans un gaz, couplé à une lentille aérodynamique permettant de faire un jet de nanoparticules supersonique et focalisé sous vide. La première étape a ensuite consisté à détecter individuellement les nanoparticules. Ceci

a été réalisé par la technique LIBD (*laser-induced breakdown detection*) consistant à détecter, au moyen d'un photomultiplicateur, le plasma formé lors de la vaporisation des particules. Outre la mise en œuvre de cette technique sous vide qui n'avait jamais été testée, sur le plan expérimental nous avons également proposé deux innovations majeures. La première était d'utiliser un laser haute cadence, jusqu'à 25 kHz, par opposition aux lasers à 20 Hz généralement employés en LIBD, afin de diminuer le temps de comptage par point de mesure. La seconde était de monter le système LIBD sur une platine de déplacement motorisée afin de pouvoir scanner le jet de particules dans une dimension transverse, voire deux, et pouvoir ainsi reconstituer le profil spatial du faisceau de nanoparticules focalisé par la lentille aérodynamique (Figure 5). Enfin, nous avons pu démontrer la faisabilité de cette analyse sur différents types de nano-objets injectés dans la lentille. Les résultats de cette expérience, véritable défi instrumental et analytique, ont fait l'objet d'un brevet et d'une publication issus du projet ALF (Aerodynamic Lens Focusing, 2012-2013) [B2] [P21].

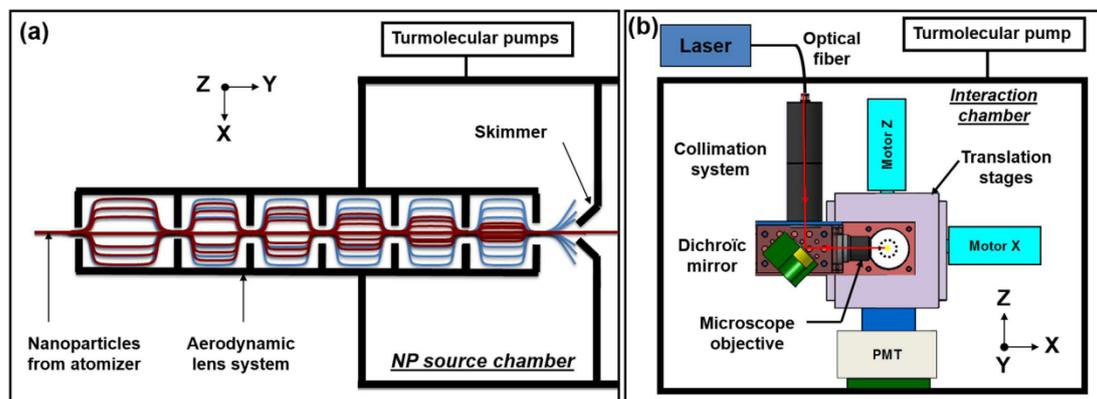


Figure 5 Schéma de principe de la caractérisation par la technique LIBD du faisceau de nanoparticules focalisé sous vide par une lentille aérodynamique [P21].

Au-delà de la détection, notre but reste de faire l'analyse élémentaire, donc une mesure LIBS, sur une nanoparticule individuelle, et en particulier sur des nanoparticules composites de type cœur/coquille, ou dopées par différents éléments. Ceci a été initié dans le cadre du projet RAPTOR (Rapid Analysis of a nanoParticle populaTion chemical cOmposition by laseR, 2015-2016) qui a permis d'atteindre partiellement cet objectif. Nous avons pu montrer un signal d'émission atomique sur des nanoparticules de silicium de 80 nm focalisées par la lentille aérodynamique, mais accumulé sur 5000 particules [OI26]. La limitation principale semble être liée à la configuration opto-mécanique du montage, et nous avons bon espoir de progresser sur le sujet dans les mois et années qui viennent, notamment à travers le projet ALNIV (Analyse par LIBS de Nanoparticules Isolées sous Vide, 2018-2019).

3.2.5 Conclusion

Dans le domaine des aérosols et des particules, la LIBS est une technique analytique pertinente dans deux cas de figure : l'analyse élémentaire en ligne et en temps réel, qui s'applique aux aérosols micrométriques et aux nanoparticules en forte concentration, et l'analyse élémentaire directe de prélèvements issus de milieux dilués en nanoparticules. Sur ce dernier point, la LIBS est cependant en concurrence avec d'autres techniques ayant des performances analytiques semblables, voire meilleures. C'est le cas de la TXRF par exemple. C'est pourquoi l'analyse de nanoparticules individuelles en suspension constitue un enjeu important, avec en outre la possibilité de réaliser des mesures à haute cadence et d'obtenir ainsi plus facilement une population représentative de l'aérosol sondé. C'est notre objectif dans les années qui viennent, comme d'autres équipes dans le monde qui y travaillent avec des approches très différentes [14].

3.3 Développements analytiques dans le domaine nucléaire

Le domaine nucléaire est un domaine de prédilection pour la LIBS car l'analyse de matériaux radioactifs, en conditions difficiles (haute température, milieu corrosif...) et/ou en milieu confiné (boîtes à gants, chaînes blindées) compliquent fortement la mise en œuvre de techniques analytiques conventionnelles. A l'inverse, par sa capacité à réaliser des mesures à distance ou déportées, la LIBS peut s'adapter à différentes situations nécessitant du contrôle en ligne ou une analyse sur site, par exemple pour le contrôle de procédé (fabrication de combustible, retraitement), la surveillance des réacteurs, le diagnostic des déchets ou encore le démantèlement des installations.

On peut dégager trois défis principaux pour la LIBS dans le domaine nucléaire. Le premier est d'ordre instrumental et concerne la robustesse des systèmes, qui doivent être qualifiés pour pouvoir faire des mesures en environnement nucléaire, avec un taux de disponibilité important tout en nécessitant le moins de maintenance possible. Le second est d'ordre analytique et concerne spécifiquement la quantification en conditions d'analyse *in situ* de matériaux nucléaires. Dans un tel cas, les conditions de mesure sont nécessairement moins maîtrisées qu'en laboratoire, et il n'existe pas toujours d'échantillons de référence afin d'étalonner la mesure. Il s'agit donc de mettre au point des méthodologies adaptées pour l'analyse quantitative sans étalon. Enfin, l'analyse isotopique, essentielle dans le domaine nucléaire, constitue le troisième enjeu. Les perspectives ouvertes par le développement récent de la technique LAMIS (*laser ablation molecular isotopic spectrometry*) sont très prometteuses pour réaliser ce type d'analyse non plus en laboratoire, mais sur le terrain et avec des systèmes compacts.

3.3.1 Analyse de la pureté du sodium liquide

Dans le contexte du projet de réacteur ASTRID déjà cité (section 3.2.1), des technologies innovantes visant à améliorer la sûreté et la surveillance du réacteur ont été développées à partir de 2006. L'une des problématiques issue du retour d'expérience des précédents réacteurs à caloporteur sodium concerne le diagnostic de sa pureté chimique. En effet, en cas de contamination du sodium liquide par une entrée d'air ou d'eau dans le circuit de refroidissement, la corrosion des matériaux de structure induite par la présence d'oxygène est susceptible de libérer des produits de corrosion dans

le sodium. Ces produits se composent d'oxydes dissous et particulaires et peuvent générer des perturbations de l'écoulement du caloporteur, voire des problèmes de contamination par activation neutronique. Dans les réacteurs précédents, la mesure des produits de corrosion était réalisée soit par des indicateurs de bouchage donnant une information globale sur le taux d'impuretés, mais non sélectifs chimiquement, soit par l'analyse chimique de prélèvements de sodium réalisés ponctuellement. L'intérêt de la LIBS est donc ici de réaliser l'analyse élémentaire en continu du sodium liquide pour pouvoir identifier en temps réel un éventuel problème de corrosion. Ce travail a fait l'objet de la thèse de Cécile Maury (2009-2012) [T2].

Un montage expérimental d'analyse par LIBS du sodium liquide à 1 m de distance a été conçu et implanté sur un four à sodium liquide. Les mesures ont été réalisées à 150°C au lieu de 550°C, température nominale du sodium primaire, afin d'éviter la formation de vapeurs denses dans le four de sodium limitant la transmission du faisceau laser. Trois éléments hautement solubles dans le sodium à cette température, ont été analysés par la méthode des ajouts dosés : le plomb, l'indium et le thallium. Nous avons ainsi pu obtenir des limites de détection de 3 à 4 ppm pour ces éléments, pour une durée de mesure proche de 3 min (**Figure 6**) [P15]. Cependant, pour les éléments d'intérêt pour le suivi de la corrosion tels que Fe, Ni ou Cr, la limite de solubilité dans le sodium à 550°C est de 0.2 à 1.2 ppm. Par conséquent, pour améliorer la limite de détection, nous avons mis en œuvre la technique LA-LIF (*laser ablation – laser-induced fluorescence*) consistant à sonder le plasma formé par une première impulsion, par une seconde impulsion décalée temporellement et accordée sur une transition de l'élément à mesurer. Ceci nous a permis d'améliorer les limites de détection du plomb et du thallium d'un facteur 13 à 14, permettant ainsi en principe le suivi des produits de corrosion à des teneurs inférieures à la limite de solubilité. En pratique cependant, cette technique demanderait un gros travail afin d'améliorer la robustesse de l'instrumentation et d'assurer, en conditions industrielles, la stabilité des deux lasers et du recouvrement spatial des impulsions.

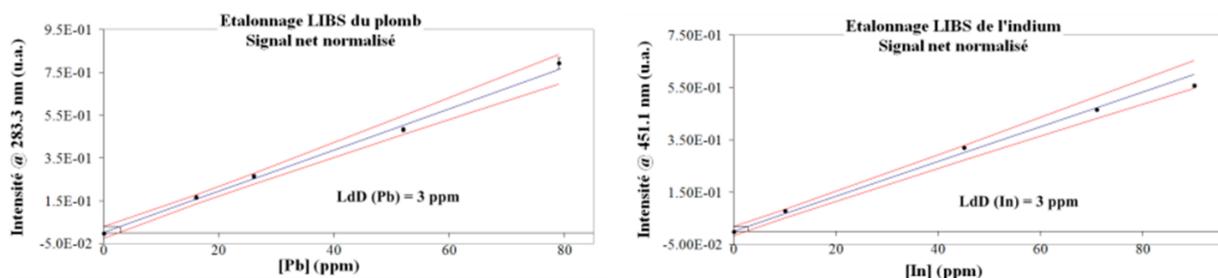


Figure 6 Etalonnages du plomb et de l'indium dans le sodium liquide à 150°C [T2].

Nous avons ensuite étudié la détection des produits de corrosion au-delà de la limite de solubilité, c'est-à-dire circulant dans le sodium sous forme particulaire. Un premier essai a consisté à effectuer un ajout dosé de 10 ppm de microparticules de Fe_2O_3 (soit 7 ppm de fer) dans le sodium liquide. Nous avons pu détecter le fer avec un très bon rapport signal sur bruit [R15]. Nous avons ensuite analysé un échantillon de sodium ayant circulé dans une boucle d'essai du CEA, contenant 5 ppm de fer et 0.5 ppm de chrome. Ces deux éléments ont été détectés avec un rapport signal sur bruit d'environ 10 et 100 respectivement, et nous avons montré que les particules analysées avaient une

taille submicrométrique [R17]. Ainsi, nous avons mis en évidence la possibilité de mesurer en ligne des produits de corrosion particuliers par LIBS, avec une limite de détection compatible avec les exigences du procédé.

Ces résultats ont permis de dégager des perspectives intéressantes pour le suivi cinétique de la corrosion, à la fois en réacteur mais aussi sur les boucles d'essai en sodium dédiées aux études plus fondamentales des phénomènes, telles que les boucles CORRONA et CORRONA 2 du CEA. La plus importante consiste maintenant à développer une instrumentation LIBS permettant de réaliser la mesure *in situ*, de s'affranchir des problèmes liés aux vapeurs de sodium, et de pouvoir faire des essais en conditions plus représentatives. Une sonde à immersion a justement été développée par une équipe du CEA/LITEN pour le suivi de la pureté de bains de silicium photovoltaïque à 1400°C [15], et nous envisageons maintenant son adaptation au sodium ou à d'autres milieux d'intérêt pour le nucléaire (sels fondus par exemple).

3.3.2 Contrôle en ligne de procédé de fabrication de matériaux nucléaires

La fabrication de matériaux nucléaires suppose un contrôle strict de leur composition isotopique et élémentaire, contrôle réalisé par des moyens analytiques conventionnels qui prennent du temps : prise d'échantillon, préparation, analyse (ICP par exemple). Il existe donc un besoin de réaliser un pré-contrôle rapide de la composition des pièces directement sur les lignes de fabrication afin de gagner en productivité. C'est pourquoi nous développons la LIBS depuis 2012 avec le CEA Valduc afin de quantifier rapidement les impuretés dans des matériaux métalliques uranifères et plutonifères. C'était l'objet de la thèse de Jessica Picard (2012-2015) [T3].

En raison des contraintes importantes liées à la manipulation des matériaux nucléaires, le développement analytique a été réalisé dans des installations conventionnelles et sur des matériaux non nucléaires. La problématique qui en découle est donc celle du transfert d'étalonnage, qui consiste dans notre cas à faire des mesures quantitatives sur un matériau à partir d'un étalonnage obtenu sur un matériau différent. Pour cela, notre démarche consiste à mesurer les trois paramètres physiques dont dépend le signal LIBS : la masse ablatée supposée proportionnelle au nombre d'atomes en phase vapeur dans le plasma, la température et la densité électronique du plasma, puis à mettre au point un modèle permettant de les prédire à partir des propriétés physiques des matériaux, et enfin de valider l'utilisation de ce modèle prédictif pour l'analyse quantitative.

Dans la thèse de Jessica Picard nous nous sommes d'abord concentrés sur la caractérisation de l'ablation laser. Pour un matériau donné, le cuivre pur, nous avons analysé les cratères d'ablation sous air à pression atmosphérique et sous vide, et dans une gamme d'éclairement couvrant près de trois ordres de grandeur. Nous avons ainsi mis en évidence une gamme d'éclairement dans laquelle l'efficacité d'ablation est constante. Celle-ci a été mesurée dans l'air à 0.15 ± 0.03 atome/photon dans nos conditions expérimentales pour un éclairement incident compris entre 5 et 40 GW/cm² [P19]. Nous avons ensuite déterminé l'efficacité d'ablation de 8 matériaux métalliques dans ce régime. Puis, nous avons trouvé un modèle empirique permettant de prédire l'efficacité d'ablation à partir de la longueur de diffusion thermique et de l'indice optique du matériau (**Figure 7**). Les fondements de ce modèle simple restent à étudier, mais sur le plan opérationnel il nous a permis de franchir la première étape vers le transfert d'étalonnage en LIBS. Par ailleurs dans le cas de

l'uranium et du plutonium, prévoir la masse ablatée est essentiel pour estimer la contamination nucléaire induite par l'analyse de ces matériaux, et pour anticiper les mesures à prendre pour gérer cette contamination.

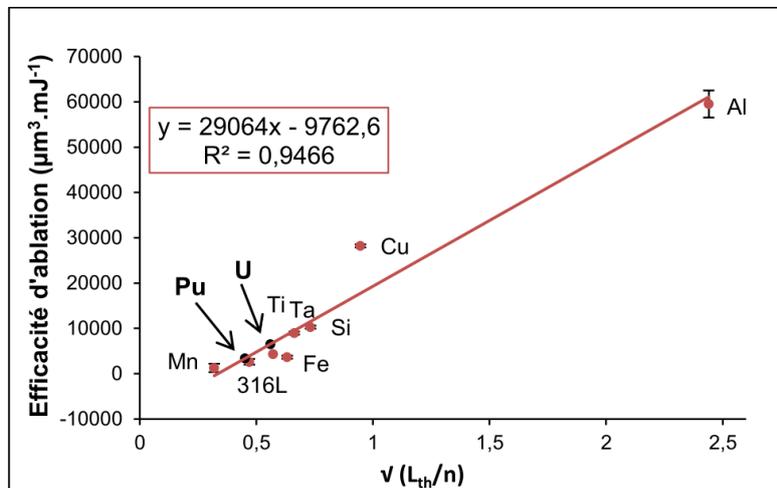


Figure 7 Corrélation de l'efficacité d'ablation sous vide de 8 matériaux métalliques avec la longueur de diffusion thermique L_{th} et l'indice optique n du matériau [T3].

Nous avons réalisé des étalonnages de différentes impuretés (Fe, Ni, V, Mn) dans l'acier inoxydable, le cuivre, le titane et l'aluminium. Nous avons obtenu des limites de détection de 100 à 400 ppm en normalisant le signal par une raie de la matrice. Enfin, nous avons normalisé les étalonnages du nickel obtenus dans le cuivre, le titane et l'aluminium par l'efficacité d'ablation de ces trois matériaux. Ceci n'a pas permis de corriger les effets de matrice observés, et la démarche de transfert d'étalonnage est donc à poursuivre. Ce travail est en cours dans la thèse d'Edouard Rollin démarrée fin 2016 (cf. section 4.1) [T5].

3.3.3 Analyse isotopique par la technique LAMIS

L'analyse isotopique est incontournable dans le domaine nucléaire, à toutes les étapes du cycle du combustible, mais également pour la surveillance des réacteurs et la caractérisation des déchets. Cette analyse est réalisée principalement par des techniques de laboratoire basées sur la spectrométrie de masse. Analytiquement très performantes, elles ont pour inconvénient de nécessiter des équipements volumineux et une préparation des échantillons souvent longue et complexe. Dans certains cas cependant, il serait utile de disposer d'un moyen d'analyse isotopique rapide et compact, par exemple pour l'inspection de sites nucléaires, pour le contrôle en ligne de production ou d'enrichissement de matériaux nucléaires, ou encore pour la caractérisation *in situ* de déchets préalable au démantèlement d'une installation.

L'analyse isotopique par LIBS est limitée par l'effet Stark produit par les particules chargées du plasma, générant un élargissement spectral des raies souvent supérieur au décalage isotopique. Pour surmonter cette limitation, plusieurs stratégies ont été mises en œuvre par différents auteurs,

en ayant recours à un traitement chimiométrique des spectres [16], en décalant temporellement la détection [17], en faisant l'analyse à faible pression [18], ou encore en utilisant un second laser sondant le plasma afin de détecter spécifiquement l'isotope d'intérêt, par absorption résonante [19] ou par fluorescence induite [20]. Cependant, on voit bien que ces dernières approches sont limitantes pour l'analyse de terrain, car l'utilisation d'une chambre à vide ou d'un second laser, qui plus est accordable, ne va pas dans le sens de la robustesse requise pour ce type d'application.

Face à ces limitations, Russo et al. ont proposé en 2011 une technique dérivée de la LIBS baptisée LAMIS (*laser ablation molecular isotopic spectrometry*) consistant à détecter les bandes émises par les molécules formées par réaction entre les atomes ablatés et ceux du milieu ambiant, généralement l'oxygène [21]. Selon les éléments et les raies, le décalage isotopique peut être largement supérieur à celui des raies atomiques. On peut ainsi faire des mesures en conditions de LIBS standards, c'est-à-dire rapides, dans l'air à pression atmosphérique, avec un seul laser, et éventuellement avec un spectromètre compact de résolution modérée. Ceci ouvre donc la possibilité de l'analyse isotopique de terrain pour les éléments ayant un signal LAMIS favorable.

Nous avons mis en œuvre cette technique pour déterminer le rapport isotopique d'échantillons d'acide borique. Après optimisation des paramètres de mesure et du traitement des spectres par régression PLS, nous avons obtenu une incertitude absolue de 1 % sur l'abondance de ^{10}B dans la gamme 20%-80%, pour des mesures de 200 tirs laser [ST9]. Ces résultats très encourageants nous ont incités à poursuivre ces études pour deux éléments d'intérêt plus direct dans le domaine nucléaire, le lithium et l'uranium. Ces travaux sont en cours actuellement (cf. section 4.3).

3.3.4 Conclusion

La recherche en LIBS a connu un regain d'intérêt au début des années 80, tiré en grande partie par ses applications dans l'industrie nucléaire, domaine dans lequel la technique reste d'actualité aujourd'hui comme l'a montré le groupe de travail de la CETAMA sur le sujet de 2013 à 2017 [22] [R22]. La possibilité de contrôle de procédé en temps réel reste un avantage majeur, avec des implications d'ordre économique (prise de décision rapide, gain de productivité) aussi bien que scientifique (analyse la moins intrusive possible, accès à la cinétique des phénomènes). Il faut ajouter à cela le gain important en termes de sécurité et d'environnement, car l'analyse sans prélèvement permet par définition d'éviter la collecte et le transport des échantillons, de limiter les risques d'exposition du personnel à la radioactivité, la production de déchets et le rejet d'effluents. Cependant, alors que l'approche classique suppose de préparer l'échantillon pour l'adapter à la technique analytique, l'analyse *in situ* suppose au contraire d'adapter à la fois l'instrumentation et les méthodologies de mesure au milieu analysé. Il y a donc un double défi, qui relève à la fois de l'ingénierie pour ce qui est de trouver des solutions technologiques innovantes et fiables, et des sciences analytiques pour ce qui est de mettre au point des protocoles robustes d'analyse.

3.4 Organisation de circuits de comparaison inter-laboratoires

La communauté française de la LIBS s'est structurée à partir des années 2000. D'abord, à l'initiative de Patrick Mauchien du CEA, les premières Journées LIBS France ont été organisées à Saclay en

2006. Puis, sous l'impulsion de Philippe Aubourg, alors président de la Société Française d'Optique (SFO), un Club LIBS a été créé en 2013 au sein de la SFO, que j'ai coordonné jusqu'en 2017. Dans ce cadre, j'ai contribué à organiser 5 éditions des Journées LIBS France ayant rassemblé 80 à 100 personnes. Suivant le format proposé en 2006, ces Journées avaient pour objectif de présenter les avancées des équipes françaises, mais aussi de susciter des échanges dans une optique plus collaborative. Afin de développer cette démarche, j'ai organisé avec le soutien du CRITT Matériaux Alsace deux circuits de comparaison inter-laboratoires visant à améliorer la maîtrise de l'analyse quantitative par LIBS. L'objectif à terme était de pouvoir définir collectivement les bonnes pratiques en la matière, et de gagner en maturité sur la mise en œuvre de la technique.

Le premier circuit, organisé en 2012, avait pour objectif d'identifier les paramètres physiques pertinents pour optimiser la répétabilité de l'ablation laser et améliorer ainsi la qualité des mesures quantitatives par LIBS. Un échantillon de fer contenant des impuretés (Si, Mn) a été distribué et 7 laboratoires ont participé au circuit. 3 d'entre eux ont utilisé un laser à 1064 nm, 1 à 532 nm, 3 à 266 nm. Les mesures du volume des cratères en fonction de l'énergie par impulsion ont donné des résultats cohérents pour 5 laboratoires, montrant en particulier un effet de la longueur d'onde sur l'efficacité d'ablation. Cependant aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre la répétabilité du signal LIBS et l'énergie de l'impulsion, l'éclairement ou encore la répétabilité de l'ablation.

Le second circuit a été organisé en 2014. Il s'agissait d'un essai d'aptitude pour lequel 6 échantillons étalons de tétraborate de lithium était fournis, avec l'objectif de réaliser les étalonnages de 4 impuretés et d'en déterminer la teneur dans deux échantillons inconnus de la même matrice. 11 laboratoires ont participé. Les résultats ont montré une bonne cohérence entre les différents participants sur la mesure des inconnus, et des performances analytiques acceptables dans la plupart des cas, obtenues avec des systèmes et configurations expérimentales très variables.

Dans les deux cas il s'est avéré très difficile d'en tirer des leçons claires sur l'effet des paramètres expérimentaux sur les performances analytiques. Les résultats des deux circuits ont cependant été présentés à la conférence LIBS 2016 [OI24], à l'occasion de laquelle un essai d'aptitude avait été organisé par le BAM (Allemagne). C'était le deuxième circuit de ce type proposé à la communauté internationale après un premier exercice en 2010.

On peut penser que ce type d'initiative est amené à se développer dans le futur. Cela devrait valider la capacité de la LIBS à réaliser des mesures dans un cadre défini, une étape importante pour renforcer la maturité de la technique. Mais d'autres travaux seront requis pour améliorer encore la définition des bonnes pratiques analytiques. Au niveau français, un troisième circuit inter-laboratoires, analogue à celui de 2014, devrait voir le jour en 2019. La comparaison des deux circuits sera intéressante et permettra de diagnostiquer l'évolution des performances sur la période à l'échelle nationale.

4. Perspectives et projets de recherche

Mon parcours scientifique, axé sur la technique LIBS et ses applications, s'est construit principalement autour du développement d'approches chimiométriques du traitement des spectres, de l'analyse des particules, et des développements analytiques pour le nucléaire. Comme mentionné à plusieurs reprises, ces trois domaines se rejoignent au sein de la thématique plus générale de l'analyse élémentaire hors du laboratoire. Dans ce qui précède, je me suis donc attaché à montrer que les développements auxquels j'ai contribué étaient motivés par le besoin de diagnostics de terrain, en ligne ou *in situ*, et que la complexité de ce type d'analyse est source d'innovation à la fois en termes d'instrumentation, de protocoles de mesure et de traitement des données.

Il me semble aujourd'hui que l'analyse qualitative hors du laboratoire a été démontrée, certes avec des performances variables, mais néanmoins un certain nombre de résultats sont aujourd'hui acquis. J'ai illustré cela par plusieurs exemples tels que la détection de nanoparticules sous vide par LIBD [P21], la reconnaissance de matériaux par un système LIBS portable [AI27], ou encore l'identification des roches martiennes par l'instrument ChemCam [P5].

Cependant, il n'en va pas de même pour l'analyse quantitative, dont les performances sont limitées par la variabilité des conditions de mesure *in situ*, et par les effets de matrice. Le premier point peut être traité par des solutions techniques (par exemple un système d'autofocus, le soufflage d'un gaz de balayage [B1], l'asservissement de l'énergie du laser, etc.), une approche qualité de la mesure (par exemple basée sur des cartes de contrôle de l'équipement [T3]), et par des méthodes de normalisation des spectres [P15]. Les seconds se rencontrent dans pratiquement toutes les techniques analytiques, cependant ils sont d'autant plus pénalisants en analyse hors du laboratoire car on ne dispose pas toujours d'étalons représentatifs des échantillons à mesurer, et nous avons eu l'occasion d'illustrer ce point [T3] [T4] [P18] [P26]. Une meilleure compréhension de l'origine des effets de matrice, et le développement de méthodes pour s'en affranchir, restent donc une priorité en LIBS.

Cette question n'est évidemment pas nouvelle, et plusieurs approches ont été proposées depuis une vingtaine d'années pour prendre en compte les fluctuations d'un matériau à l'autre de la masse ablatée par laser, de la température et de la densité électroniques du plasma, les trois paramètres fondamentaux permettant de caractériser les effets de matrice. La plus répandue est la méthode CFLIBS (*calibration-free LIBS*) publiée en 1999, basée sur les équations de Boltzmann et de Saha, et qui repose sur la détermination, par une méthode spectroscopique, de la température et de la densité, et sur une relation de bouclage à 100 % [23]. La CFLIBS ne nécessite donc pas d'étalonnage, mais uniquement un spectre suffisamment large pour permettre de détecter tous les éléments de l'échantillon, et les raies utiles à la mesure des paramètres du plasma. Depuis 1999, d'autres approches ont vu le jour. On peut citer la modélisation de l'émission du plasma [24] [25], les méthodes multivariées [26], ou encore les méthodes hybrides reposant sur la caractérisation, à partir d'un unique étalon, du plasma formé sur une matrice donnée [27] [28].

L'avenir permettra sans doute à ces différentes méthodes de progresser et d'accroître leurs performances pour l'analyse quantitative *in situ*. Pour ma part, trois axes de recherche m'intéressent en priorité dans ce domaine :

- Peut-on utiliser les propriétés physiques des matériaux pour réaliser un transfert d'étalonnage basé sur la prédiction des paramètres du plasma (masse ablatée, température et densité électroniques) ?
- Comment mieux tirer parti de la dimension temporelle du signal LIBS pour corriger les effets de matrice ?
- Quelles sont les alternatives à la technique LAMIS pour l'analyse isotopique des solides par laser ?

Tels sont les sujets que j'ai commencé à développer et que j'ai l'intention de poursuivre dans les années qui viennent.

4.1 Transfert d'étalonnage basé sur les propriétés des matériaux

L'ablation en régime nanoseconde démarre par des processus thermiques, puis lorsque de la vapeur se forme au-dessus de l'échantillon, l'ionisation a lieu et, par effet de cascade collisionnelle couplé au phénomène de Bremsstrahlung inverse, le plasma se forme. Il est donc assez naturel de penser que les propriétés physiques du matériau, notamment les propriétés thermiques et le potentiel d'ionisation, influent sur les trois paramètres fondamentaux du plasma, la masse ablatée, la température et la densité électroniques. Plusieurs auteurs ont d'ailleurs montré des corrélations entre certaines propriétés des matériaux, notamment des métaux ou des alliages, et les caractéristiques de l'ablation laser ou du plasma. Ainsi, les effets de la dureté [29] [30], de la masse volumique [31] ou atomique [34], de la température de fusion et/ou d'ébullition [31] [32] [33], de la conductivité électrique [34], de la fonction de travail [35], ont été étudiés. Les paramètres observés étaient, selon les cas, la température électronique [29] [30] [34], le volume ou la profondeur de cratère [29] [32], le seuil de formation du plasma [33] [35], la charge de saturation [34], le rapport d'intensité ions/neutres [30]... Deux points communs entre ces différentes études peuvent être relevés. D'abord, il n'y a qu'une propriété physique testée à la fois. Ensuite, au-delà de la description de telle ou telle corrélation, les auteurs n'en tirent pas de conséquence sur le plan analytique.

Notre idée est de reprendre cette démarche pour chacun des trois paramètres fondamentaux du plasma. Il s'agit donc ici de rechercher les propriétés des matériaux, ou leur combinaison, qui gouvernent les fluctuations d'un matériau à un autre de la masse ablatée, de la température et de la densité électroniques. Pour cela, nous adopterons une approche multifactorielle, c'est-à-dire prenant en compte autant de propriétés des matériaux que nécessaire pour prédire ces trois paramètres dans des conditions expérimentales données. Puis, nous en tirerons un modèle quantitatif global capable de prédire le signal LIBS de tout matériau dont on connaisse les propriétés adéquates, avec en perspective la possibilité de faire des mesures quantitatives sans étalonnage. En d'autres termes, nous proposons ici une démarche inédite pour caractériser et corriger les effets de matrice observés en LIBS.

Notre premier objectif sera de mettre au point un modèle empirique représentant le mieux possible les données expérimentales obtenues sur la masse ablatée, la température et la densité électroniques. Ce modèle aura un intérêt opérationnel, cependant pour aller plus loin, il sera également pertinent voire nécessaire d'avoir recours à la modélisation afin d'asseoir notre approche sur des bases plus physiques, et éventuellement de l'affiner.

Comme nous l'avons décrit à la section 3.3.2, nous avons abordé ce sujet dans la thèse de Jessica Picard, qui a mis au point un modèle prédictif de la masse ablatée de différents métaux à partir de certaines de leurs propriétés physiques [T3]. Ce travail se poursuit depuis fin 2016 dans la thèse d'Edouard Rollin pour la température et la densité électroniques, avec pour objectif de pouvoir faire des mesures quantitatives sur des matériaux nucléaires à partir d'un étalonnage réalisé sur un alliage métallique plus standard, et de qualifier les performances analytiques obtenues par ce transfert d'étalonnage [T5].

4.2 Dimension temporelle du signal et effets de matrice

Le signal LIBS dépend du temps, et sa dynamique temporelle dépend du matériau. Par conséquent, il est légitime de penser que l'on pourrait exploiter cette dimension temporelle pour mieux comprendre et corriger les effets de matrice. C'est ce que nous avons montré dans la thèse de Maria El Rakwe, dans laquelle nous avons analysé par des méthodes multivariées des cubes de spectres résolus temporellement (cf. section 3.1.3) [T4]. Le résultat final, illustré par un modèle quantitatif unique pour trois matrices différentes (fer, titane, nickel), a été jugé très prometteur, mais deux limites sont apparues. D'une part, nous avons montré des performances convaincantes sur trois matrices sur la base d'un unique jeu de données, mais ceci est insuffisant pour pouvoir généraliser nos conclusions avec un bon niveau de confiance. Il y a donc un travail important de validation de méthode à effectuer. D'autre part, les modèles obtenus par l'approche développée (ICA-PLS) se sont avérés relativement complexes à interpréter. Par conséquent, il paraît nécessaire d'améliorer également ce point-là afin de renforcer leur validation sur le plan physico-chimique.

Pour cela, on peut considérer la méthode ICA-PLS comme une correction inter-éléments du signal analytique, couplée à une correction temporelle. La correction inter-éléments consiste à exprimer les effets de matrice comme la combinaison d'effets additifs et d'effets multiplicatifs provoqués par les constituants de la matrice. Sur une droite d'étalonnage, les premiers influent sur l'ordonnée à l'origine, tandis que les seconds jouent sur la pente. La correction inter-éléments a été mise en œuvre en LIBS dans une publication de 2005 sur les effets de matrice observés dans les aciers [36], et également dans un article sur l'ICP-AES [37]. Dans son principe, cette approche est analogue à la méthode des paramètres fondamentaux largement employée en spectrométrie de fluorescence X pour l'analyse quantitative [38].

La correction inter-éléments est interprétable physiquement dans le cas de la LIBS, car la composante additive peut être attribuée à une interférence spectrale et/ou à un défaut de correction du fond sous la raie, tandis que la composante multiplicative englobe des interactions plus complexes susceptibles de faire varier l'efficacité d'ablation, la température et la densité électroniques du plasma. De plus, le choix préalable des éléments correctifs et des raies prises en compte facilite également l'interprétabilité. De fait, la référence [36] montre bien que les effets de

matrice sont bien corrigés par cette approche, du moins au premier ordre. Cependant, comme dans la plupart des travaux publiés sur les applications analytiques de la LIBS, la dimension temporelle du signal y est oubliée.

Nous proposons donc d'inclure la dimension temporelle dans l'étude des effets de matrice à l'aide de cette méthode de correction inter-éléments. Ainsi, nous pourrions caractériser l'évolution des effets de matrice durant la vie du plasma à travers la variation temporelle des coefficients de correction. Sur le plan analytique, l'objectif sera d'optimiser les performances obtenues à paramètres temporels fixes, en déterminant le créneau temporel minimisant les effets de matrice. Et il s'agira également de déterminer les limites de cette approche lorsque les matrices sont très différentes et que les éléments majeurs, a priori les candidats privilégiés à la correction inter-éléments, sont différents. L'usage de techniques multivariées sera nécessaire afin d'exploiter le plus efficacement les données spectrales résolues temporellement.

4.3 Vers l'analyse isotopique de terrain

L'analyse isotopique de terrain est un domaine dans lequel les techniques optiques ont toute leur place. En particulier, les techniques basées sur l'absorption résonante telles que la TDLAS (*tunable diode laser absorption spectrometry*) [39], ou sa variante en cavité optique, la CRDS (*cavity ring-down spectroscopy*) [40], ont fait leurs preuves pour l'analyse isotopique de molécules en phase gazeuse composées d'éléments légers (H_2O , CO_2 , CH_4 ...). Pour ce qui concerne la spectrométrie d'émission, la technique LAMIS présentée à la section 3.3.3 s'avère très performante. Elle est cependant réservée aux éléments remplissant les trois conditions suivantes :

- Ils forment une molécule avec un autre élément (du milieu ambiant ou de l'échantillon lui-même) stable dans le plasma pendant une durée suffisante pour être détectée ;
- L'émission de cette molécule est suffisamment intense et dans une bande spectrale accessible par l'instrumentation ;
- Cette molécule présente un décalage isotopique suffisamment discriminant par rapport à celui des raies atomiques.

Les éléments mesurés par LAMIS à ce jour sont : H, B, C, N, O, Cl, Sr, Zr, U [41] [42]. Dans le cas de l'uranium, les performances obtenues restent peu convaincantes pour le moment, car le décalage isotopique observé pour la bande d'émission de UO identifiée autour de 593.57 nm est du même ordre de grandeur que le décalage isotopique de certaines raies atomiques. Il y a donc un enjeu à poursuivre les investigations sur cet élément particulièrement intéressant dans le domaine de l'énergie nucléaire. Il s'agit donc de travailler d'une part sur la spectroscopie de l'uranium et de ses composés moléculaires, d'autre part sur l'optimisation temporelle de la mesure, afin de maximiser la sélectivité du signal LAMIS par rapport au signal atomique.

Un autre élément d'intérêt majeur dans le domaine nucléaire est le lithium, dont l'analyse par la technique LAMIS n'a pas été publiée à ce jour. Nous avons effectué quelques essais préliminaires, mais nous n'avons pas identifié de bande moléculaire d'un composé de lithium. A ce stade, il semble que la première condition ci-dessus ne soit pas remplie.

Récemment, nous avons développé une voie alternative pour l'analyse isotopique. L'idée part du constat qu'en LIBS, la largeur des raies d'émission atteint couramment plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de pm, et masque le décalage isotopique des raies d'émission. La question est donc de savoir comment minimiser la largeur des raies afin de retrouver une bonne sélectivité pour l'analyse isotopique. Une possibilité est de tirer parti des raies renversées par le phénomène d'auto-absorption. Ce renversement résulte d'un gradient de température et de densité entre le cœur et la périphérie du plasma. Cette dernière étant moins dense, la largeur d'absorption est plus faible, sans pour autant atteindre la résolution nécessaire pour l'analyse isotopique. Cependant, on observe que la longueur d'onde d'absorption maximale se décale avec le rapport isotopique. Ainsi, en mesurant cette longueur d'onde on peut déterminer le rapport isotopique sans avoir recours à des échantillons étalons. Il suffit que le spectromètre soit correctement étalonné en longueur d'onde. Ce nouveau concept de mesure isotopique a récemment fait l'objet d'une soumission de brevet [B3].

Les limites de cette technique sont d'une part, la nécessité de détecter une raie renversée, ce qui limite son applicabilité aux éléments en forte concentration dans l'échantillon ou ayant des raies particulièrement sensibles, d'autre part, le fait qu'elle fonctionne pour un mélange de deux isotopes, car au-delà il est impossible de corréliser le décalage spectral du creux d'absorption à l'abondance de trois isotopes ou plus. Ses avantages, outre le fait de ne pas nécessiter d'étalons, sont ceux de la LIBS et de la LAMIS : la possibilité de faire des mesures directes, rapides, avec des instruments compacts, permettant ainsi d'envisager une future application de terrain.

Nous avons fait plusieurs essais pour le lithium et obtenu d'ores et déjà de bons résultats. Notre objectif maintenant est de caractériser l'auto-absorption du plasma, d'optimiser les performances analytiques, et d'appliquer cette approche à l'analyse isotopique de l'uranium, pour lequel on pourra négliger dans un premier temps les isotopes autres que ^{235}U et ^{238}U . Par la suite, nous chercherons des approches expérimentales alternatives permettant d'améliorer la sélectivité spectrale de la mesure, afin d'en accroître la précision, et de pouvoir faire l'analyse isotopique de plus de deux isotopes d'un même élément.

Le développement de ces méthodes nouvelles pour l'analyse isotopique par laser, notamment de l'uranium et du lithium, fait l'objet de la thèse de Kévin Touchet démarrée fin 2017 [T6].

4.4 Conclusion

La recherche en LIBS est aujourd'hui abondante sur la scène internationale, car en tant que technique privilégiée pour l'analyse élémentaire hors du laboratoire, elle s'applique à des problématiques très diverses. Sur le plan fondamental, la modélisation de l'ablation laser dans les conditions d'éclairement de la LIBS, de la dynamique et de l'émission du plasma, est un champ d'investigation à part entière. Sur le plan analytique, la compréhension et la correction des effets de matrice restent un enjeu majeur pour la quantification, avec un intérêt particulier pour les approches *calibration-free*. En matière de traitement des données, les approches chimiométriques continuent de se développer dans de multiples directions. Au niveau des techniques elles-mêmes, avec la LAMIS l'analyse isotopique directe des solides devient accessible, et pour les échantillons complexes le couplage des techniques se développe, à l'image de l'instrument SuperCam, successeur de ChemCam sur Mars à partir de 2020, qui intègrera LIBS, spectrométrie infrarouge et Raman [43]. A

cela s'ajoutent les travaux spécifiques aux nombreuses applications de la LIBS, visant à évaluer et optimiser les performances analytiques dans des cas très variés.

Dans ce qui précède j'ai exposé ma vision des choses dans le domaine de l'analyse quantitative de terrain, incluant la mesure isotopique, et les pistes scientifiques que je souhaite explorer pour avancer. Cet aspect de la recherche est certes passionnant, pour autant, il ne faudrait pas oublier l'autre aspect majeur de l'analyse *in situ*, celui de l'instrumentation. Complémentaire au développement analytique, il est tout aussi essentiel. Implanter dans un environnement industriel un système de mesure capable de fonctionner en continu sur de longues périodes est une tâche complexe, et la robustesse de l'instrument est un facteur crucial du succès de la technique. Les fournisseurs de composants comme les chercheurs ont un rôle à jouer pour progresser dans cette voie, en mettant au point des systèmes durcis, des outils de contrôle périodique, et en usant de techniques de validation de méthode. Par les contraintes spécifiques qu'il impose liées à la radioactivité et au confinement des échantillons, le domaine nucléaire est une très bonne école pour étudier ces questions [R22].

Aujourd'hui ingénieur-chercheur au CEA, je me retrouve pleinement dans cet intitulé de poste exprimant clairement la complémentarité entre science et technique, positionnement académique mais en lien avec le monde économique, recherche amont et technologies utiles à l'industrie. C'est le sens que je donne à mon travail, et c'est dans cet objectif que je souhaite poursuivre mon parcours professionnel et scientifique.

5. Références bibliographiques

- [1] F. Brech and L. Cross, Optical microemission stimulated by a ruby maser. *Appl. Spectrosc.* **16** (1962) 59.
- [2] J. Debras-Guédon et al., De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur à ondes lumineuses par mission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments. *CR Acad. Sci.* **257** (1963) p. 3336.
- [3] L. J. Radziemski, From LASER to LIBS, the path of technology development. *Spectrochim. Acta, Part B* **57** (2002) 1109–1113.
- [4] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, Detection of Chlorine and Fluorine in Air by Laser-Induced Breakdown Spectrometry. *Anal. Chem.* **55** (1983) 1252-1256.
- [5] L. J. Radziemski et al., Time-Resolved Laser- Induced Breakdown Spectrometry of Aerosols. *Anal. Chem.* **55** (1983) 1246-1252.
- [6] T. Berthoud et al., Recent advances in laser spectroscopy for analysis and control in nuclear industries. *J. Phys. Colloques* **48** (1987) C7-765.
- [7] J. R. Wachter and D. A. Cremers, Determination of Uranium in Solution Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **41** (1987) 1042-1048.
- [8] I. B. Gornushkin, U. Panne, Radiative models of laser-induced plasma and pump-probe diagnostics relevant to laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* **65** (2010) 345-359.
- [9] M. Blanco and I. Villarroya. NIR spectroscopy : a rapid-response analytical tool. *Trends Anal. Chem.*, **21** (2002) 240–250.
- [10] R. B. Anderson et al., Improved accuracy in quantitative laser-induced breakdown spectroscopy using sub-models, *Spectrochimica Acta Part B* **129** (2017) 49-57.
- [11] D. W. Hahn, W. L. Flower, and K. R. Hencken, Discrete Particle Detection and Metal Emissions Monitoring Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* **51** (1997) 1836-1844.
- [12] T. Amodeo et al., On-line monitoring of composite nanoparticles synthesized in a pre-industrial laser pyrolysis reactor using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* **63** (2008) 1183-1190.
- [13] NIOSH current intelligence bulletin, 2013, p. 65.
- [14] F. J. Fortes et al., Chemical characterization of single micro- and nano-particles by optical catapulting-optical trapping-laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* **100** (2014) 78-85.
- [15] L. Patatut, Développement d'un dispositif de LIBS pour l'analyse quantitative en ligne des procédés de purification du silicium fondu. Thèse de l'Université de Grenoble, 2015.
- [16] F. R. Doucet et al., Determination of isotope ratios using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in ambient air at atmospheric pressure for nuclear forensics, *J. Anal. At. Spectrom.* **26** (2011) 536-541.
- [17] J. Song et al., Multivariate nonlinear spectral fitting for uranium isotopic analysis with laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* **150** (2018) 67-76.
- [18] W. Pietsch, A. Petit, P. Mauchien, Isotope ratio determination of uranium by optical emission spectroscopy on a laser-produced plasma - basic investigations and analytical results, *Spectrochimica Acta Part B* **53** (1998) 751-761.
- [19] M. Miyabe et al., Absorption spectroscopy of uranium plasma for remote isotope analysis of next-generation nuclear fuel, *Appl. Phys. A* **112** (2013) 87-92.
- [20] B. W. Smith et al., A laser ablation–atomic fluorescence technique for isotopically selective determination of lithium in solids, *Spectrochimica Acta Part B* **53** (1998) 1131-1138.
- [21] R. E. Russo et al., Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* **66** (2011) 99-104.
- [22] Etude d'orientation de l'analyse physico-chimique en ligne dans le secteur nucléaire. Groupe de Travail 29 « Analyse en ligne » de la CETAMA, CEA/DEN/DRCP/CETAMA/NT/2014/02, 2014.

- [23] A. Ciucci et al., New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* **53** (1999) 960-964.
- [24] J. Hermann, Système et procédé d'analyse quantitative de la composition élémentaire de la matière par spectroscopie du plasma induit par laser (LIBS), Brevet FR2938066-B1, 2008.
- [25] A. Demidov et al., Monte Carlo standardless approach for laser induced breakdown spectroscopy based on massive parallel graphic processing unit computing, *Spectrochimica Acta Part B* **125** (2016) 97-102.
- [26] T.-L. Zhang et al., Progress of Chemometrics in Laser-induced Breakdown Spectroscopy Analysis, *Chin. J. Anal. Chem.* **43** (2015) 939-948.
- [27] G. H. Cavalcanti et al., One-point calibration for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis, *Spectrochimica Acta Part B* **87** (2013) 51-56.
- [28] C. Aragon et al., Quantitative analysis by laser-induced breakdown spectroscopy based on generalized curves of growth, *Spectrochimica Acta Part B* **110** (2015) 124-133.
- [29] T. Labutin, A. Popov, V. Lednev and N. Zorov, Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters, *Spectrochimica Acta Part B* **64** (2009) 938-949.
- [30] Z. Ramezani et al., Effect of self-absorption correction on surface hardness estimation of Fe – Cr – Ni alloys via LIBS, *Appl. Opt.* **56** (2017) 6917-6922.
- [31] A. Gojani and J. Yoh, New ablation experiment aimed at metal expulsion at the hydrodynamic regime, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 9268-9272.
- [32] B. Salle et al., Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses, *Appl. Surf. Sci.* **138-139** (1999) 302-305.
- [33] L. M. Cabalin et al., Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation, *Spectrochimica Acta Part B* **53** (1998) 723-730.
- [34] S. A. Irimiciuc et al., Langmuir probe investigation of transient plasmas generated by femtosecond laser ablation of several metals: Influence of the target physical properties on the plume dynamics, *Appl. Surf. Sci.* **417** (2017) 108-118.
- [35] M. Lopez-Claros et al., Determination of plasma ignition threshold fluence during femtosecond single-shot laser ablation on metallic samples detected by optical emission spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* **30** (2015) 1730-1735.
- [36] J. Vrengor, R. Noll, V. Sturm, Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements, *Spectrochimica Acta Part B* **60** (2005) 1083-1091.
- [37] M. L. Griffiths et al., Comparison of traditional and multivariate calibration techniques applied to complex matrices using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 967-972.
- [38] H. L. Giles et al., Simple Approach to the Analysis of Oxides, Silicates and Carbonates Using X-Ray Fluorescence Spectrometry, *X-ray Spectrometry* **24** (1995) 205-218.
- [39] R. van Geldern et al., Field-Based Stable Isotope Analysis of Carbon Dioxide by Mid-Infrared Laser Spectroscopy for Carbon Capture and Storage Monitoring. *Anal. Chem.* **86** (2014) 12191-12198.
- [40] S. Affolter et al., New online method for water isotope analysis of speleothem fluid inclusions using laser absorption spectroscopy (WS-CRDS). *Clim. Past* **10** (2014) 1291-1304.
- [41] A. A. Bol'shakov et al., Laser ablation molecular isotopic spectrometry (LAMIS): current state of the art, *J. Anal. At. Spectrom.* **31** (2016) 119-134.
- [42] K. Hartig et al., Remote Detection of Uranium by Fs-Filamentation Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry. CLEO: Science and Innovations, Paper# STh1H.5, 2016.
- [43] R. C. Wiens, S. Maurice, F. R. Perez, The SuperCam Remote Sensing Instrument Suite for the Mars 2020 Rover: A Preview. *Spectroscopy* **32** (2017) 50-55.

6. Activités d'enseignement et d'encadrement

6.1 Activités d'enseignement

- [C1] **Optique et laser**
Enseignement en tant que vacataire. Université Bordeaux 1 (Licence professionnelles Laser) et IUT Mesures Physiques de Bordeaux, 2004-2006. **138 h de TP, 38 h de cours / TD**, formation continue (PYLA, 1 journée).
- [C2] **LIBS et chimiométrie.**
J.-B. Sirven, Journées LIBS 2009, Bordeaux, France, Mai 2009.
- [C3] **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Principes, instrumentation, applications.**
J.-B. Sirven, 4th Marcoule's Practical Summer School: « Analytical and Separation Chemistry », CEA Marcoule, France, Juillet 2009. **1h30**.
- [C4] **Analyse des matériaux par spectroscopie de plasma créé par laser (LIBS). Principes et applications industrielles.**
J.-B. Sirven, N. Coulon, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, C. Quéré, E. Vors, C. Gallou, P. Mauchien, Master 2 PLM (Physique, Lasers et Matériaux), Université de Bourgogne, Janvier 2013, Décembre 2015. **2h**.
- [C5] **Analyse des matériaux par spectroscopie de plasma créé par laser (LIBS). Principes et applications industrielles.**
J.-B. Sirven, N. Coulon, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, C. Quéré, E. Vors, C. Gallou, P. Mauchien, Master 2 MSE (Matériaux pour les Structures et l'Energie), INSTN, Janvier 2014. **3h cours + 3h TP/TD**.
- [C6] **On-line and off-line measurements for process monitoring, current techniques used in La Hague plants, perspectives from laser application.**
J.-B. Sirven, Master 2 MNE (Nuclear Energy), ChimieParisTech, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017. **3h cours**.
- [C7] **Analyse des matériaux par spectroscopie de plasma créé par laser (LIBS). Principes et applications industrielles.**
J.-B. Sirven, N. Coulon, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, C. Quéré, E. Vors, C. Gallou, P. Mauchien, Master 2 MS (Matériaux pour les Structures), Université Paris-Saclay / INSTN, Octobre 2015. **3h cours**.
- [C8] **Analyse des matériaux par spectroscopie de plasma créé par laser (LIBS). Principes et applications industrielles.**
J.-B. Sirven, N. Coulon, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, C. Quéré, E. Vors, C. Gallou, P. Mauchien, Master 2 MET (Matériaux pour l'Energie et les Transports), Université Paris-Saclay / INSTN, Janvier 2015, 2016, 2017. **3h cours**.

6.2 Activités d'encadrement

6.2.1 Thèses encadrées

- [T1] **Etude et optimisation de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) pour le suivi en continu des polluants émis par les sources fixes.**
Guillaume Gallou, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1, 2010.
Directeur de thèse : Pierre Toulhoat.
Taux d'encadrement : 60 %.
- [T2] **Spectroscopies analytiques innovantes pour l'amélioration de la sûreté des réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium.**
Cécile Maury, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2012.
Directrice de thèse : Valérie Cabuil.
Taux d'encadrement : 80 %.
- [T3] **Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères ou plutonifères solides.**
Jessica Picard, Thèse de l'Université de Bourgogne, 2015.
Directeur de thèse : Olivier Musset.
Taux d'encadrement : 70 %.
- [T4] **Approches multivariées innovantes pour le traitement des spectres d'émission de plasmas produits par laser. Application à l'analyse chimique en ligne par LIBS en milieu nucléaire.**
Maria El Rakwe, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2016.
Directeur de thèse : Gilles Moutiers.
Taux d'encadrement : 90 %.

- [T5] **Développement de l'analyse élémentaire directe pour le contrôle de procédés de fabrication de matériaux nucléaires.**
 Edouard Rollin, Thèse de l'Université de Bourgogne, 2016-2019 (en cours).
 Directeur de thèse : Olivier Musset.
 Taux d'encadrement : 80 %.
- [T6] **Analyse isotopique directe par techniques laser innovantes pour les procédés du cycle du combustible.**
 Kévin Touchet, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2017-2020 (en cours).
 Directeur de thèse : Frédéric Chartier. Co-directeur : Jörg Hermann.
 Taux d'encadrement : 70 %.
- [T7] **NELIBS : nanoparticle-enhanced LIBS.**
 Rim Al Rifai, Thèse de l'Université de Bari (Italie), 2016-2019 (en cours).
 Directeur de thèse : Alessandro De Giacomo.
 Taux d'encadrement : 10 %.

6.2.2 Post-doctorants et CDD encadrés

- [PD1] **2009-2010 : Pascale Dewalle (post-doc).**
 Projet GENESIS (OSEO) : Global Evaluation of Nanocomposites for Emerging Safe Industrial Solutions.
 Taux d'encadrement 50 %.
- [PD2] **2012 : Malika Amdaoud (post-doc).**
 Projet GENESIS (OSEO) : Global Evaluation of Nanocomposites for Emerging Safe Industrial Solutions.
 Taux d'encadrement 10 %.
- [PD3] **2012-2013 : Flory-Anne Barreda (post-doc).**
 Projet ALF (RTRA Triangle de la Physique) : Aerodynamic Lens Focusing.
 Taux d'encadrement : 20 %.
- [PD4] **2015 : Alix Dehayem (chercheur invité).**
 Projet ASTRE (Conseil Départemental de l'Essonne) : Action de Soutien à la Technologie et à la Recherche en Essonne – Analyseur LIBS portable pour le recyclage de matériaux.
 Taux d'encadrement : 50 %.
- [PD5] **2015-2016 : Jessica Picard (post-doc).**
 Projet RAPTOR (Programme Transversal Nanosciences du CEA) : Rapid Analysis of a nanoParticle populaTion chemical cOmposition by laseR.
 Taux d'encadrement : 10 %.
- [PD6] **2015-2016 : Quentin Renot (CDD ingénieur).**
 Projet NEMO (Programme Transversal Nanosciences du CEA) : Nanoparticle Electrostatic personal MOonitor.
 Taux d'encadrement : 25 %.
- [PD7] **2018-2019 : César Alvarez-Llama (post-doc).**
 Projet ALNIV (LabEx PALM et NanoSaclay) : Analyse par LIBS de Nanoparticules Isolées sous Vide.
 Taux d'encadrement : 10 %.
- [PD8] **2018-2019 : Younès Belrhiti (post-doc).**
 Projet AMULIS (Programme Transversal de Compétences du CEA) : Analyse multi-élémentaire in situ de milieux hostiles par LIBS.
 Taux d'encadrement : 20 %.
- [PD9] **2019-2021 : Mamadou Sankhé (post-doc).**
 Projet SCARCE (NEA, Singapour) : Singapore CEA Alliance for Research in Circular Economy.
 Taux d'encadrement : 40 %.

6.2.3 Stages encadrés

- [ST1] 2004-2006 (2 à 5 mois) : Encadrement de 4 stagiaires pendant le doctorat.
Université Bordeaux 1 et IUT Mesures Physiques de Bordeaux.
Taux d'encadrement 30 à 70 %.
- [ST2] 2007 (5 mois) : Classement des séries d'alliages d'aluminium corroyés par LIBS et par chimométrie.
Vanessa Rault, Master 2 Matériaux pour les Surfaces et l'Energie (CEA/INSTN).
Taux d'encadrement : 90 %.
- [ST3] 2009 (5 mois) : Analyse de particules par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS).
Jun Lu, ENSCP 2^{ème} année.
Taux d'encadrement : 70 %.
- [ST4] 2014 (2.5 mois) : Etude de l'influence des paramètres expérimentaux de l'ablation laser sur la mesure LIBS.
Tiphane Lelong, IUT Mesures Physiques d'Orsay 2^{ème} année.
Taux d'encadrement : 50 %.
- [ST5] 2014 (2.5 mois) : Développement d'une interface LabVIEW pour l'automatisation d'un montage expérimental de LIBD.
Pierre Mariet, IUT Mesures Physiques d'Orsay 2^{ème} année.
Taux d'encadrement : 70 %.
- [ST6] 2015 (2.5 mois) : Acquisition de données pour l'optimisation de la technique LIBS par méthodes multivariées.
Rémi Beaubaton, IUT Mesures Physiques d'Orsay 2^{ème} année.
Taux d'encadrement : 50 %.
- [ST7] 2015 (2.5 mois) : Mesures de suspensions de nanoparticules par LIBD : Pilotage LabView et caractérisation expérimentale.
Alexandre Détruit, IUT Mesures Physiques d'Orsay 2^{ème} année.
Taux d'encadrement : 70 %.
- [ST8] 2015 (1 mois) : LIBS et applications.
Ayoub Aouam, INSA Blois 1^{ère} année.
Taux d'encadrement : 90 %.
- [ST9] 2015 (5 mois) : Analyse isotopique du bore par la technique LAMIS.
Edouard Rollin, Ecole Centrale de Lyon 3^{ème} année.
Taux d'encadrement : 90 %.
- [ST10] 2016 (5 mois) : Développements analytiques pour la maîtrise des effets de matrice en LIBS et l'analyse isotopique.
Laury Lopes, Master 2 Matériaux pour l'Energie et les Transports (Université Paris Sud / INSTN).
Taux d'encadrement : 90 %.
- [ST11] 2017 (5 mois) : Analyse de suspensions de nanoparticules par la technique LIBD. Développements expérimentaux, pilotage et caractérisation.
Olivier Zogning, Master 2 Physique option Matériaux (Université de Mons, Belgique).
Taux d'encadrement : 70 %.
- [ST12] 2017 (5 mois) : Analyse isotopique du lithium par techniques optiques innovantes.
Tidiane Barry, Master 2 Rayonnement Energie Spectroscopie (Aix-Marseille Université).
Taux d'encadrement : 80 %.
- [ST13] 2018 (2.5 mois) : Acquisition de données pour la correction des effets de matrice en LIBS.
Nabil Si Merabet, IUT Mesures Physiques d'Orsay 2^{ème} année.
Taux d'encadrement : 10 %.

7. Autres activités

7.1 Activités d'expertise

7.1.1 Participation à des jurys de thèse

- [J1] **Spectroscopies analytiques innovantes pour l'amélioration de la sûreté des réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium.**
Cécile Maury, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2012.
Directrice de thèse : Valérie Cabuil.
Examineur.
- [J2] **Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères ou plutonifères solides.**
Jessica Picard, Thèse de l'Université de Bourgogne, 2015.
Directeur de thèse : Olivier Musset.
Examineur.
- [J3] **Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque. Dépôt de couches minces épitaxiées de silicium par PECVD. Mesure de la pureté du silicium à l'état solide (20°C) et liquide (1414°C) par LIBS.**
Rafik Benrabbah, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2015.
Directeurs de thèse : Daniel Morvan et Malek Benmansour.
Examineur.
- [J4] **Etude d'un plasma généré lors d'un traitement de surface métallique par ablation laser dans l'air : caractérisations du rayonnement et des nanoparticules induits.**
Marie Girault, Thèse de l'Université de Bourgogne, 2015.
Directeur de thèse : Jean-Marie Jouvard.
Examineur.
- [J5] **Approches multivariées innovantes pour le traitement des spectres d'émission de plasmas produits par laser. Application à l'analyse chimique en ligne par LIBS en milieu nucléaire.**
Maria El Rakwe, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2016.
Directeur de thèse : Gilles Moutiers.
Membre invité.
- [J6] **Croissance cristalline d'oxydes sous champ électrique.**
Patrick Hicher, Thèse de l'Université Paris-Saclay, 2016.
Directeur de thèse : Patrick Berthet.
Examineur.
- [J7] **Characterization of laser-induced plasma and application to surface-assisted LIBS for powder and liquid samples.**
Ye Tian, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1, 2017.
Directeur de thèse : Jérôme Bernard.
Membre invité.
- [J8] **Définition d'une collection de minéraux de référence afin de développer et de calibrer une méthode de datation in-situ adaptée à la surface de Mars.**
Fanny Cattani, Thèse de l'Université Paris-Sud, 2018.
Directeur de thèse : Pierre-Yves Gillot.
Examineur.
- [J9] **Caractérisations spatio-temporelles de milieux plasmagènes transitoires à hautes énergies.**
Mamadou Lamine Sankhé, Thèse de l'Université d'Orléans, 2019.
Directeur de thèse : Stéphane Pellerin.
Examineur.

7.1.2 Activité de referee

Referee pour les revues Spectrochimica Acta Part B, Journal of Archaeological Science, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Applied Optics, Applied Spectroscopy, Talanta, Analytical Chemistry, Trends in Analytical Chemistry, Applied Physics B.

7.1.3 Expertise de projets

Expertise d'un projet dans le cadre de l'AAP 2013 de l'ANSES « Programme national de recherche en environnement-santé-travail » (PNR EST).

Expertise d'un projet dans le cadre de l'AAP 2015 ANR/ANDRA « Optimisation de la gestion des déchets radioactifs de démantèlement ».

7.1.4 Participation à des groupes de travail

Président du réseau LIBS France de 2013 à 2017.

Membre du groupe de travail « Analyse in situ » de la CETAMA (Commission d'ETAbblissement des Méthodes d'Analyse) depuis 2011.

Membre de la Société Française d'Optique depuis 2013.

Participation aux activités du DIM Analytics (domaine d'intérêt majeur de la Région Île de France) depuis 2012.

7.2 Organisation de conférences

Membre du comité scientifique des conférences internationales EMSLIBS (depuis 2007) et LIBS (depuis 2017).

Participation à l'organisation des Journées LIBS France 2012, 2013, 2014, 2015, 2017 (~80 personnes).

Participation à l'organisation des conférences internationales EMSLIBS 2007 (~180 personnes) et LIBS 2016 (~300 personnes).

7.3 Actions de communication

2009	Participation à la Fête de la science au CEA Saclay
2010	Participation aux 50 ans du laser à Polytechnique
Octobre 2011	Animation grand public au Palais de la Découverte « Les experts laser du CEA Saclay sondent la matière »
Octobre 2011	Participation aux Journées Portes Ouvertes du CEA Saclay
Octobre 2011	Participation à « Entrée en matière », expositions / conférences organisées par le CNRS dans les jardins du Trocadéro, Paris
Décembre 2014	Salon « Osons la France » au Grand Palais (Paris), participation au stand du CEA.
2016-2017	<p>Communication au niveau collège et lycée</p> <ul style="list-style-type: none"> • Opération « Scientifique toi aussi », CEA Fontenay. • Matinée d'animation autour de la LIBS dans le cadre d'une semaine de visite proposée à des élèves de 3ème du collège Robert Desnos (Orly) classé REP+.
Depuis 2013	<p>Communication autour de la LIBS sur Mars et du projet ChemCam</p> <ul style="list-style-type: none"> • 7 conférences / animations pour le grand public et les lycéens • participation annuelle à « La science en marche » (1/2 journée), 3 jours de formation / visites proposés par le CEA aux professeurs de physique de lycée

Résumé

La LIBS (*laser-induced breakdown spectroscopy*) est une technique d'analyse élémentaire des matériaux basée sur l'ablation laser et sur la spectroscopie d'émission du plasma qui en résulte. Entièrement optique, elle est sans contact, directe et rapide. Elle est ainsi très bien adaptée aux problématiques d'analyse de terrain, en ligne ou *in situ*, pour lesquelles l'accès à l'échantillon ou son prélèvement constituent une contrainte forte. Elle est donc développée dans de nombreux domaines, parmi lesquels l'environnement, le spatial, le contrôle de procédé, ou encore le nucléaire, pour n'en citer que quelques uns sur lesquels j'ai particulièrement travaillé.

Ce mémoire, présenté en vue d'obtenir l'Habilitation à Diriger des Recherches, dresse une synthèse de mes activités de recherche sur le développement de la technique LIBS. Ces travaux se sont déroulés successivement au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne de l'Université Bordeaux 1 de 2003 à 2006, puis au Département de Physico-Chimie de la Direction de l'Energie Nucléaire du CEA. Ils se structurent selon trois axes principaux autour de l'analyse élémentaire hors du laboratoire :

- Le développement d'approches multivariées visant à optimiser l'analyse qualitative et quantitative, avec différents objectifs : relier les facteurs expérimentaux de la LIBS aux caractéristiques physiques du plasma et aux performances analytiques, comprendre et corriger les effets de matrice en prenant en compte la dimension temporelle du signal LIBS, ou encore s'affranchir partiellement de certaines limites instrumentales. Et ce, avec le souci constant d'interpréter, sur le plan physico-chimique, les modèles développés.
- L'analyse d'aérosols et de particules : la LIBS est la seule technique permettant de réaliser des mesures élémentaires en temps réel dans un aérosol. J'ai travaillé sur différentes approches analytiques selon que les particules d'intérêt sont micrométriques ou nanométriques, fortement concentrées ou au contraire très diluées, avec des applications dans le suivi, le contrôle et la sécurité d'installations ou de procédés industriels.
- Les développements analytiques dans le domaine nucléaire : ces travaux se sont concentrés principalement sur l'analyse en ligne de la pureté chimique du sodium liquide dans les réacteurs de quatrième génération, sur l'analyse quantitative d'impuretés dans des matériaux nucléaires et la problématique du transfert d'étalonnage, et sur l'analyse isotopique par des techniques spectroscopiques dérivées de la LIBS.

Ces travaux m'ont permis d'échanger avec de nombreux partenaires d'horizons variés, de nouer des collaborations y compris au niveau international, de publier 26 articles, et d'encadrer ou de co-encadrer 16 étudiants en stage, 7 doctorants et 9 CDD ou post-doctorants.