Université du Québec

INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications

#### Étude expérimentale des approches

#### pour améliorer la sensibilité de la technique LIBS pour l'analyse

#### des solides et des liquides.

Par

#### KHEIREDDINE RIFAI

Thèse présentée

pour l'obtention

du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D.)

en Sciences de l'Énergie et des Matériaux

#### Jury d'évaluation

Président du jury Et examinateur interne

Examinateur externe

Examinateur externe

Codirecteur de recherche

Directeur de recherche

Barry L. Stansfield INRS-ÉMT

Denis Boudreau Université Laval

Nicolo Omenetto Université de Florida

Mohamad Sabsabi Institut de Matériaux Industriels

François Vidal INRS-ÉMT

©droits réservés de Kheireddine Rifai, 2013

À mes parents, Ahmad et Marzouka

## Résumé

La spectroscopie de plasma induit par laser LIBS (pour l'acronyme « Laser-Induced breakdown spectroscopy ») est une technique d'analyse multi-élémentaire qui peut être appliquée à tous types de matériaux, qu'ils soient gazeux, liquides ou solides, conducteurs ou isolants, sans recourir à aucune préparation préalable de l'échantillon. Cette technique consiste à focaliser une impulsion laser en atmosphère ambiante sur une cible afin de créer un plasma. L'émission de ce dernier est ensuite analysée à l'aide d'un spectromètre optique. Bien que cette technique possède des caractéristiques attrayantes par rapport à d'autres techniques analytiques existantes, notamment la possibilité de réaliser des mesures en temps réel et *in situ*, elle souffre cependant de performances analytiques moins bonnes (i.e. moins bonne limite de détection des éléments à l'état de trace et moins bonne reproductibilité) que les techniques analytiques conventionnelles. De plus l'application de cette technique sur des surfaces liquides présente certaines difficultés, notamment les éclaboussures, les bulles et les vagues à la surface du liquide, produites d'un tir à l'autre.

Cette thèse de doctorat porte sur l'utilisation des techniques DP-LIBS (pour l'acronyme « Double Pulse LIBS ») et LIBS-LIF (i.e. LIBS combiné au LIF, pour l'acronyme « Laser-Induced Fluorescence ») pour l'analyse des solutions aqueuses, et sur l'utilisation de la technique RLIBS (pour l'acronyme « Resonant LIBS ») pour l'analyse des solides, dans le but d'améliorer les performances analytiques du LIBS pour ces types d'échantillons. L'analyse des surfaces aqueuses a été réalisée au moyen d'une cellule d'écoulement horizontale qui a permis d'éliminer une partie des problèmes inhérents à l'utilisation du LIBS sur les liquides.

La première approche que nous avons étudiée, le DP-LIBS, consiste à utiliser deux impulsions laser successives : une première dans l'ultraviolet à 266 nm pour créer un plasma, et une deuxième dans l'infrarouge à 1064 nm pour exciter le plasma ainsi créé. L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux, tels que la fluence de la seconde impulsion et le délai entre les deux impulsions, nous a permis d'optimiser le rapport signal sur bruit de l'élément à l'état de trace (fer, plomb ou or) présent dans la solution aqueuse. Sous ces conditions, la limite de détection de l'élément à l'état de trace obtenue par l'approche DP-LIBS est meilleure par un ordre de grandeur que celle obtenu en LIBS conventionnel.

La deuxième approche que nous avons étudiée, le LIBS-LIF, est aussi basée sur l'utilisation de deux impulsions laser successives, sauf qu'à la différence du DP-LIBS la longueur d'onde de la deuxième impulsion est accordée sur une transition de l'un des éléments à l'état de trace (fer, plomb ou or) dans le plasma d'eau. L'optimisation des paramètres expérimentaux nous a permis d'améliorer la limite de détection de 2-3 ordres de grandeur par rapport à la technique LIBS conventionnelle.

Finalement, l'approche RLIBS que nous avons étudiée a consisté à utiliser une impulsion laser unique pour ablater un alliage d'aluminium et exciter sélectivement les atomes de l'élément majeur composant le plasma. Ces atomes excitent par la suite toutes les espèces se trouvant au sein du plasma (notamment les traces de magnésium et de silicium) par collisions successives. Les paramètres expérimentaux permettant d'optimiser le rapport signal sur bruit des éléments à l'état de trace, tels que la longueur d'onde, le délai d'acquisition et la fluence laser ont été étudiés. En particulier l'étude de la fluence laser montre que le rapport signal sur bruit est optimal lorsque la fluence est proche du seuil d'ablation. Cette technique permet d'obtenir une limite de détection comparable à celle du LIBS conventionnel mais en utilisant des fluences beaucoup plus faibles (de l'ordre du J cm<sup>-2</sup>), ce qui rend cette méthode très attrayante pour les analyses requérant un endommagement minimum des échantillons.

ii

Kheireddine Rifai, Étudiant Ph. D. Professeur François Vidal, Directeur de recherche

## Remerciements

Je tiens d'abord à remercier Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté de persister dans les moments délicats durant mes études ainsi qu'au cours de ce projet.

J'adresse mes remerciements tous particuliers au Prof. François Vidal et au Dr. Mohamad Sabsabi pour m'avoir confié ce sujet de recherche très attrayant. Merci pour leurs conseils qui m'ont permis d'acquérir une grande expérience, pour leurs mots d'encouragement et de soutien, mais aussi pour avoir eu confiance en moi durant les moments difficiles.

Je veux souligner que tout mon travail n'aurait pas été possible sans *l'équipe* LIBS de l'Institut des Matériaux Industriels du Conseil National de Recherche Canada. C'est grâce à leur bienveillance, leur aide et convivialité que j'ai pu surmonter les jours les plus difficiles. Merci à tous et particulièrement aux Drs. Stéphane Laville et Hakim Loudyi pour leurs conseils et leur rigueur sur la planification des expériences.

Je remercie aussi les Drs. François Doucet et Paul Bouchard, qui ont su partager leurs connaissances tant théoriques qu'expérimentales en spectroscopie d'émission optique.

Un grand merci aux techniciens : René Héon, André Hamel et Francis Boismenu pour leur aide sur les pièces mécaniques nécessaires à la réalisation du montage LIBS, l'électronique, le logiciel d'acquisition des données, et surtout pour leur aide concernant le diagnostic des nombreux caprices de l'Oscillateur Paramétrique Optique.

J'adresse mes remerciements aux Profs. Denis Boudreau, Nicolo Omenetto et Barry Stansfield pour avoir accepté de faire partie du jury chargé d'évaluer cette thèse. Bien qu'aujourd'hui je sois loin d'eux, ma reconnaissance va aussi à l'endroit de mes parents ainsi qu'à mes frères et mes sœurs, Monsieur Ahmad Rifai, Madame Marzouka El-Rifai, Mohamad, Rola, Oussama, Rabah, Doureid, Fatima, Abdulwahed, Abdallah, pour n'avoir jamais ménagé leurs efforts pour ma réussite. Je n'aurais jamais été capable de traverser cette période sans ma femme Walaa qui a toujours été à mes côtés et mon fils Mohamad. Je crois qu'ils le savent très bien mais, quand même, je les remercie profondément et je les embrasse très fort.

Je remercie mon collègue de bureau, le Dr. Christian Goueguel pour les cinq années passées ensemble toujours dans la bonne humeur et pour nos échanges d'idées pendant et après les expériences au laboratoire.

J'adresse aussi des remerciements à tous mes amis et à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à ma formation.

## Table des matières

Résumé	i
Remerciements	iv
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	Х
1- Introduction	1
1.1 Contexte général	1
1.2 Les défis de la recherche sur le LIBS	2
1.2.1 L'analyse des surfaces liquides	2
1.2.2 L'amélioration des performances analytiques du LIBS	4
1.3 Objectifs de la thèse	7
1.4 Organisation de la thèse	9
2- La spectroscopie de plasma induit par laser	18
2- La spectroscopie de plasma induit par laser 2.1 Formation du plasma	<b>18</b>
<ul> <li>2- La spectroscopie de plasma induit par laser</li> <li>2.1 Formation du plasma</li> <li>2.2 Expansion, émission et extinction du plasma</li> </ul>	<b>18</b> 
<ul> <li>2- La spectroscopie de plasma induit par laser</li> <li>2.1 Formation du plasma</li> <li>2.2 Expansion, émission et extinction du plasma</li> <li>2.3 Diagnostics du plasma</li> </ul>	<b>18</b> 18 20 21
<ul> <li>2- La spectroscopie de plasma induit par laser</li> <li>2.1 Formation du plasma</li> <li>2.2 Expansion, émission et extinction du plasma</li> <li>2.3 Diagnostics du plasma</li> <li>2.3.1 Élargissement et profil des raies d'émission d'un plasma</li> </ul>	<b>18</b> 
<ul> <li>2- La spectroscopie de plasma induit par laser</li> <li>2.1 Formation du plasma</li> <li>2.2 Expansion, émission et extinction du plasma</li> <li>2.3 Diagnostics du plasma</li> <li>2.3.1 Élargissement et profil des raies d'émission d'un plasma</li> <li>2.3.1.1 Élargissement de l'instrument</li> </ul>	18 18 20 21 21 21 22
<ul> <li>2- La spectroscopie de plasma induit par laser</li></ul>	18 18 20 21 21 22 22
<ul> <li>2- La spectroscopie de plasma induit par laser</li></ul>	18 18 20 21 21 21 22 22 22 22
<ul> <li>2- La spectroscopie de plasma induit par laser</li></ul>	
<ul> <li>2- La spectroscopie de plasma induit par laser</li></ul>	

2.6 Auto-absorption	
3- Instrumentations et méthodologie expérimentale	
3.1 Dispositifs instrumentaux	33
3.1.1 Systèmes lasers	
3.1.1.1 Laser Nd:YAG	
3.1.1.2 Laser accordable: oscillateur paramétrique optique	34
3.1.2 Systèmes de collection optique	40
3.1.2.1 Spectromètres	40
3.1.2.2 Détecteur	41
3.2 Échantillons	43
3.3 Mode opératoire	44
4- Étude de la technique DP-LIBS	46
4.1 Introduction	46
4.2 Résultats	47
4.2.1 Effet de la fluence de l'impulsion IR et du délai entre les impulsions	47
4.2.2 Performances analytiques	
4.2.3 Diagnostics du plasma	51
4.2.3.1 Densité électronique	
4.2.3.2 Température d'excitation	
4.2.4 Discussion sur les diagnostics du plasma	53
4.3 Conclusion	
5- Spectroscopie du plasma produit par laser combinée à la fluorescence induite	e par laser (LIBS-
LIF)	56
5.1 Introduction	

5.2 Résultats	
5.2.1 Reproductibilité	57
5.2.2 Schémas d'excitation-fluorescence	57
5.2.3 Effet de l'énergie d'excitation	
5.2.4 Effet de l'énergie d'ablation	60
5.2.5 Performances analytiques	63
5.3 Conclusion	65
6- Étude de la technique RLIBS : Analyse des traces métalliques vi	a une excitation sélective de
l'aluminium dans des alliages d'aluminium	69
6.1 Introduction	69
6.2 Résultats et discussion	72
6.2.1 Schéma d'excitation	72
6.2.2 Sélectivité spectrale	73
6.2.3 Effet du délai d'acquisition	74
6.2.4 Effet de la fluence	74
6.2.5 Dommages en surface	76
6.2.6 Performances analytiques	
6.3 Conclusion	79
7- Conclusions générales	83
ARTICLE A	
ARTICLE B	96
ARTICLE C	105

## Liste des figures

Figure 3.1 : Énergie délivrée par le laser OPO de modèle (a) Panther 8000 et (b) Opolette (HE	2) 355
II+UV, en fonction de la longueur d'onde	38
Figure 3.2 : Schéma du laser OPO Panther 8000 de Continuum	39
Figure 3.3 : Spectromètre en configuration Czerny-Turner	40

## Liste des tableaux

## Chapitre 1

## Introduction

## 1.1 Contexte général

L'analyse élémentaire de la matière par ablation laser a été, il y a 50 ans, l'une des toutes premières applications du laser [1-4]. Le principe de cette méthode d'analyse consiste à focaliser un faisceau laser intense sur la surface d'un échantillon pour induire un plasma lumineux. L'émission de ce dernier est par la suite analysée à l'aide d'un spectromètre muni d'un détecteur. L'analyse des spectres obtenus nous révèle les éléments présents dans le plasma, qui est représentatif de la composition chimique à la surface du matériau. De plus, en traçant l'intensité d'émission d'une raie donnée pour une série d'échantillons calibrés (courbe de calibration), i.e. comportant des quantités connues de l'élément à détecter, il est possible par interpolation d'obtenir la concentration de l'élément d'intérêt. Cette technique de spectroscopie laser est maintenant connue sous l'acronyme « *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* » ou LIBS.

Avant l'année 1980, le LIBS est plutôt resté confiné dans les laboratoires. Au cours de cette première période, de nombreuses preuves de principe ont été effectuées pour l'analyse de divers échantillons se présentant sous forme gazeuse [5-6], ou solide [7]). C'est à partir de l'année 1984 que les premières analyses des liquides ont eu lieu [8-10]. Au cours des 30 dernières années, des applications concrètes du LIBS ont vu le jour en raison des avantages uniques que présente cette technique par rapport aux autres méthodes d'analyse, tels que l'absence ou une faible préparation des échantillons, la possibilité de mesurer à distance et sans contact, la réponse instantanée, et l'analyse d'échantillons de dimensions micrométriques. Les premières applications du LIBS ont été réalisées au laboratoire de Los Alamos pour la

détection de vapeurs et de gaz dangereux dans l'air [11, 12] et pour la détection de faibles quantités de béryllium dans l'air ou dans les filtres [13,14]. Par la suite, le LIBS a été perfectionnée pour résoudre des problèmes pratiques tels que le suivi de la contamination de l'environnement [15-18], le contrôle de procédés industriels [19-21], le tri de matériaux pour en faciliter le recyclage [22-24], etc.

De nos jours de nouvelles applications du LIBS, stimulées par divers besoins dans divers domaines, sont continuellement en développement. Citons, à titre d'exemple, le domaine des œuvres d'art et des patrimoines culturels, où le LIBS permet d'effectuer des analyses chimiques tout en causant un endommagement minimal (de l'ordre du nanogramme par tir laser) [25-29]. De plus, la capacité du LIBS d'effectuer une détection à distance et instantanée stimule son implantation dans les domaines du nucléaire [41-43] et de la sécurité, comme pour la détection et l'analyse de bactéries [30-36] et d'explosifs [37-40]. D'autre part, l'agence spatiale américaine (NASA), en collaboration avec l'agence spatiale européenne (ASE), a intégré un système LIBS dans sa navette d'exploration planétaire Curiosity dans le but d'analyser le sol de Mars [44-50].

## 1.2 Les défis de la recherche sur le LIBS

Le LIBS continue de lancer de multiples défis aux chercheurs qui tentent de l'appliquer dans de nouveaux domaines pratiques. Ces défis concernent principalement : (i) l'optimisation des performances analytiques du LIBS, et (ii) son utilisation pour l'analyse de nouveaux milieux. Ces derniers peuvent être très complexes, comme les alliages métalliques en fusion, les milieux sub-océaniques, ou encore les boues et sols. Nous décrirons ici les deux défis interreliés que nous avons relevés dans cette thèse, soient : (1) l'analyse des surfaces liquides et (2) l'amélioration des performances analytiques et de la reproductibilité du LIBS.

#### 1.2.1 L'analyse des surfaces liquides

La plupart des mesures de LIBS ont été effectuées sur des cibles solides. Plusieurs études ont été consacrées aux gaz, mais très peu aux liquides. Pourtant l'analyse des solutions aqueuses présente un énorme potentiel d'applications, ne serais-ce que dans le secteur minier pour la mesure en temps réel de la concentration des métaux précieux (notamment l'or) dans les solutions utilisées pour leur extraction du minerai, ou dans le domaine de l'environnement pour la détection de métaux lourds, tels que le plomb, dans l'eau potable.

Le peu d'attention attribué à l'analyse LIBS des liquides, et en particulier aux solutions aqueuses, est principalement due aux difficultés techniques particulières rencontrées pour ce type de milieu (pour une revue sur les liquides voir [51]) par LIBS et aussi à la facilité d'analyser les liquides par d'autres techniques d'analyse comme l'absorption atomique ou par plasma couplé par induction (connu sous le nom Inductively Coupled Plasma ICP). L'analyse LIBS des liquides peut être effectuée en volume (le plasma est créé dans le volume liquide) ou en surface. Les analyses effectués en volume produisent un plasma ayant une duré de vie très courte (~ 1 µs) par comparaison de ceux générés en surface dans l'air ambiant (> 10 µs), ce qui ne permet pas de résoudre adéquatement les raies spectrales [52, 53]. (Pour tous les milieux les raies sont très larges dans la phase initiale (< 1 µs), en raison de la forte densité d'électrons dans le plasma, puis s'affinent graduellement, ce qui permet leur identification.) Bien que plus faciles à réaliser en principe, les mesures LIBS effectuées à la surface des liquide entraînent d'autre difficultés expérimentales, qui ne se rencontrent pas pour les échantillons solides, telles que les éclaboussures causées par l'impact du laser et qui altèrent les composants optiques, la génération d'ondes en surface et de bulles en volume, ainsi que d'aérosols qui viennent perturber les mesures d'un tir laser à un autre. Il est donc nécessaire de définir des procédures particulières dans le cas des liquides afin de minimiser l'impact de ces facteurs sur les performances analytiques du LIBS.

#### 1.2.2 L'amélioration des performances analytiques du LIBS

Malgré que le LIBS offre des caractéristiques uniques par comparaison aux autres techniques d'analyse élémentaire, cette technique est employée plutôt marginalement dans les milieux industriels. En effet, le LIBS souffre toujours d'un manque de reproductibilité et de performances analytiques plus faibles par rapport aux techniques concurrentes. En effet, la limite de détection (LD) du LIBS est comprise entre 10 et 1000 ppm (partie par million), dépendamment de l'élément à détecter, ce qui est généralement moins bon que la LD d'autres techniques plus conventionnelles, qui sont cependant beaucoup plus complexes à mettre en ceuvre, telles que, par exemple, la technique de plasma couplé par induction combinée à la spectroscopie optique d'émission (ICP-OES) ou combiné à la spectroscopie de masse (ICP-MS), ou encore la spectroscopie de masse par ablation laser (LA-MS). Toutes ces techniques donnent accès à des LD de l'ordre du ppb (partie par milliard), et même le ppt (partie par billion) peut être atteint au moyen du LA-MS.

Dans la littérature, plusieurs approches ont été proposées dans le but d'augmenter la sensibilité du LIBS et le rendre plus concurrentiel par rapport aux techniques d'analyse conventionnelles. Les études sur le rôle des paramètres lasers (durée d'impulsion, fluence et longueur d'onde) n'ont pas conduit à une amélioration significative de la sensibilité du LIBS [54-57]. La pression et la nature du gaz ambiant dans lequel s'effectue l'analyse LIBS ont aussi été étudiées [58]. Bien que l'optimisation de ces derniers paramètres ait conduit à une amélioration notable de la sensibilité du LIBS, le contrôle du milieu ambiant complexifie considérablement l'application de la technique LIBS et compromet son principal avantage, tel que la mesure à distance et instantané.

Les recherches en vue d'améliorer les performances analytiques du LIBS, tout en maintenant les avantages qui lui sont propres, ont néanmoins conduit à une complexification de la technique, notamment par l'utilisation de deux impulsions laser successives au lieu d'une

simple impulsion. Cette approche est généralement nommée, en anglais, « double pulse LIBS » (DP-LIBS) par opposition au « simple pulse LIBS » (SP-LIBS) ou LIBS conventionnel. Dans le mode DP-LIBS une première impulsion laser ablate la cible, puis une seconde impulsion vient interagir avec le plasma créé par la première impulsion. Différentes combinaisons d'impulsions laser ont été étudiées, telles que deux impulsions de même durée et même longueur d'onde [59], de durées différentes [60], et de longueurs d'ondes différentes [61]. Des orientations colinéaires ou perpendiculaires des deux impulsions ont aussi été étudiées [62-73]. Dans les meilleures conditions, l'approche DP-LIBS permet d'améliorer la LD par environ un ordre de grandeur.

Un autre pas significatif qui a été réalisé vers l'amélioration de la sensibilité du LIBS a consisté à syntoniser la longueur d'onde de la seconde impulsion en DP-LIBS de façon à exciter de façon sélective une espèce atomique spécifique contenue dans le plasma produit par la première impulsion laser. Deux stratégies peuvent alors être employées.

La première stratégie consiste à exciter directement une transition électronique de l'élément à l'état de trace que nous voulons détecter. Après avoir absorbé un photon, l'atome se désexcite en émettant un rayonnement de fluorescence à partir du niveau supérieur de la transition provoquée par le laser. Cette approche se présente donc comme une combinaison du LIBS et de la technique de fluorescence induite par laser (LIF). Pour cette raison, elle est dénommée LIBS-LIF [74-93]. Cette technique permet une amélioration de la LD par 2 à 3 ordres de grandeur par rapport aux meilleures LD obtenues en SP-LIBS, tout dépendamment du schéma d'excitation-fluorescence choisi. De plus, cette approche produit des courbes de calibration dont la linéarité peut s'étendre jusqu'à 5 ou même 7 ordres de grandeur en concentration de l'élément à l'état de trace. Cependant, les inconvénients de cette technique, outre son utilisation d'un laser complexe et fragile pouvant être accordés sur une grande gamme de fréquences, est le fait qu'un seul élément peut être mesuré à la fois. De plus, sur les 40 éléments qui ont été déterminés à ce jour par LIBS-LIF, la plupart sont des éléments

métalliques. En fait les éléments non-métalliques posent des problèmes particuliers en général puisque les longueurs d'onde correspondant à la plupart de leurs transitions à un photon se trouvent dans la région VUV, qui est difficilement accessible par les systèmes lasers accordables actuels. Notons que l'amélioration de la sensibilité par l'approche d'excitation sélective induit par laser (LIF) est bien connue dans la littérature et a déjà été utilisée dans plusieurs techniques d'analyse conventionnelles.

La seconde stratégie consiste à exciter un élément majeur (> 1%) dans le plasma au moyen de la seconde impulsion laser, au lieu d'un élément à l'état de trace comme en LIBS-LIF. Dans ce cas, l'absorption du faisceau laser par les atomes de l'élément majeur entraine une accélération des électrons libres par l'intermédiaire de collisions entre les électrons et les atomes excités (collisions super-élastiques). Ces électrons vont ensuite exciter toutes les espèces présentes dans le plasma, y compris l'élément à l'état de trace que nous voulons détecter, et donc intensifier leur émission. Cette approche est connue sous le nom de RELIBS (« Resonance-Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy ») [94-99]. Le RELIBS permet d'améliorer la LD de près de 2 ordres de grandeur par rapport au LIBS conventionnel pour des fluences d'ablation et d'excitation proches du seuil d'ablation, soit ~ 1 J cm<sup>-2</sup> pour des impulsions de quelques nanosecondes sur des cibles métalliques. Cependant, les LD obtenues par RELIBS près du seuil d'ablation sont inférieures aux meilleures LD obtenues par LIBS conventionnel, c'est-à-dire en utilisant des fluences de plusieurs dizaines de J cm<sup>-2</sup>. Bien que les performances du RELIBS ne soient pas aussi spectaculaires que celles du LIBS-LIFS, un avantage du RELIBS est qu'il n'est pas aussi dépendant du schéma d'excitation-fluorescence que le LIBS-LIF et il permet l'analyse simultanée de plusieurs éléments. De plus, en comparaison du SP-LIBS et du DP-LIBS, le RELIBS permet une amélioration importante de la LD près du seuil d'ablation, ce qui en fait un excellent candidat pour les applications où les dommages infligés à la cible doivent être minimisés comme dans le domaine biomédical.

Au cours des dernières années, notre groupe (qui rassemble des chercheurs de l'INRS et du CNRC de Boucherville) a étudié les approches SP-LIBS, DP-LIBS, LIBS-LIF et RELIBS sur différentes cibles. Récemment nous avons concentré nos efforts sur une nouvelle technique qui se rapproche du LIBS-LIFS et du RELIBS mais qui utilise une impulsion laser unique au lieu de deux, cette impulsion unique étant syntonisée en longueur d'onde. Cette approche est nommée LIBS résonant ou RLIBS. Elle consiste à focaliser sur la surface de l'échantillon une impulsion laser dont la longueur d'onde est accordée sur une raie spectrale intense, soit de l'élément à l'état de trace de manière à induire une émission de fluorescence, comme en LIBS-LIF, soit un élément majeur, comme en RELIBS. En RLIBS, le front de l'impulsion laser nanosecondes commence à ablater la cible alors que l'arrière de l'impulsion vient exciter sélectivement la matière ablatée. Dans la configuration où le laser excite directement l'élément à l'état de trace (analogue au LIBS-LIF), il s'avère que le RLIBS permet d'améliorer la LD d'environ un ordre de grandeur en opérant près du seuil d'ablation, par rapport à la LD obtenue par LIBS conventionnel dans les conditions optimales [100]. L'autre configuration, où le laser excite un élément majeur sera discutée dans cette thèse. Le principal avantage du RLIBS par rapport au LIBS-LIFS et au RELIBS est la plus grande simplicité du dispositif en raison du fait qu'un seul laser est utilisé.

## 1.3 Objectifs de la thèse

Les travaux de recherches décrits dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre des efforts de la communauté scientifique œuvrant sur le LIBS, qui porte notamment sur l'exploration de nouvelles approches dans le but de consolider et de rendre la technique LIBS plus « concurrentielle » par rapport aux autres techniques d'analyse existantes et répondre aux besoins de l'industrie pour l'analyse en temps réel. Les objectifs généraux de ce projet de thèse de doctorat ont été :  Améliorer les performances analytiques de la technique LIBS pour la détection d'éléments trace, notamment dans les liquides pour permettre l'analyse en temps réel où très peu de travaux ont été réalisés.

2) Ouvrir de nouveaux champs d'applications pour la techniques LIBS dans les domaines de l'environnement, minier et biomédical où il y a des besoins urgents pour la détection sur place et en temps réel de métaux lourds à l'état de trace.

Initialement ce projet de thèse a porté sur l'optimisation et la reproductibilité et la LD du LIBS pour la détection de traces métalliques dans les solutions aqueuses en expérimentant différentes techniques plus complexes que le LIBS conventionnel. Les deux premières publications issues de ce travail de thèse portent sur ce sujet. La première concerne l'utilisation du DP-LIBS et la seconde du LIBS-LIFS (donc l'utilisation de deux impulsions laser successives) pour la détection de traces de fer, de plomb et d'or dans des solutions aqueuses légèrement acides (4-10%). Nous n'avons pas jugé utile d'étudier le RELIBS dans les liquides puisque nos études sur les solides [101] ont révélé que la force du RELIBS se manifeste principalement lorsque la quantité de matière à analyser est très faible, ce qui n'est généralement pas le cas pour les solutions aqueuses, sauf peut-être dans le cas particulier de l'analyse du contenu des circuits micro-fluidiques [102].

Pour réaliser cette étude sur les liquides, nous avons utilisé une cellule d'écoulement laminaire horizontale développée dans notre laboratoire. Cette cellule nous a permis d'éliminer en grande partie les problèmes liés à l'utilisation du LIBS pour l'analyse des surfaces liquides, et d'améliorer en conséquence sa précision et sa reproductibilité.

Le troisième article issu de cette thèse est consacré à l'utilisation du RLIBS par excitation sélective d'un élément majeur dans un alliage d'aluminium pour la détection de traces de magnésium et de silicium. (L'analyse des alliages d'aluminium présente un intérêt considérable pour l'industrie métallurgique compte tenu de leurs multiples applications.) La raison pour laquelle ce troisième travail a porté sur un échantillon solide plutôt que liquide est principalement que le RLIBS par excitation d'un élément majeur pour la détection de traces est une approche originale qui n'avait jamais été étudiée auparavant. Il était donc nécessaire d'en effectuer en premier lieu une caractérisation exhaustive sur un milieu solide, qui est beaucoup plus facile à contrôler qu'une solution aqueuse. L'application du RLIBS aux liquides fait partie des perspectives futures de ce travail de thèse.

Une partie importante des nos efforts a été consacrée à la caractérisation et la compréhension de l'influence des paramètres expérimentaux tels que : la fluence d'ablation, la longueur d'onde, la fluence d'excitation, et les paramètres temporels, soient : le délai d'acquisition, le temps d'intégration et le délai entre les deux impulsions. Nous avons également caractérisé l'évolution temporelle du plasma (température d'excitation, densité électronique) produit dans les liquides.

## 1.4 Organisation de la thèse

Cette thèse rédigée par articles est divisée en six chapitres. Ce premier chapitre a exposé le contexte et la problématique de la technique LIBS ainsi que les objectifs principaux de cette thèse. Le chapitre 2 décrira les mécanismes de base responsables de la création du plasma ainsi que les principes des diagnostics spectroscopiques utilisés pour sa caractérisation. Ce deuxième chapitre contient aussi une courte présentation sur la méthode utilisée pour évaluer les performances analytiques, notamment la méthode de la courbe de calibration et ses limitations qui sont associées aux effets de matrice et à l'auto-absorption.

Dans le chapitre 3 nous décrirons les équipements utilisés pour réaliser ce travail de thèse, c'est-à-dire les lasers, les spectromètres et les détecteurs. Nous décrirons leurs caractéristiques intrinsèques ainsi que la méthodologie utilisée au cours de nos travaux expérimentaux.

Les trois chapitres suivants présentent les trois articles qui font l'objet de cette thèse. Deux articles sont déjà publiés dans la revue « Journal of Analytical Atomic Spectrometry » (JAAS) qui est l'une des principales revues où sont publiés les travaux sur le LIBS. Le troisième article est actuellement en cours d'évaluation pour publication dans cette même revue.

Dans le chapitre 4 nous présenterons les résultats que nous avons obtenus pour la détection des traces de plomb, de fer et d'or dans des solutions aqueuse en utilisant la technique DP-LIBS. Nous discuterons de l'influence des principaux paramètres expérimentaux tels que la fluence de la deuxième impulsion et le délai entre les impulsions sur le rapport signal sur bruit. Nous évaluerons ensuite les performances analytiques de cette technique et comparerons les LD obtenues avec celles obtenues au moyen des techniques LIBS-LIF et LIBS conventionnel. Nous discuterons aussi des mesures de la densité électronique et de la température d'excitation en fonction du temps dans le but de comprendre les raisons physiques des meilleures performances obtenues par la technique DP-LIBS.

Dans le chapitre 5 nous présenterons nos résultats concernant l'utilisation de la technique LIBS-LIF pour la détection des traces de plomb et de fer dans des solutions aqueuses. Nous présenterons l'évolution du rapport signal sur bruit de la raie d'émission du plomb en fonction du délai entre les deux impulsions. Les résultats seront présentés pour plusieurs valeurs de fluences d'ablation et pour une fluence d'excitation fixe. L'influence de la fluence d'excitation sur le signal émis sera également discutée en mettant en évidence le régime de saturation atteint avec différentes concentrations de fer et de plomb. Nous discuterons des mesures de la température d'excitation du plasma en fonction du temps afin d'élucider les raisons physiques des excellentes LD obtenues par la technique LIBS-LIF. Nous comparerons enfin les performances analytiques des techniques LIBS-LIF et SP-LIBS.

Enfin, le chapitre 6 sera consacré à la technique RLIBS concernant la détection des traces de magnésium et de silicium par excitation sélective de l'aluminium dans des alliages d'aluminium. Nous démontrons tout d'abord la sélectivité spectrale du RLIBS, en observant

l'effet de résonance sur le rapport signal sur bruit pour des raies d'émission de Mg lorsque la longueur d'onde d'excitation correspond à une raie d'excitation de l'aluminium. Nous présenterons ensuite le rapport signal sur bruit pour la raie d'émission de Mg en fonction de l'énergie laser quand la longueur de ce dernier est accordée ou non sur une transition de l'aluminium. Enfin, une analyse de l'ablation en termes des dommages infligés à la surface de l'échantillon sera également présentée dans le but de corréler le signal émis par les éléments trace et la masse ablatée. Finalement, nous évaluerons les performances analytiques obtenues pour une ablation résonante et non résonante (LIBS conventionnel) et comparerons les résultats. Nous terminerons dans le chapitre 7 par une conclusion générale dans laquelle nous résumerons les principaux résultats obtenus lors de cette thèse.

## Références

- [1] T.H. Maiman, Nature, 1960, **187**, 493
- [2] L.J. Radziemski, Spectrochim. Acta Part B, 2002, 57, 1109
- [3] F. Brech, L. Cross, , Appl. Spectrosc, 1962, 16, 59.
- [4] J. Debras-Guédon, N. Liodec, C.R. Acad. Sci, 1963, **257**, 3336.
- [5] P.D. Maker, R.W. Terhune, C.M. Savage, Proceedings of Third International Conference on Quantum Electronics, Paris, Columbia University Press, New York, 1964, 2, 1559.
- [6] M. Young, M. Hercher, C.-Y. Yu, J. Appl. Phys, 1966, **37**, 4938.
- [7] A. Felske, W.-D. Hagenah, K. Laqua, Spectrochim. Acta Part B, 1972, 27, 1.
- [8] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, and T. R. Loree, Appl. Spectrosc, 1984, 38, 721
- [9] J. R. Wachter, D. A. Cremers, Appl. Spectrosc, 1987, 41, 1042
- [10] H. A. Archontaki and S. R. Crouch, Appl. Spectrosc, 1988, 42, 741
- [11] L.J. Radziemski, T.R. Loree, J. Plasma Chem. Plasma Proc, 1981, 1, 281
- [12] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Anal. Chem, 1983, 55, 1252

- [13] L.J. Radziemski, D.A. Cremers, T.R. Loree, Spectrochim. Acta Part B, 1983, 38, 349
- [14] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Appl. Spectrosc, 1985, 39, 57
- [15] R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schroeder, and K. L. Kompa, Anal. Chem, 1994, 66, 2964
- [16] A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli et al., Appl. Phys. B Las. Opt, 1996, 63, 185
- [17] I. B. Gornushikin, J. I. Kim, B. W. Smith, S. A. Baker and Winefordner, Appl. Spectrosc, 1997, **51**, 1055
- [18] F. Hilbk-Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk, and C. Becker, Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56, 933
- [19] C. Aragon, J.A. Aguilera, J. Campos, Appl. Spectrosc, 1993, 47, 606
- [20] J.A. Aguilera, C. Aragon, J. Campos, Appl. Spectrosc, 1992, 46, 1382
- [21] M. Sabsabi, P. Cielo, Appl. Spectrosc, 1995, 49, 499
- [22] R. Sattmann, I. Mönch, H. Krause, R. Noll, S. Couris, A. Hatziapostolou, A. Mavromanolakis, C. Fotakis, E. Larrauri, and R. Miguel, Appl. Spectrosc, 1998, 52, 456
- [23] I. Mönch, R. Noll, R. Buchholz, and J. Worringer, Stainless Steel World, 2000, 12, 25
- [24] H. Fink, U. Panne and R. Niessner, Anal. Chem. Acta, 2001, 440, 17
- [25] D. Anglos, Appl. Spectrosc, 2001, **55**, 186A.
- [26] L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R. J. H. Clark and D. Anglos, Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56, 905
- [27] M. Bicchieri, M. Nardone, P.A. Russo, A. Sodo, M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56, 915
- [28] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic and V. Spizzichino, Spectrochim. Acta Part B, 2002, 31, 1219
- [29] V. Detalle, Q. Glorieux, R. Bruder, D. L'Hermite, A. Semerok, L' Actualité chimique, 2007, no312-13, 98
- [30] J. Hybl, G. Lithgow, and S. G. Buckley, Appl. Spectrosc, 2003, 57, 1207

- [31] A. C. Samuels, F. C. De Lucia, Jr., K. L. McNesby, and A. W. Miziolek, Appl. Opt, 2003,
   42, 6205
- [32] S. Morel, N. Leon, P. Adam, and J. Amouroux, Appl. Opt, 2003, 42, 6184
- [33] C. A. Munson, F. C. De Lucia Jr., T. Piehler, K. L. McNesby, and A. W. Miziolek, Spectrochim. Acta, Part B, 2005, 60, 1217
- [34] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J. P. Wolf, T. Amodeo, E. Fréjafon, P. Laloi, Appl. Phys. Lett, 2006, 88, 063901.
- [35] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J. P. Wolf, T. Amodeo, E. Fréjafon, P. Laloi, J. Appl. Phys, 2006, 99, 084701.
- [36] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J. P. Wolf, T. Amodeo, E. Fréjafon, P. Laloi, Appl. Phys. Lett, 2006, 89, 163903.
- [37] R. S. Harmon, F. C. DeLucia Jr., A. LaPointe, R. J. Winkel Jr., A. W. Miziolek, Anal. Bioanal. Chem, 2006, 385, 1140
- [38] F. C. De Lucia Jr., R. S. Harmon, K. L. McNesby, R. J. Wonkel Jr., A. W. Miziolek, Appl. Opt, 2003, 42, 6148
- [39] A. Portnov, S. Rosenwaks, I. Bar, Appl. Opt, 2003, 42, 2835
- [40] C. Lopez-Moreno, S. Palanco, J. J. Laserna, F. DeLucia Jr., A. Miziolek, J. Rose, R. A.
   Walter, A. I. Whitehouse, J. Anal. At. Spectrom, 2006, 21, 55
- [41] C. M. Davies, H. H. Telle and A. W. Williams, Fresenius' J. Anal. Chem, 1996, 355, 895
- [42] A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans and J. Wright, Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56, 821
- [43] L. Salmon, Analyse LIBS en milieu nucléaire, présentation aux Journées LIBS, Mai 18-19, 2009, Bordeaux, France.
- [44] C.B. Dreyer, G. S. Mungas, P. Thanh, and J.G. Radziszewski, Spectrochim. Acta Part B, 2007, **62**, 19.

- [45] G.S. Mungas, C.B. Dreyer, A.J. Bauer, Lunar and Planetary Science Conference XXXX #2264 (2009).
- [46] A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers, and M. J. Ferris, Appl. Spectrosc, 2000, 54, 331
- [47] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, F. Fabbri, G.G. Ori, L. Marinangeli, A. Baliva, Planetary and Space Science, 2004, 52, 117
- [48] B. Sallé, D. A. Cremer, S. Maurice, R. C. Wens, Spectrochim. Acta Part B, 2005, 60, 479
- [49] J. B. Sirven, B. Sallé, P. Mauchien, J. L. Lacour, S. Maurice and G. Manhès, J. Anal. At. Spectrom., 2007, 22, 1471
- [50] P. Mauchien, J. L. Lacour, B. Sallé, L. Salmon, Clefs C.E.A, 2006, no54, 73
- [51] B. Charfi, M.A. Harith, Spectrochim. Acta Part B, 2002, 57, 1141
- [52] G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, E. Tognoni, *Appl. Spectrosc.*, **1997**, *51*, 1102.
- [53] L. M. Berman, P. J. Wolf, Appl. Spectrosc., 1998, 52, 438
- [54] B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston, and O. Barthélemy, Plasma Sources Science and Tchecnology, 2004, 13, 223
- [55] S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, M. Chaker, B. Le Drogoff, O. Barthélemy, J. Margot and M. Sabasbi, Phys. Plasm, 2004, 11, 2182
- [56] B. Le Drogoff, M. Chaker, J. Margot, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville and F. Vidal, Appl. Spectrosc., 2004, 58, 122
- [57] O. Barthélemy, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville, B.Le Drogoff, Spectrochim. Acta Part B, 2005, 60, 905
- [58] Y. T. Lee, S. P. Sawan, T. L. Thiem, Y-Y Teng and Sneddon, J. Appl. Spectrosc, 1992,46, 436
- [59] L. St- Onge, M. Sabsabi and P. Cielo, Spectrochim. Acta Part B, 1998, 53, 407

- [60] J. Scaffidi, J. Pender, W. Perman, S. R. Goode, B. W. Colston, J. C. Carter and S. M. Angel, Appl. Opt, 2003, 42, 6099
- [61] L. St-Onge, V.Detalle and M. Sabsabi, Spectrochim. Acta Part B, 2002, 57, 121
- [62] J. Uebbing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis, K. Niemax, Appl. Spectrosc., 1991, 45, 1419.
- [63] L. St-Onge, M. Sabsabi, P. Cielo, Spectrochim. Acta Part B, 1998, 53, 407.
- [64] S. M. Angel, D. N. Stratis, K. I. Eland, T. Lai, M. A. Berg, D. M. Gold, J. Anal. Chem., 2001, 369, 320.
- [65] D. N. Stratis, K. E. Eland, S. M. Angel, Appl. Spectrosc., 2000, 54, 1719.
- [66] V. Hohreiter, D.W. Hahn, Spectrochim. Acta Part B, 2005, 60, 968.
- [67] D.N. Stratis, K.L. Eland, S.M. Angel, Appl. Spectrosc., 2000, 54, 1270.
- [68] D.N. Stratis, K.L. Eland, S.M. Angel, Appl. Spectrosc., 2001, 55, 1297.
- [69] R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, J. Phys., D: Appl. Phys., 1995, 28, 2181.
- [70] L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi, Spectrochim. Acta Part B, 2002, 57, 121.
- [71] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, S. Pershin, Spectrochim. Acta Part B, 2002, 57, 1167.
- [72] S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone, Anal. Chem., 1996, **1968**, 2981.
- [73] M. Sabsabi, P. Cielo, L. St-Onge, US Patent 6 008 897, 1999.
- [74] R. M. Measures, N. Drewell, H.S. Kwong, Phys. Rev. A, 1977, 16, 1093.
- [75] R. M. Measures, H. S. Kwong, Appl. Opt., 1979, 18, 281.
- [76] H. S. Kwong, R. M. Measures, Anal. Chem., 1979, **51**, 428.
- [77] W. Sdorra, A. Quentmeier, K. Niemax, Mikrochim. Acta, 1989, vol. II, 201.
- [78] A. Quentmeier, W. Sdorra, K. Niemax, Spectrochim. Acta Part B, 1990, 45, 537.
- [79] K. Niemax, W. Sdorra, Appl. Opt., 1990, **29**, 5000.
- [80] S. C. Snyder, J. D. Grandy, J. K. Partin, Proceedings of the ICALEO'98, 1998, Section C, 254.
- [81] I.B. Gornushkin, J. E. Kim, B. W. Smith, S. A. Baker, J. D. Winefordner, Appl. Spectrosc, 1997, 51, 1055.

- [82] I. B. Gornushkin, S. A. Baker, B. W. Smith, J. D. Winefordner, Spectrochim. Acta Part B, 1997, 52, 1653.
- [83] F. Hilbk-Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk, C. Becker, Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56, 933.
- [84] H. H. Telle, D. C. S. Beddows, G. W. Morris, O. Samek, Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56, 947.
- [85] X. K. Shen, Y. F. Lu, Appl. Opt., 2008, 47, 1810.
- [86] H. Kondo, N. Hamada, K. Wagatsuma, Spectrochim. Acta Part B, 2009, 64, 884.
- [87] M. Nakane, A. Kuwako, K. Nishizawa, H. Kimura, C. Konagai, T. Okamura, Proc. SPIE, 2000, 3935, 122.
- [88] S. Koch, W. Garen, W. Neu, R. Reuter, Anal. Bioanal. Chem., 2006, **385**, 312.
- [89] Y. Godwal, S. L. Lui, M. T. Taschuk, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, Spectrochim. Acta Part B, 2007, 62, 1443.
- [90] B.W. Smith, A. Quentmeier, M. Bolshov, K. Niemax, Spectrochim. Acta Part B, 1999, 54, 943.
- [91] B. W. Smith, I. B. Gornuskin, L. A. King, J. D. Winefordner, Spectrochim. Acta Part B, 1998, **53**, 1131.
- [92] R. E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, G. A. Petrucci, P. Cavalli, N. Omenetto, Anal. Chim. Acta, 1997, **346**, 37.
- [93] O. Samek, M. Liska, J. Kaiser and V. Krzyzanek, Proc. SPIE, 1998, 3570, 263.
- [94] S. Y. Chan and N. H. Cheung, Anal. Chem., 2000, 72, 2087.
- [95] J. D. Wu and N. H. Cheung, Appl. Spectrosc., 2001, 55, 366.
- [96] S. L. Lui and N. H. Cheung, Appl. Phys. Lett., 2002, 81, 5114.
- [97] S. L. Lui and N. H. Cheung, Spectrochim. Acta, Part B, 2003, 58, 1613.
- [98] S. L. Lui and N. H. Cheung, Anal. Chem., 2005, 77, 2617.
- [99] W. L. Yip and N. H. Cheung, Spectrochim. Acta, Part B, 2009, 64, 315.

- [100] C. Goueguel, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker, M. Sabsabi, J. Anal. At. Spectrom., 2011, 26, 2452
- [101] C. Goueguel, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi, M. Chaker, J. Anal. At. Spectrom., 2010, 25, 635
- [102] C. Godwal, G. Kaigala, V. Hoang, S.L. Lui, C. Backhouse, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, Opt. Expr, 2008, 16, 12435

## Chapitre 2

## La spectroscopie des plasmas induits par laser

## 2.1 Formation du plasma

Une quantité significative de matière est vaporisée dès lors que la fluence laser devient supérieure au seuil d'ablation du matériau. Les paramètres expérimentaux du laser tels que la durée de l'impulsion et la longueur d'onde ont une influence importante sur les processus fondamentaux de l'ablation. Typiquement, pour des impulsions laser de quelques ns et une longueur d'onde de 1 µm, le seuil d'ablation des métaux est d'environ 1 J cm<sup>-2</sup> et d'environ 10 J cm<sup>-2</sup> pour les diélectriques et les semi-conducteurs [1], plus difficiles à ioniser du fait de leur plus faible densité d'électrons libres. Le seuil d'ablation augmente comme la racine carré de la durée d'impulsion en raison de la conduction thermique dans la cible [2].

En régime d'impulsion nanoseconde, lorsque la fluence est suffisamment élevée, l'ablation peut démarrer bien avant la fin de l'impulsion laser. La vapeur atomique en formation interagit avec le laser, engendrant un gaz ionisé (mais globalement neutre) ou plasma. Les premiers électrons libres, dits électrons séminaux, sont générés par les processus suivants :

1- Ionisation multiphotonique, où un atome neutre absorbe un ou plusieurs photons simultanément de sorte que l'énergie absorbée excède son potentiel d'ionisation. Ce processus est favorisé par les courtes longueurs d'onde, plus énergétiques (*E<sub>photon</sub> = hc/* λ).

- 2- Effet thermo-ionique, où le matériau chauffé émet des électrons. Ceci se produit lorsque l'énergie des électrons excède le potentiel de surface, ou « travail de sortie » du matériau. Cet effet croit de manière importante avec l'augmentation de la température.
- 3- Par collisions ionisantes entre atomes de la vapeur.

La vapeur dense et chaude ainsi formée près de la surface est toujours en interaction avec le faisceau laser. Tant que l'impulsion laser perdure, les électrons libres absorbent l'énergie du laser au cours de collisions élastiques avec les atomes neutres et les ions : c'est le phénomène de Bremsstrahlung inverse. Il permet aux électrons de gagner une énergie cinétique en moyenne égale à leur énergie d'oscillation dans le champ électromagnétique de l'impulsion laser à chaque collision [3]. Les électrons ayant acquis suffisamment d'énergie cinétique peuvent ensuite ioniser par collision les atomes de la vapeur, engendrant de nouveaux électrons libres dont le nombre connait alors une croissance exponentielle. Le processus conduit alors à un phénomène très rapide d'ionisation de la vapeur par avalanche électronique (claquage) et à la création d'un plasma. Le coefficient d'absorption du laser par effet Bremsstrahlung inverse augmente avec la densité électronique Ne [4]. Ainsi, plus il se produit d'ionisations par collision électrons-atomes, plus Ne augmente et plus l'absorption du laser par Bremsstrahlung Inverse est forte. Ce processus est beaucoup moins efficace aux courtes longueurs d'onde étant donné que sa section efficace est proportionnelle au  $\lambda^3$  lorsque l'électron se situe au voisinage d'un ion ( $\lambda^2$  au voisinage d'un neutre) [5]. Ainsi, avec une impulsion ultraviolette (UV), le couplage avec la cible solide ou liquide est bien meilleur qu'avec une impulsion infrarouge (IR) où l'impulsion laser est en partie absorbée dans le plasma en expansion.

Au delà d'une certaine densité d'électrons dans le plasma (appelée densité critique du plasma), celui-ci devient opaque au faisceau laser et l'impulsion est réfléchie par le plasma : le matériau reçoit moins d'énergie laser et donc la vaporisation à sa surface ralentit jusqu'à la fin

de l'impulsion laser. Cette densité critique étant proportionnelle à  $1/\lambda^2$ , l'écrantage de la cible par le plasma est par conséquent moins important aux courtes longueurs d'onde.

## 2.2 Expansion, émission et extinction du plasma

À la fin de l'impulsion laser, le plasma, élevé à une haute température, s'étend dans l'atmosphère sous l'effet de sa forte pression interne. Le plasma, dont la durée de vie dépend des conditions expérimentales (longueur d'onde, durée d'impulsion, fluence, nature de l'échantillon), dissipe son énergie par rayonnement ainsi que par convection et par échanges thermiques avec la cible et le milieu environnant. Sa température diminuant au cours du temps, les ions et les électrons se recombinent.

Durant les premiers instants de la relaxation du plasma, son intensité lumineuse est dominée par un rayonnement continu dû majoritairement à deux processus : l'émission Bremsstrahlung et les recombinaisons radiatives. L'émission Bremsstrahlung provient des électrons libres du plasma qui perdent une partie de leur énergie cinétique lors du freinage occasionné par leur passage au voisinage d'un ion ou d'un atome neutre. Cette perte d'énergie se fait sous forme de photons, mais sans entraîner de recombinaison (*transition libre-libre*). La longueur d'onde de ces photons ne correspond pas à une transition énergétique entre deux niveaux quantiques et donc cette émission lumineuse possède un spectre continu. D'autre part, les recombinaisons radiatives correspondent à un processus similaire, mais où l'électron est capturé par un ion (*transition libre-lié*). La recombinaison s'effectue en général vers les états excités. Ensuite l'atome peut se désexciter jusqu'à son état fondamental en plusieurs étapes. Ce rayonnement continu est prédominant dans les premiers instants qui suivent la formation du plasma, i.e. lorsque la densité d'électrons libres est importante, puis il décroît au fur et à mesure que la densité et la température électroniques au sein du plasma diminuent. En effet, le

continuum de recombinaison radiative varie comme le carré de la densité électronique et l'inverse de la racine carré de la température.

Superposé à ce fond continu, un spectre de raies discret, observable sur une plus longue période, est émis par le plasma. Ce spectre discret est associé aux transitions électroniques dont l'ensemble constitue une signature de l'atome neutre ou ionisé ainsi que des molécules. C'est ce spectre de raies qui permet de réaliser une analyse en LIBS. En effet, il permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition élémentaire du plasma qui est corrélée à la composition de l'échantillon.

### 2.3 Diagnostics du plasma

# 2.3.1 Élargissement et profil des raies d'émission d'un plasma

La mesure de l'élargissement des raies d'émission peut donner accès à certains paramètres du plasma. Par exemple, l'élargissement Stark donne accès à la densité électronique alors que l'élargissement Doppler permet de déterminer la température des atomes/ions. Les raies sont cependant élargies par plusieurs effets physiques dans le plasma et aussi par l'instrumentation des mesures, et il est donc nécessaire de bien établir les différentes causes d'élargissement et d'évaluer leur pertinence dans nos conditions afin de les séparer. Les caractéristiques des plasmas induits par laser (densité des différentes espèces et température) varient sur plusieurs ordres de grandeur en quelques microsecondes. L'évolution de la forme des raies est donc très dynamique et son étude nécessite une résolution temporelle. Cette section du mémoire passe rapidement en revue les différents mécanismes susceptibles de modifier le profil des raies spectrales.

#### 2.3.1.1 Élargissement associé aux instruments

Supposons qu'une transition soit parfaitement monochromatique : son spectre d'émission est un pic de Dirac. Les spectromètres utilisés dans les mesures de LIBS entrainent un élargissement de ce pic. En effet, les fentes d'entrée et de sortie d'un monochromateur ne sont pas infiniment fines. Ce type d'élargissement est appelé fonction d'appareil du spectromètre (FAP). Son profil peut être déterminé en utilisant une source lumineuse produisant des raies de très faible largeur spectrale, comme une lampe à vapeur métallique à basse pression. Pour une ouverture de fentes donnée, on peut enregistrer le profil d'une raie. La mesure de la largeur totale à mi-hauteur (« full width at half maximum », FWHM) de ce profil permet de connaître la résolution du monochromateur, i.e. sa capacité à séparer deux raies proches l'une de l'autre. Dans le cas d'un monochromateur, les différents paramètres dont dépend la FAP sont : les largeurs des fentes d'entrée et de sortie, la dispersion (diffraction du réseau et longueur focale du spectromètre), et les aberrations.

Dans le cas d'un spectromètre imageur, il faut noter que la résolution dépend de la taille des pixels de la matrice de la caméra CCD (« charge coupled device »), sachant qu'il faut au minimum trois pixels pour pouvoir tracer une raie. Dans la plupart des cas, le profil de la FAP est du type gaussien. Dans le cadre de ce travail, l'ordre de grandeur de sa largeur à mi-hauteur est le centième de nanomètre.

#### 2.3.1.2 Élargissement par effet Doppler

L'élargissement Doppler est l'élargissement des raies spectrales dû à l'effet Doppler résultant de l'agitation thermique des atomes et des molécules dans le plasma (certains atomes ou molécules se déplacent vers le détecteur et d'autres s'éloignent de celui-ci). Pour un grand nombre d'atomes émetteurs en mouvement dont la distribution en vitesse est maxwellienne, la distribution spectrale des photons sera de forme gaussienne, centrée sur la longueur d'onde  $\lambda_0$ d'émission de l'atome au repos. Plus la température des espèces est élevée, plus la raie est élargie.

La largeur à mi-hauteur d'une raie élargie par l'effet Doppler, lorsque les atomes radiatifs ont une distribution maxwellienne des vitesses (non relativistes), s'écrit [6] :

$$\Delta \lambda_{Doppler} = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$
(2.1)

où  $\Delta \lambda_{Doppler}$  est exprimée en nm,  $\lambda_0$  est la longueur d'onde centrale de la raie, T est la température cinétique de l'émetteur (en Kelvin), et M est la masse de la particule, exprimée en unités de masse atomique.

Pour la gamme spectrale utilisée en LIBS, l'élargissement Doppler est généralement négligeable. Par exemple pour la raie d'hydrogène  $H_{\alpha}$  à 656.28 nm et pour une température typique de 10<sup>4</sup> K, l'élargissement Doppler ne fait que 0.05 nm, ce qui est petit en comparaison des élargissements provenant de l'effet Stark (50 -20 nm).

#### 2.3.1.3 Élargissement Stark

L'élargissement Stark résulte de la perturbation d'un atome émetteur par le micro champ électrique fluctuant des particules chargées (électrons et ions) situées à proximité. En effet, la présence d'un micro champ électrique lève la dégénérescence des niveaux d'énergie, qui se scindent en plusieurs niveaux discrets dont la séparation est fonction de l'intensité du champ électrique. L'effet statistique de l'ensemble des charges autour des atomes émetteurs se traduit par un élargissement de la raie. Cet élargissement Stark dépend beaucoup de la densité électronique et faiblement de la température électronique du plasma. Cependant, l'effet de la température est relativement faible en général dans nos conditions expérimentales. Par
conséquent, la densité d'électrons peut être obtenue directement de la mesure de l'élargissement. Pour l'analyse des liquides présentée dans ce mémoire, nous avons utilisé la transition  $H_{\alpha}$  ( $\lambda$  = 656.2 nm) de la série de Balmer de l'hydrogène (cet élément étant contenu dans l'eau). Dans ce cas, l'expression paramétrique de la densité électronique [7] est :

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta \lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}}\right)^{3/2} \text{ cm}^{-3}$$
 (2.2)

où  $\Delta\lambda_{1/2}$  (en Å) est la largeur à mi-hauteur de la raie, et  $\alpha_{1/2}$  (en Å) est un paramètre d'élargissement dont la valeur numérique dépend de la densité électronique et légèrement de la température. La valeur de  $\alpha_{1/2}$  en fonction de ces deux paramètres est tabulée par Griem [8].

Pour les atomes non hydrogénoïdes, d'après Griem [9] et Bekefi [10], l'élargissement par effet Stark des atomes neutres et des ions mono-chargé est causé principalement par les électrons, l'effet des ions étant plus faible. Bekefi [10] donne une expression permettant de relier l'élargissement de la raie à mi-hauteur par effet Stark à la densité électronique.

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w \left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A \left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{\frac{1}{4}} \left[1 - BN_D^{-\frac{1}{3}}\right] w \left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)$$
(2.3)

• /

Dans cette expression, w est le coefficient d'impact électronique qui dépend faiblement de la température et qui est propre à chaque transition, *A* le paramètre d'élargissement ionique,  $N_D$  le nombre de particules dans la sphère de Debye, et *B* un coefficient égal à 1.2 ou <sup>3</sup>/<sub>4</sub> s'il s'agit respectivement d'une raie ionique ou atomique. Le premier terme de l'équation (2.3) est le terme principal représentant la contribution électronique, et le second terme est un terme correctif, relatif à contributions des ions. Ce terme ionique étant petit devant le terme électronique, il peut être négligé.

## 2.3.2 Température d'excitation

La nature transitoire du plasma induit par laser conduit à de fortes variations temporelles des populations atomiques et électroniques. La mesure de la température d'excitation du plasma donne un aperçu de ces variations et contribue à la compréhension des processus d'atomisation, d'ionisation et d'excitation dans le plasma.

En général les processus collisionnels sont très importants dans les plasmas produits par laser. (C'est ce qui fait par exemple que le plasma continue d'émettre des raies sur des millisecondes, soit bien après la fin de l'impulsion laser.) Dans la limite où les temps de collisions sont beaucoup plus courts que n'importe quel autre processus dans le plasma (processus radiatifs, de recombinaison, d'expansion, etc.), il est possible d'approximer le plasma par un milieu à l'Équilibre Thermodynamique Local (ETL).

Un plasma à l'ETL peut être caractérisé par 2 paramètres : la température électronique  $(T_e)$  et la densité électronique  $(N_e)$ . Les deux principaux critères, accessibles par les mesures, qui permettent de déterminer si le plasma est proche de l'ETL sont :

 Une densité électronique assez élevée pour garantir des processus collisionnels suffisamment rapides par rapport aux processus radiatifs (i.e., en particulier, une désexcitation par collisions plus rapide que la désexcitation spontanée), soit (critère de McWhirter) [11]:

$$N_e \ge 1.6 \times 10^{12} T_e^{1/2} \Delta E^3$$
 (2.4)

où  $\Delta E$  (eV) est la plus grande transition en énergie observée pour une température  $T_e$  (K) donnée.

2) Une température d'ionisation  $T_{ion}$  égale à la température d'excitation  $T_e$ . La température  $T_{ion}$  peut être déterminée au moyen de l'équation de Saha à partir des mesures de

l'intensité d'une raie neutre et d'une raie ionique pour un même élément, alors que  $T_e$  est déterminée au moyen de la loi de Boltzmann en utilisant plusieurs raies d'un même élément (voir les détails ci-dessous).

Pour les plasmas induits par laser, les densités électroniques sont généralement importantes (>  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>), la température électronique est de l'ordre de  $10^5$  K et  $\Delta E$  est de quelques eV, ce qui fait que le critère (2.4) (qui est une condition nécessaire mais non suffisante) est généralement satisfait [12,13,14] En général  $T_{ion}$  et  $T_e$  sont comparables mais rarement identiques dans les plasmas produits par laser [10]. En fait l'écart vient en partie du fait que les mesures sont généralement moyennées dans l'espace et le temps, alors que le plasma est transitoire et inhomogène. Ceci nous amène généralement à supposer qu'il existe, pour un temps et une position donnés, un ETL, de sorte que le plasma peut être décrit par une simple fonction de la température et de la densité d'électrons.

Pour une région du plasma à l'ETL contenant *N* particules, on suppose une distribution de Boltzmann des états. La population  $N_i$  d'un état excité *j* d'énergie  $E_i$  est donnée alors par :

$$N_{j} = \frac{Ng_{j}}{U} \exp\left(-\frac{E_{j}}{kT_{e}}\right)$$
(2.5)

où  $g_j$  est la dégénérescence de l'état j, k est la constante de Boltzmann, et U est la fonction de partition, définie comme :

$$U = \sum_{p} g_{p} \exp\left(-\frac{E_{p}}{kT_{e}}\right)$$
(2.6)

D'autre part, l'intensité intégrée spectralement  $I_{ij}$  (puissance par unité de volume et d'angle solide) d'émission d'une raie à une longueur d'onde  $\lambda_{ij}$  par  $N_j$  atomes excités est :

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{ii}} A_{ij} N_j$$
(2.7)

où *A<sub>ij</sub>* est la probabilité de transition pour une émission spontanée d'un niveau *j* vers un niveau *i*.

En combinant les équations (2.5) et (2.7) nous pouvons réécrire l'intensité d'émission sous la forme :

$$I_{ij} = \frac{hcA_{ij}Ng_{j}}{U\lambda_{ij}} \exp\left(-\frac{E_{j}}{kT_{e}}\right)$$
(2.8)

Cette expression s'applique à toutes les transitions radiatives pour lesquelles le plasma est optiquement mince, i.e. lorsque la radiation n'est pas absorbée dans le plasma. Elle relie ainsi l'intensité de l'espèce considérée et la température du plasma. En traçant  $\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_j}\right)$  en fonction de  $E_j$  pour différentes raies d'une même espèce, on obtient une droite dont la pente  $-\frac{1}{kT_e}$  est inversement proportionnelle à la température d'excitation du plasma (diagramme de Boltzmann). Plus le nombre de raies considéré est important, plus précise est la mesure de la température. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé des raies de fer atomique comprises entre 370 et 377 nm (le fer étant contenu en petite quantité dans nos échantillons). Les longueurs d'ondes de ces raies sont suffisamment proches pour considérer que la sensibilité spectrale du système de détection optique soit constante sur cet intervalle.

Notons que, contrairement à la température, la détermination de la densité d'électrons au moyen de l'élargissement Stark ne dépend pas de la condition d'ETL.

# 2.4 Analyse quantitative : Courbe de calibration – limite de détection

En plus des informations qualitatives obtenues en relevant les positions spectrales des raies d'émission, la mesure de l'intensité d'une raie d'un élément permet de déterminer la concentration de cet élément dans l'échantillon. Comme dans la plupart des techniques de chimie analytique, la détermination quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon par LIBS consiste à tracer une courbe de calibration [15], aussi appelée droite d'étalonnage, à l'aide d'échantillons calibrés. Cette méthode consiste, dans un premier temps, à sélectionner une raie spectrale de l'élément (analyte dans l'échantillon) dont on veut connaître la concentration, puis dans un second temps à représenter l'intensité du signal émis par cet élément en fonction de sa concentration contenue dans des étalons, i.e. des échantillons dont les concentrations sont connues avec une grande précision. En associant l'intensité émise par l'élément à analyser (en concentration inconnue dans un échantillon d'analyse) et la courbe de calibration préalablement obtenue, on remonte ainsi à la concentration de l'élément chimique. On caractérise alors la réponse du système d'analyse par la limite de détection (LD) relative. Cette dernière est définie comme étant la plus faible concentration de l'élément à analyser qui donne un signal 3 fois supérieur à la déviation standard  $\sigma_B$  du bruit de fond associé aux spectres. Le  $\sigma_B$  est déterminé dans les mêmes conditions expérimentales que la mesure des intensités des raies spectrales, en utilisant un échantillon ne contenant pas d'analyte (nommé « blank » en anglais) à la même position spectrale ou dans une région du spectre située à proximité de la raie d'analyse, mais libre de toutes autres raies spectrales. On peut démontrer mathématiquement que toute valeur du signal associé à une raie d'émission supérieure à 30<sup>a</sup> aura 99% de chance d'être due à la présence effective de l'élément à analyser. Cette convention, communément acceptée par les chimistes, est basée sur les recommandations de

l'IUPAC (« International Union of Pure and Applied Chemistry ») [16]. La LD relative est alors définie comme :

$$LD = \frac{3\sigma_B}{S} \tag{2.9}$$

où *S* est la pente de la courbe de calibration linéaire, obtenue par régression linéaire, pour une raie spectrale spécifique. Notons qu'il existe aussi la LD absolue, qui est définie comme la LD relative multipliée par la quantité de matière ablatée. La LD absolue correspond alors à la plus petite quantité de matière ablatée qui est requise pour détecter la raie d'intérêt.

Certains effets indésirables sont susceptibles de faire varier l'intensité de la raie d'émission utilisée pour obtenir la courbe de calibration, comme par exemple les fluctuations du signal dues à des variations d'énergie et de mode spatial du laser, la rugosité de l'échantillon ou son inhomogénéité. Pour s'affranchir de cette variabilité du signal, il est usuel de moyenner les mesures sur un certain nombre de tirs laser, et/ou de normaliser par un standard interne. Il y a plusieurs techniques de normalisation interne utilisées dans la littérature, comme entre autre l'utilisation du rapport de l'intensité de la raie de l'élément à analyser (analyte) par l'intensité de la raie d'un élément majeur dans l'échantillon et pour lesquels la concentration varie peu. Il est important de noter que ces rapports ne sont fiables que si les niveaux supérieurs des transitions atomiques comparées correspondent à des énergies semblables, autrement le rapport des intensités d'émission dépend de la température. Il est à noter que pour utiliser la méthode des courbes de calibration pour la détermination de la composition chimique d'un .échantillon inconnu il faut, d'une part, avoir des étalons certifiés de composition parfaitement connue, et, d'autre part, il faut que l'échantillon à analyser soit de même nature que les étalons. Dans le cas contraire, des effets de matrice peuvent perturber l'interprétation des données expérimentales.

#### 2.5 Les effets de matrice

Les effets de matrice désignent l'influence de l'environnement physico-chimique sur le signal d'un élément donné [17]. Ces effets sont essentiellement dus aux variations des propriétés thermodynamiques, physiques et optiques des matériaux en fonction de leur composition. Par conséquent, à conditions expérimentales identiques de génération de plasma sur deux cibles données, les propriétés de la matière vaporisée ne seront pas les mêmes. L'interaction du laser avec la vapeur formée peut également être différente. Les valeurs de la température d'excitation et de la densité d'atomes et d'électrons dans le plasma peuvent alors différer. Ces variations de comportement d'un matériau à l'autre induisent directement des variations sur le signal d'émission du plasma. Ainsi, pour une même concentration d'un élément donné dans deux matrices de compositions différentes, les intensités des raies d'émission mesurées seront différentes. Les pentes des droites d'étalonnages seront alors différentes pour chacune des matrices. Ce point souligne une limitation de la quantification à l'aide de courbes d'étalonnage : un instrument LIBS calibré sur une matrice particulière ne donnera à priori pas les mêmes valeurs de concentration pour des mesures dans une matrice différente. Il est donc nécessaire d'établir des droites d'étalonnage pour chaque matrice. Les mesures quantitatives sur une matrice inconnue sont par conséquent très délicates. Notons cependant que ces effets de matrice se retrouvent dans la plupart des techniques d'analyse.

### 2.6 Auto-inversion des raies

L'auto-inversion des raies (self-reserval) dans un plasma induit par laser est amplifiée par l'inhomogénéité spatiale du plasma. Il existe en effet un gradient de température et de densité électronique au sein du plasma, les zones centrales étant beaucoup plus chaudes que les zones périphériques [14,18,19]. La densité d'atomes dans un état excité est importante au centre du plasma alors que la périphérie du plasma, plus froide, contient principalement des atomes dans l'état fondamental. Dans cette situation, un photon émis par un atome depuis une zone centrale du plasma a une probabilité importante d'être réabsorbé par un atome situé en périphérie du plasma. L'intensité mesurée de cette raie d'émission apparaîtra par conséquent plus faible que l'intensité réellement émise par le plasma. Cet effet est d'autant plus important que la densité d'atomes pour l'élément considéré au sein du plasma est élevée. En d'autres termes, l'auto-inversion augmente quand la concentration de l'élément considéré dans l'échantillon augmente et la force d'oscillateur de la raie utilisée est importante. Ainsi, ce mécanisme induit une diminution d'intensité de la raie d'émission et donc un infléchissement de la pente de la courbe d'étalonnage pour les hautes concentrations. Cet effet est principalement observé pour les raies d'émission dont le niveau inférieur est le niveau fondamental de l'atome ou un niveau d'énergie proche du niveau fondamental. De plus, cet effet augmente si la probabilité d'absorption est élevée. Pour pallier cet effet indésirable, un choix judicieux de la raie d'émission est nécessaire, en liaison avec la gamme de concentration à mesurer.

# Références

- J.B. Sirven, Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Thèse de l'Université Bordeaux I, Bordeaux, (2006) p. 159.
- [2] S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot and M. Sabsabi, Phys. Rev. E 66, 066415, 2002
- [3] Y.B Zel'dovich, Y.P. Raizer, *Physics of shock waves and high temperature hydrodynamic phenomena*, W.D. Hayes and R.F. Probstein Eds, 2002. p. 341.
- [4] Y.B Zel'dovich, Y.P. Raizer, *Physics of shock waves and high temperature hydrodynamic phenomena*, W.D. Hayes and R.F. Probstein Eds, 2002

- [5] L. J. Radziemski and D. Cremers, *Laser-induced plasmas and applications*, 1989, New York: Marcel Dekker Ltd. 445.
- [6] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy,
   2006, Chichester, England; Hoboken, NJ, Éd. John Wiley & Sons.
- [7] J. Ashkenazy, R. Kipper, and M. Caner, "Phys. Rev. A", 1991, 43, 5568
- [8] H.R. Griem, "Spectral Line Broadening by Plasmas", (Academic Press, New York) 1974.
- [9] H. R. Griem (Ed.), Plasma spectroscopy, McGraw Hill, New York, 1964.
- [10] G. Bekefi, C. Deutsch et B. Yaakobi, Wiley Interscience, New York, Chapitre 13, p. 549, 1994
- [11] R. W. P. McWhirter, "Spectral Intensities," in Plasma Diagnostic Techniques, R. H. Huddlestone and S. L. Leonard, Eds. (Academic Press, New York, 1965).
- [12] O. Barthélémy et al., Appl. Spectrosc, 2005, 59, 529
- [13] G. Cristoforetti, A. Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnajoli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, Spectrochim. Acta Part B, 2010, 65, 86
- [14] D. W. Hahn and N. Omenetto, Appl. Spectrosc, 2010, 64, 335A-366A
- [15] K. Danzer, L. A. Currie, IUPAC. Guideline for calibration in analytical chemistry, Pure Appl. Chem., 1998, **70**, 993.
- [16] IUPAC, General aspects of trace analytical methods IV. Recommendations for nomenclature, standard procedures and reporting of experimental data for surface analysis techniques, 1979, **51**, 2243.
- [17] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, R. Niessner, Spectrochim. Acta Part B, 1998, 53, 1957
- [18] X. L. Mao, W. T. Chan, R. E. Russo, Appl. Spectrosc, 1997, 51, 1047
- [19] J. A. Aguilera, C. Aragon, Spectrochim. Acta Part B, 2004, 59, 1861

# Chapitre 3

# Instrumentations et méthodologie expérimentale.

Ce chapitre porte sur la description et les caractéristiques des montages expérimentaux utilisés au cours de ce projet de thèse. Nous ne décrirons pas en détail les différents montages expérimentaux puisque ceux-ci ont été décrits dans les différents articles rattachés aux chapitres suivants. Nous nous contentons dans ce chapitre de décrire les instruments principaux de nos montages tels que les systèmes laser et les systèmes de détection. Nous décrirons également les procédures expérimentales que nous avons suivies tout au long de cette étude.

# 3.1 Dispositifs instrumentaux

#### 3.1.1 Systèmes lasers

#### 3.1.1.1 Laser Nd:YAG

Nous avons utilisé des lasers pulsés Nd:YAG SURLITE I et II de la compagnie Continuum. Le laser solide Nd:YAG comprend une baie d'alimentation et une tête. La tête du laser est composée d'une cavité laser et d'un milieu amplificateur. L'oscillateur est réalisé à partir d'un barreau de 115 mm de long et de 6 mm de diamètre de Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>15</sub> (cristal YAG) dopé par l'ion néodyme Nd<sup>3+</sup>, de lampes flash servant au pompage optique du barreau et d'une cellule de Pockels (modulateur optoélectrique). Le barreau amplificateur en sortie de cavité est également un cristal YAG dopé au néodyme. L'énergie maximale à la sortie de nos lasers Nd:YAG est d'environ 200 mJ (SURLITE I) et 600 mJ (SURLITE II) à 1064 nm. Le taux de répétition (ajustable) du laser est de 10 Hz et la durée des impulsions se situe autour de 7 ns. Ces lasers sont munis de deux cristaux doubleur de fréquence, permettant de produire le quatrième harmonique à la longueur d'onde de 266 nm.

#### 3.1.1.2 Laser accordable: oscillateur paramétrique optique.

L'impulsion laser qui permet d'exciter de façon sélective le plasma d'ablation provient d'un laser accordable. Il existe plusieurs types de lasers accordables tels que : les lasers à colorant (dye laser), les diodes lasers, et les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) [1,2]. Les deux premiers n'offrent pas une large gamme spectrale. En effet, une diode couvre environ 20 nm tandis que qu'un colorant permet de couvrir seulement 30 nm. Pour avoir accès à d'autres gammes spectrales il est possible d'utiliser plusieurs colorants ou plusieurs diodes et d'exploiter le doublage de fréquence à l'aide de cristaux. Néanmoins, l'OPO apparait comme une solution d'avenir pour produire des impulsions laser dans des gammes spectrales où les autres lasers n'ont pas accès.

Tout au long de cette étude nous avons utilisé un OPO. Un OPO produit, à partir d'un faisceau laser pompe de fréquence  $\omega_p$ , deux faisceaux laser de fréquences inférieures : le signal de fréquence  $\omega_s$  et le « idler » (ou complémentaire) de fréquence  $\omega_p$ . Ces fréquences sont reliées par la relation de conservation de l'énergie  $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ . Pour que le processus d'oscillation paramétrique optique soit efficace du point de vue de la conversion de fréquence, il est primordial de satisfaire également la conservation de l'impulsion  $\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_i$ , où les **k** désignent les vecteurs d'onde, aussi appelée condition d'accord de phase. La condition de conservation de l'énergie est automatiquement satisfaite. Cependant, la condition d'accord de phase est beaucoup plus difficile à réaliser et différents dispositifs optiques ont été imaginés pour la satisfaire au moins partiellement. Les OPO que nous avons utilisés sont basés sur l'utilisation de cristaux biréfringents dans lesquels les trois vecteurs d'onde peuvent être colinéaires.

La conversion de fréquence de la pompe vers les deux ondes générées se fait au travers d'une interaction optique non-linéaire. La lumière émise par les OPO peut s'étendre de l'ultraviolet (UV), obtenu par des doublements de fréquence successifs, au lointain infrarouge. Un OPO est constitué de deux éléments essentiels :

 i) Un milieu non-linéaire qui à l'origine de la conversion de fréquence. Ce milieu crée un gain non-linéaire pour les ondes signal et « idler ». Ce milieu est souvent un cristal non-linéaire, comme le niobate de lithium.

ii) Une cavité optique, généralement constituée de deux miroirs hautement réfléchissants situés de part et d'autre du milieu amplificateur. Le rôle de la cavité optique est de faire osciller l'un des deux faisceaux ou les deux (en général c'est le faisceau signal qui est choisi), et donc de permettre son amplification par passages successifs dans le milieu nonlinéaire.

Cette cavité introduit nécessairement des pertes pour les ondes oscillantes. À faible puissance de pompe, le gain est trop faible par rapport aux pertes et il n'y a pas d'oscillation. Au-delà d'une certaine puissance de pompe, appelée *seuil d'oscillation*, le gain dépasse les pertes et l'amplification progressive des ondes générées devient possible. Lorsque la puissance des ondes oscillantes devient importante, le gain diminue. Le seuil d'oscillation peut aller de quelques dizaines de milliwatts à quelques watts, dépendamment du matériau non-linéaire, des pertes de la cavité optique, de la fréquence de l'onde de pompe, et de la durée de l'impulsion de pompe.

On distingue deux configurations principales de fonctionnement d'un OPO, soient l'OPO à une cavité simplement résonante (SRO : «Singly-Resonant Oscillator») ou bien à une cavité doublement résonante (DRO : «Doubly-Resonant Oscillator»). Dans la première configuration le faisceau signal oscille dans la cavité, tandis que le faisceau « idler » est extrait de la cavité. Dans la deuxième configuration les deux faisceaux signal et « idler» résonnent dans la cavité. Le DRO offre un seuil d'oscillation environ 100 fois plus faible que le SRO mais une plus faible stabilité en fréquence et en intensité que le SRO [3,4]. Dans ce projet cette thèse, nous avons utilisé deux lasers OPO, soient le modèle Panther-8000 de la compagnie Continuum Inc., et le modèle compact Opolette (HE) 355 II+UV de la compagnie Opotek Inc. Ces deux lasers OPO ont été utilisés pour des expériences différentes. Notons que ces deux lasers sont de configuration SRO.

Pour l'étude de la technique LIBS-LIF dans les liquides (article B) nous avons utilisé le modèle Panther-8000. Dans ce modèle, l'OPO est pompé par la troisième harmonique (355 nm) d'un laser Nd:YAG à 1064 nm dont l'énergie est limitée à 250 mJ par impulsion et dont la duré d'impulsion à mi-hauteur est de 7 ns. À la sortie de l'OPO, l'impulsion a une durée de 7 ns et un taux de répétition fixe à 10 Hz. La largeur spectrale à mi-hauteur, indiquée par le manufacturier, est d'environ 18 pm à 283 nm. Cet OPO couvre une gamme de longueurs d'ondes entre 215 nm et 2.7 µm (y compris les doublements de fréquences) et les énergies de chaque sortie en fonction de la longueur d'onde (voir Figure 3.1a) sont dans la gamme 3.5–70 mJ pour le signal, 3.5–22 mJ pour le « idler», 1–15 mJ pour le signal doublé, et 0.01 –0.7 mJ pour le « idler » doublé.

Le deuxième modèle d'OPO a été utilisé dans les expériences sur la technique RLIBS (article C). Dans ce modèle, l'OPO est pompé par la troisième harmonique d'un laser Nd:YAG dont l'énergie est atténuée à 10-12 mJ. La duré d'impulsion est de 5 ns à FWHM. La largeur spectrale à mi-hauteur, indiquée par le manufacturier, se situe entre 67 pm, à 410 nm, et environ 343 pm à 700 nm. Le taux de répétition est ajustable jusqu'à 20 Hz. Ce laser fournit des impulsions laser dont la longueur d'onde est comprise entre 210 nm et 2.2  $\mu$ m (y compris les doublements de fréquences) et les énergies de chaque sortie en fonction de la longueur d'onde (voir Figure 3.1b) sont dans la gamme 1.3–9 mJ pour le signal, 1.2–3 mJ pour le « idler», 0.5 – 1.1 mJ pour l'UV1 (i.e. entre 200 et 240 nm), et 0.15 –1.35 mJ pour l'UV2 (i.e. entre 245 et 355

nm). La longueur d'onde des deux modèles peut être ajustée par un pas minimum de 10 pm à l'aide d'un logiciel fourni par le manufacturier.

Le schéma d'assemblage de l'OPO Panther est montré sur la Figure 3.2. Sur cette Figure un faisceau laser de longueur d'onde de 355 nm est réfléchi par l'intermédiaire d'un jeu de 3 miroirs vers un atténuateur constitué d'un polariseur diélectrique et d'une lame demi onde. Le faisceau ainsi atténué traverse l'oscillateur de cristal BBO (Beta Baryum Borate, β-BaB2O4) et également le cristal compensation. Ensuite, et dans le but de sélectionner le signal, ou le « idler », le faisceau est réfléchi par la combinaison de deux prismes de renvoi qui sont placés à 90°. Si on veut extraire l' « idler » ou le signal, le deuxième prisme de renvoi sera enlevé complètement et ainsi le signal passe à travers le premier miroir dichroïque vers la sortie signal, tandis que l' « idler » se réfléchit sur le ce premier dichroïque vers un deuxième qui le réfléchit à son tour vers la sortie « idler ». Si on veut extraire le signal doublé ou l'« idler » doublé, on remet le deuxième prisme de renvoi qui réfléchi le signal, et l' « idler » vers les deux cristaux non-linéaires BBO. Pour séparer les deux faisceaux de fréquences doublées ainsi mélangés dans les cristaux BBO on utilise un prisme Pellin-Broca. Mentionnons que le modèle Opolette est scellé et qu'aucun schéma d'assemblage des éléments optique n'est disponible.



Figure 3.1 : Énergie délivrée par le laser OPO de modèle (a) Panther 8000 et (b) Opolette (HE) 355 II+UV, en fonction de la longueur d'onde.



Figure 3.2 : Schéma du laser OPO Panther 8000 de Continuum.

Afin de régler l'énergie de l'OPO durant nos expériences, nous avons disposé de plusieurs filtres optiques de densité neutre, correspondant à des atténuations de 1%, 10%, 25%, 50% et 75 %. Pour mesurer l'énergie résultante, nous avons utilisé un détecteur à faible énergie à tête pyroélectrique (modèle PE10-SH de la compagnie Ophir Optronics Ltd.) connecté à un lecteur de puissance et d'énergie laser (modèle Nova II) de la compagnie Ophir Optronics

Ltd. La variation tir à tir de l'énergie laser est typiquement inférieure à  $\pm$  5 % pour les deux OPO.

# 3.1.2 Systèmes de collection optique

#### 3.1.2.1 Spectromètres

Dans ce travail de thèse nous avons disposé de deux spectromètres à haute résolution de configuration optique Czerny-Turner, équipés d'une tourelle à trois réseaux. Comme illustré sur la Figure 3.3, dans ce type de configuration la lumière passe à travers une fente d'entrée placée au plan focal du miroir concave (miroir de collimation) C qui la réfléchit sur le réseau de dispersion D, la lumière ainsi diffractée par le réseau est collectée par le miroir E qui la focalise sur la fente de sortie où un détecteur est placé. Pour sélectionner la longueur d'onde désirée il suffit de faire pivoter le réseau D, ce mouvement se faisant par l'intermédiaire d'un logiciel fourni par le manufacturier.



Figure 3.3 : Spectromètre en configuration Czerny-Turner

Pour les expériences de DP-LIBS (article A) et LIBS-LIF (article B), nous avons utilisé un spectromètre de modèle VM-504, Acton Research Corp, d'une ouverture effective de F/5.4 et de distance focale de 0.39 m. Ce spectromètre est constitué de deux réseaux plans de dimension 68x68 mm<sup>2</sup>. Le premier réseau contient 1200 traits/mm et est « blazé » à 150 nm, tandis que le deuxième contient 2400 traits/mm et est optimisé pour l'UV et le visible. Le choix du réseau est dicté par les applications envisagées (optimisation de l'intensité ou résolution des raies ou les deux ensemble). Ce spectromètre permet de couvrir une gamme de longueurs d'ondes entre 180 nm et 1.4 μm.

Dans notre étude sur le RLIBS (article C), nous avons utilisé un spectromètre de modèle Spectra Pro 500i, Acton Research Corp., d'ouverture effective F/6.5 et de distance focale de 0.5 m. Ce spectromètre est équipé de trois réseaux plans de dimensions 68x68 mm<sup>2</sup>. Le premier réseau est de 600 traits/mm (« blazé » à 300 nm), le deuxième est de 1200 traits/mm (« blazé » à 300 nm), et le dernier est de 3600 traits/mm (« blazé » à 240 nm). Ce spectromètre permet de couvrir une gamme de longueurs d'ondes entre 185 nm et 3.5 μm.

#### 3.1.2.2 Détecteur

Une camera ICCD (« Intensified Charge Coupled Device ») couplée aux spectromètres mentionnés ci-haut complète le système de détection pour l'étude du plasma. Nous avons utilisé deux caméras ICCD de la compagnie Andor Technology :

 i) Une camera de modèle IStar, DH720-25H-05 contenant 1024x256 pixels sur la surface photosensible de dimensions 26x26 µm<sup>2</sup>. Cette camera, couplée au spectromètre de modèle VM-504, a été utilisée pour les expériences de DP-LIBS (article A) et LIBS-LIF (article B). ii) Une caméra ICCD de modèle DH501-18F-03 contenant 690x128 pixels sur la surface photosensible, de dimensions  $25x25 \ \mu^2$ . Cette camera, couplée au spectromètre de modèle Spectra Pro 500i, a été utilisée pour les expériences de RLIBS (article C).

Nous présentons dans le Tableau 3.1 les caractéristiques des spectromètres équipés des différents réseaux disponibles.

Tableau 3.1a : Caractéristiques du spectromètre VM-504 (Andor Technology) avec détecteur ICCD. La dispersion linéaire et la résolution ont été déterminées à 435.83 nm, avec une ouverture de la fente d'entrée du spectromètre de 10 µm.

Réseau (traits/mm)	1200	2400
Longueur d'onde de blaze (nm)	150	Holographique (UV-visible)
Dispersion linéaire réciproque		
nm/mm	2.1	1.05
nm/pixel	54.6x10 <sup>-3</sup>	27.3x10 <sup>-3</sup>
Largeur spectrale intensifié (nm)	56	27
Résolution (nm)	0.16	0.08

Tableau 3.1b : Caractéristiques du spectromètre Spectra Pro-500i (Andor Technology) avec détecteur ICCD. La dispersion linéaire et la résolution ont été déterminées à 435.83 nm, avec une ouverture de la fente d'entrée du spectromètre de 10 µm.

Réseau (traits/mm)	600	1200	3600
Longueur d'onde de blaze (nm)	300	300	240
Dispersion linéaire réciproque			
nm/mm	3.2	1.5	0.45
nm/pixel	80x10 <sup>-3</sup>	37.5x10 <sup>-3</sup>	11.25x10 <sup>-3</sup>
Largeur spectrale intensifié (nm)	55	26	8
Résolution (nm)	0.24	0.11	0.033

# 3.2 Échantillons

Au cours de la partie de ce travail de thèse qui concerne le LIBS dans les liquides (DP-LIBS, articles A, et LIBS-LIF, article B), nous nous sommes intéressé à détecter des traces de plomb et de fer contenues dans des solutions aqueuses mono élémentaires contenants 4% d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), ainsi que des traces d'or contenues dans des solutions aqueuses contenants 10% d'acide chlorhydrique (HCl). En ce qui concerne le RLIBS (article C) nous avons détecté des traces de magnésium et de silicium dans des alliages d'aluminium. Les choix des matrices et des éléments à détecter ont été principalement dictés par la disponibilité des échantillons étalonnés au laboratoire, ainsi que par l'intérêt de ces échantillons du point de vue industriel.

Pour les échantillons liquides, nos choix ont été basés sur les besoins dans le domaine environnemental aussi bien que dans le domaine biomédical. Par exemple le plomb est bien connu pour sa toxicité et il doit légalement être caractérisé dans l'eau potable, l'air et les aliments, où il ne doit pas dépasser certaines doses très faibles. Le choix de l'or est basé sur l'intérêt pour cet élément dans l'industrie minière, surtout en relation avec le contrôle des procédés en temps réel. En effet, il existe un intérêt évident pour minimiser la concentration résiduelle d'or dans la solution de cyanure qui sert à l'extraire du minerai. Finalement, les alliages d'aluminium, dont les éléments d'alliages principaux sont Mg, Si, et Mn, sont d'une grande importance dans de nombreuses branches de l'industrie, notamment dans les secteurs de l'aéronautique, des transports et de la construction en raison de sa légèreté et de sa résistance à la corrosion. L'exigence de contrôler la composition chimique de ces alliages, en particulier pendant leur phase de production, est l'une des raisons qui motive l'amélioration de la limite de détection du LIBS dans ce contexte.

# 3.3 Mode opératoire

Concernant l'étude des solutions aqueuses au moyen du DP-LIBS (article A) et du LIBS-LIF (article B), nous avons tout d'abord dilué nos trois solutions standards provenant du fournisseur (SCP Science), contenant respectivement 1000 ppm de Pb, de Fe et d'Au. Ensuite, nous avons introduit ces solutions dans une cellule d'écoulement horizontal. (Comme mentionné dans l'introduction, les liquides présentent des défis particuliers en LIBS en raison des éclaboussures, des aérosols et des ondulations de la surface produits à chaque tir laser.) Un flux continu à travers la cellule a été réalisé à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex) et un système de tuyauterie (Chem.-durance chemical pump tubing – 17 mm de diamètre interne). Le volume total transitant dans la cellule est de 125 mL, tandis que le débit a été ajusté à 130 mL/min afin de maintenir une stabilité acceptable de l'écoulement. Un jet gazeux de faible intensité a également été mis en place au dessus de la surface du liquide dans le but d'évacuer les aérosols. Mentionnons que nous rincions la cellule 3 fois après chaque changement de solution pour éviter la contamination. Pour chaque mesure mentionnée dans l'article A (DP- LIBS), nous avons effectué 25 tirs d'acquisition à la surface des solutions en écoulements dans la cellule avec un taux de répétition de laser de 0.3 Hz. Par ailleurs, dans les mesures discutées dans l'article B (LIBS-LIF), nous avons effectué 100 tirs d'acquisition avec un taux de répétition de 0.7 Hz.

Pour l'étude du RLIBS dans les alliages d'aluminium (article C) nous avons placé les échantillons sur un support à double axe contrôlé manuellement. Pour chaque mesure mentionnée dans l'article C, nous avons effectué 1000 tirs d'acquisition sur 3 positions différentes à la surface de la cible, espacées l'une de l'autre de quelques millimètres de manière à prendre en compte d'éventuelles inhomogénéités à la surface de l'échantillon.

La mesure de l'intensité du signal d'une raie spectrale a été effectuée par soustraction entre la hauteur de la raie et le niveau du fond continu. Ces calculs ont été faits automatiquement à l'aide d'un logiciel maison écrit sous Labview et Matlab. La détermination de la déviation standard du bruit du fond  $\sigma_B$  (voir chapitre précédent) a été effectuée cas par cas sur une partie du spectre où il n'y a pas de raies.

# Références

- [1] X. Hou, P. Stchur, K. X. Yang, R. G. Michel, Trends Anal. Chem., 1998, 17, 532
- P. Stchur, K. X. Yang, X. Hou, T. Sun, R. G. Michel, Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56, 1565.
- [3] R. G. Smith, IEEE J. Quantum Electron QE-9, 530 (1973)
- [4] R. C. Eckardt, C. D. Nabors, W. J. Kozlovsky, and R. L. Byer, J. Opt. Soc. Am. B 8, 646 (1991)

# Chapitre 4 (Article A)

# Étude de la technique DP-LIBS

### 4.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre nos résultats concernant la détection de traces métalliques telles que le fer, le plomb et l'or dans des solutions aqueuses contenants une faible quantité d'acide (4-10%), en utilisant la technique « double pulse » LIBS (DP-LIBS). Ceci est le premier de deux articles de cette thèse concernant l'analyse des liquides. Très peu d'études ont été consacrées au DP-LIBS dans les liquides, principalement en raison des difficultés techniques que ce milieu présente. L'article discuté ici apporte une contribution originale sur ce sujet en présentant une comparaison entre les performances analytiques du DP-LIBS et du SP-LIBS, ainsi que des diagnostics des plasmas (densité et température électronique) produits dans les deux cas.

Dans notre étude, le plasma a été créé par une impulsion laser provenant du quatrième harmonique (266 nm) d'un laser Nd:YAG, soit dans l'ultraviolet (UV). Après un certain délai, une autre impulsion laser, ayant une longueur d'onde de 1064 nm, soit dans l'infrarouge (IR), vient réchauffer ce plasma en une configuration quasi-colinéaire. Nous avons utilisé le quatrième harmonique pour ablater la solution aqueuse parce l'absorption d'impulsions laser intenses est beaucoup plus efficace dans l'UV que dans le visible ou l'IR. Pour les courtes longueurs d'onde l'ionisation multiphotonique devient efficace. Une fois une certaine quantité d'électrons produits dans le liquide, le mécanisme d'ionisation collisionnelle peut prendre le relai. Par ailleurs, pour réchauffer le plasma, l'impulsion IR est la plus appropriée car, comme mentionné au chapitre 2,

la section efficace pour l'absorption collisionnelle va comme  $\lambda^2$  (électron-neutre) ou  $\lambda^3$  (électron ion).

Dans le but d'améliorer la reproductibilité des mesures, nous avons utilisé la cellule d'écoulement horizontale décrite dans le chapitre 3. Cette cellule nous a permis d'obtenir une bonne reproductibilité de 4% pour un taux de répétition laser de 0.3 Hz. En utilisant ce montage (décrit de façon détaillée dans l'article A) nous nous sommes intéressés à étudier l'influence des principaux paramètres expérimentaux sur le rapport signal sur bruit (S/B) des raies Fe I 358.12 nm, Pb I 405.78 nm et Au I 267.7 nm. Ces paramètres sont le délai entre les deux impulsions laser et la fluence de la deuxième impulsion. Ensuite, et sous les conditions expérimentales optimales identifiées dans l'étude paramétrique, nous avons comparé les performances analytiques de la technique DP-LIBS et celles du LIBS conventionnel en traçant les courbes de calibrations pour les raies mentionnées plus haut. Enfin, dans le but de comprendre les raisons physiques des meilleures performances obtenues pour la technique DP-LIBS, nous avons mesuré la densité électronique et la température d'excitation les plasmas créés par les techniques DP-LIBS et LIBS.

Notons que, dans ce qui suit, les figures, tableaux et références mentionnés se rapportent tous à ceux de l'article A.

## 4.2 Résultats

# 4.2.1 Effet de la fluence de l'impulsion IR et du délai entre les impulsions

Après sa création par l'impulsion UV, le plasma se détend et se refroidit, et sa densité électronique décroit à cause de la recombinaison électron-ion. Les propriétés du plasma, évoluant sur une très courte échelle de temps, le délai entre les deux impulsions aura une forte influence sur l'absorption de l'impulsion IR et par conséquent sur les propriétés d'émission du plasma (raies, continuum et bruit). En plus du délai entre les deux impulsions, la fluence de chaque impulsion aura aussi un effet important sur les propriétés d'émission du plasma. La première impulsion détermine la quantité de matière ablatée alors que la seconde impulsion vient modifier les propriétés du plasma. Dans notre étude nous avons utilisé une fluence fixe  $F_1$  = 42 J cm<sup>-2</sup> pour la première impulsion, i.e. la fluence maximum disponible pour tache focale d'environ 500 µm de diamètre, de manière à obtenir l'ablation maximum. Cependant, la fluence de l'impulsion IR a été variée afin de déterminer la valeur qui maximise le S/B.

La Figure 2 montre le S/B de la raie Fe I 358.12 nm en fonction du délai entre les deux impulsions pour plusieurs fluences de la deuxième impulsion. Pour les fluences utilisées ici, le S/B atteint un maximum pour un délai entre les impulsions entre 2 et 4 µs. Nous avons observé un comportement et une valeur similaire du S/B pour les raies des autres éléments étudiés ici notamment les raies Pb I 405.78 nm et Au I 267.7 nm. Cela est probablement dû aux énergies comparables des niveaux supérieurs, soit 4.32, 4.37 et 4.63 eV pour les raies de Fe, Pb et Au respectivement. La même figure nous indique également que pour un délai donné entre les impulsions, le S/B obtenu pour une fluence de la deuxième impulsion de 31 J cm<sup>-2</sup> est plus élevé que ceux obtenus pour 22 and 39 J cm<sup>-2</sup>. En fait le signal augmente avec la fluence mais le bruit augmente plus rapidement. Ceci explique le fait que le S/B présente un maximum à une fluence intermédiaire de 31 J cm<sup>-2</sup>.

Dans la littérature, des valeurs de délais optimums entre les impulsions similaires aux nôtres ont été rapportées. Dans la réf. 27 le S/B pour la raie Fe I 259.96 nm montre un comportement similaire et le délai optimum est entre 1 et 2 µs. Dans les réfs. 28 et 29, le délai optimum obtenu est entre 2 et 3 µs pour les raies atomiques et ioniques du magnésium et pour les raies atomiques de chrome. Dans la réf. 31 un délai optimum de 8 µs a été rapporté pour la

raie Na I 589.00 nm. Concernant les expériences de DP-LIBS effectuées sur les solides, l'amélioration a été observée pour des délais optimums entre les impulsions allant de quelques centaines de picosecondes, en utilisant des impulsions femtosecondes, à quelques microsecondes pour les impulsions nanosecondes, en travaillant à la pression atmosphérique (voir les réfs. 10,11 et 17-20).

Sur la Figure 3 nous avons comparé le signal obtenu par le DP-LIBS et celui obtenu par le SP-LIBS dans les meilleures conditions expérimentales, dans la fenêtre spectrale de 350 à 400 nm. Cette figure démontre clairement que le DP-LIBS améliore énormément l'émission des raies spectrales. On constate aussi que l'émission du continuum (qui est dû au Bremsstrahlung et à la recombinaison électron-ion) est également plus importante, mais ceci affecte peu le bruit, sauf pour l'or, comme le montre le Tableau 1. Par exemple la raie Fe I 358.12, qui sera plus tard utilisée pour établir la courbe de calibration, est plus intense par un facteur 30. Cette amélioration du signal était prévue puisque l'échantillon est excité par une seconde impulsion dans l'IR, dont la fluence  $F_2 = 31$  J cm<sup>-2</sup> est comparable à celle de la première impulsion  $F_1 = 42$  J cm<sup>-2</sup>. Cependant, la Figure 3 montre clairement que le signal est amélioré par un facteur beaucoup plus grand que celui obtenu par le rapport ( $F_1 + F_2$ )/ $F_1 = 1.7$ .

#### 4.2.2 Performances analytiques

Sur la Figure 4 nous avons tracé le S/B des raies Fe I 315.12 nm, Pb I 405.78 nm et Au I 267.7 nm en fonctions de la concentration du fer, plomb et or en utilisant les techniques DP-LIBS et SP-LIBS dans les meilleurs conditions que nous ayons identifiées pour les deux techniques. Pour le DP-LIBS, ceci implique  $F_1 = 42$  J cm<sup>-2</sup>,  $F_2 = 31$  J.cm<sup>-2</sup>, délai interpulse = 2 µs, délai d'acquisition = 3.5 µs, fenêtre d'acquisition = 8 µs, alors que pour le SP-LIBS, les paramètres optimaux identifiés sont  $F_1 = 42$  J cm<sup>-2</sup> (impulsion à 266 nm), délai d'acquisition = 0.5 µs et fenêtre d'acquisition = 5 µs. Ces courbes de calibrations nous ont permis de

déterminer la limite de détection (LD) en utilisant l'équation 2.9 défini dans le chapitre 2. Signalons que pour chacune des mesures effectuées ici, l'intensité du signal est moyennée sur 25 tirs.

Le Tableau 2 montre que les limites de détection (pour le fer, le plomb et l'or obtenues en utilisant la technique DP-LIBS étaient 9.5, 12.3 et 7 fois plus faibles que ceux obtenues par la technique SP-LIBS. Les valeurs de la LD (accumulées sur 25 tirs) obtenues ici pour le fer et le plomb en utilisant la technique SP-LIBS (soient respectivement 76 et 74 ppm,) sont comparables à celles obtenues dans une étude précédente (réf. 6), soient 37 ppm et 19 ppm, respectivement, accumulées sur 100 tirs laser (correspondant à respectivement 74 et 38 ppm pour 25 tirs laser). Les différences sont probablement attribuables à l'utilisation d'un montage expérimental différent.

Notons que les LD et le rapport d'amélioration entre les techniques DP-LIBS et SP-LIBS montrés dans le Tableau 2 ne sont pas aussi basses que celles rapportées, dans la réf. 27 pour le fer et dans la réf. 31 pour le plomb. Dans la réf. 27, les auteurs ont obtenu une LD de 0.6 ppm en utilisant le SP-LIBS tandis qu'elle était 16 ppb en utilisant le DP-LIBS, accumulé sur 2000 tirs laser. Leur valeur de 16 ppb est 56 fois meilleure que la nôtre après la normalisation par la racine carrée de nombre de tirs. Il faut mentionner que la différence entre notre valeur et la leur s'explique probablement par le fait qu'ils ont effectué leurs expériences sur des colloïdes et des particules de fer en suspension dans l'eau au lieu d'une solution homogène de fer comme nous l'avons fait ici. D'autre part, dans la réf. 31, une LD de 136 ppb a été rapportée en DP-LIBS pour le plomb (la 2<sup>e</sup> impulsion étant à 1064 nm), tandis que cette valeur était 2.02 ppm et 12.9 ppm en SP-LIBS, respectivement à 193 et à 1064 nm. Cependant le nombre de tirs accumulés n'est pas mentionné dans la réf. 31. Ces résultats pourraient s'expliquer par un très grand nombre de tirs. Bien que ces LD soient plus faibles que les nôtres, le facteur d'amélioration (environ 15) est du même ordre de grandeur celui que nous avons obtenu. Nos

50

résultats peuvent aussi être comparés avec ceux rapportés concernant les solides. Par exemple, dans la réf. 37 la LD pour le fer dans des alliages d'aluminiums était de 6 ppm en SP-LIBS et 3 ppm en DP-LIBS, en utilisant la raie Fe I 259.94 nm. Dans la réf. 19, la LD obtenue en DP-LIBS dans l'huile a été améliorée par un facteur de 3.2 en comparaison avec celle obtenue en SP-LIBS, en utilisant la raie de Fe I 404.58 nm. Dans la réf. 38, les LD du fer et du plomb dans l'huile ont été toutes deux améliorées par un facteur de 2.5, en utilisant respectivement les raies Fe I 281.33 nm et Pb I 405.78 nm. Finalement, dans la réf. 22, la LD a été améliorée de 400 ppm en SP-LIBS à 50 ppm en DP-LIBS. Mentionnons qu'à notre connaissance, il n'y a pas de résultats disponibles dans la littérature pour la détection des traces d'or dans des liquides ou sur des solides en utilisant SP-LIBS ou DP-LIBS.

#### 4.2.3 Diagnostics du plasma

Afin de fournir des indices sur les mécanismes conduisant à une amélioration du signal par la technique DP-LIBS dans des liquides par rapport à la technique SP-LIBS, nous avons mesuré les paramètres du plasma moyennés spatialement, notamment la densité électronique et la température d'excitation en fonction du temps, pour les deux techniques DP-LIBS et SP-LIBS. Nous discutons également de la façon dont ces mesures peuvent être corrélées au S/B.

#### 4.2.3.1 Densité électronique

Nous avons mesuré la densité électronique en utilisant l'élargissement Stark pour la raie  $H_{\alpha}$  ( $\lambda$  = 656.28 nm) de la série de Balmer de l'hydrogène. L'expression paramétrique de la densité électronique est donnée par l'équation (1.5) dans le chapitre 2. Cette raie a aussi été utilisée dans les réfs. 27 et 39 pour déterminer la densité électronique dans des plasmas produits dans des liquides.

La Figure 5 montre l'évolution temporelle de la densité électronique du plasma, moyennée spatialement, pour le DP-LIBS et le SP-LIBS. La courbe obtenue en DP-LIBS a été décalé de 2 µs plus tôt (le délai entre les impulsions est 2 µs) afin d'effectuer une comparaison pertinente avec celle obtenue en SP-LIBS. Nous observons sur cette figure que pour des délais plus courts que 200 ns, la densité électronique en DP-LIBS est plus faible que celle obtenu en SP-LIBS. Pour des délais plus élevés que 200 ns, la densité électronique en DP-LIBS devient plus élevée et diminue plus lentement que celle obtenue en SP-LIBS.

À notre connaissance, il n'y a pas de données disponibles dans la littérature dans le cas des liquides afin de les comparer avec nos résultats. Cependant nos résultats sont en accord avec quelques résultats de DP-LIBS concernant les solides. Par exemple, dans la réf. 12, les auteurs ont montré que pour des délais plus courts que 100 ns, la densité électronique était plus faible en DP-LIBS qu'en SP-LIBS, et elle devient plus élevée pour des délais plus élevés. De plus, dans la réf. 18, il a été montré, que pour des délais entre 200 et 1200 ns, la densité électronique était plus élevée en SP-LIBS, mais qu'elle décroissait plus rapidement que celle obtenu en DP-LIBS.

#### 4.2.3.2 Température d'excitation

Nous avons déterminé la température d'excitation du plasma en utilisant le diagramme de Boltzmann. L'expression servant à déterminer la température d'excitation est donnée par l'équation (2.11) dans le chapitre 2. Pour déterminer la température d'excitation nous avons utilisé 5 raies de fer se trouvant dans la fenêtre spectrale de 370-377 nm.

La Figure 6 montre l'évolution temporelle de la température d'excitation du plasma obtenu en DP-LIBS et en SP-LIBS. A première vue, il semble que la température obtenue en DP-LIBS soit légèrement plus faible que celle obtenue en SP-LIBS. Cette différence est maximum pour des délais entre 2-3 µs, où la température est environ 15% plus élevée en SP-

LIBS. De plus la température en DP-LIBS semble décroître plus lentement que celle obtenue en SP-LIBS pour des délais élevés. Cependant quand on tient compte des barres d'erreurs, on ne peut qu'affirmer que les deux profils de température ne diffèrent pas de manière significative dans l'intervalle de temps considéré.

En ce qui concerne les échantillons liquides, on peut seulement comparer nos résultats avec ceux obtenus dans la réf. 31. Dans cette référence les auteurs ont trouvé que la température en DP-LIBS était légèrement plus élevée et qu'elle diminuait plus lentement que celle obtenue en SP-LIBS. La littérature concernant le DP-LIBS sur des solides fait état de résultats plutôt incohérents. Par exemple dans la réf. 17 la différence de température entre le DP-LIBS et le SP-LIBS n'était que de quelques % pour plusieurs matrices. En DP-LIBS la température était 6% plus élevée sur une matrice d'aluminium et 3% plus faible sur une matrice d'acier. Dans la réf. 18, les auteurs n'ont pas trouvé de différences de température entre le DP-LIBS et le SP-LIBS. Dans la réf. 19 la température en SP-LIBS était environ 3% plus élevée que celle obtenue en DP-LIBS. Cependant, d'autres auteurs ont observé une augmentation notable de la température en DP-LIBS. Par exemple, dans la réf. 10 les températures obtenues en DP-LIBS et en SP-LIBS après un délai de 0.5  $\mu$ s étaient de 13400  $\pm$  600 K et 10300  $\pm$  1000 K, correspondant à une augmentation de 30% en DP-LIBS. Dans la réf. 20, une augmentation de température de 30% a été observée en DP-LIBS (UV+IR, IR+UV) en comparaison avec le SP-LIBS, sur des alliages d'aluminium. Ces incohérences dans les mesures de la température pourraient être en partie liées aux différences entre les configurations expérimentales, et en partie parce que l'hypothèse de l'ETL, sur laquelle repose les estimations de la température d'excitation, n'est pas bien vérifiée dans les plasmas produits par laser (réf. 41).

#### 4.2.4 Discussion sur les diagnostics du plasma

Les délais d'acquisition utilisés pour obtenir le S/B, représentés sur les Figures 2-4, étaient de 0.5 µs et 3.5 µs respectivement en SP-LIBS et en DP-LIBS, et ceux-ci sont représentés par des flèches dans les Figures 5 et 6. (Rappelons que les courbes obtenues en DP-LIBS sont décalées à gauche.) On constate que la densité électronique et la température d'excitation (sans considérer les barres d'erreur) sont légèrement plus faibles en DP-LIBS qu'en SP-LIBS au début de l'acquisition du signal. La Figure 5 suggère que l'amélioration de la LD obtenue en DP-LIBS pourrait être due à la valeur de la densité électronique légèrement plus élevée en DP-LIBS qu'en SP-LIBS pour des délais élevés. De la Figure 5 on estime la densité électronique à  $2.3 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> en DP-LIBS à 3 µs, et à  $1.6 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> en SP-LIBS à 2 µs. Malheureusement nous n'avons pas pu confirmer ce comportement pour des délais plus élevés parce que les signaux étaient très faibles, de sorte que nous n'avons pas été capables de déterminer les densités électroniques et les températures d'excitations associées à ces signaux. Toutefois, la valeur de la densité électronique plus élevée indique que le temps de vie du plasma est probablement plus long en DP-LIBS, ce qui est confirmé par le fait que le temps d'acquisition optimum en DP-LIBS était 8 µs, tandis qu'il était 5 µs en SP-LIBS. Ce temps d'acquisition plus long en DP-LIBS permettrait d'améliorer considérablement les intensités de raies, comme la Figure 3 le montre. Comme le bruit ne varie pas autant que le signal lui-même, comme indiqué dans le Tableau 1, le rapport S/B augmente. Le fait que la température d'excitation du plasma (Figure 5) ne soit pas cohérente avec un temps de vie plus élevé du plasma pourrait être du au fait que le diagramme de Boltzmann suppose que le plasma soit à l'ETL, ce qui n'est généralement pas le cas pour les plasmas d'ablation. Rappelons que les mesures de densité d'électrons par élargissement Stark sont plus fiables que les mesures de température car les premières ne dépendent pas de l'hypothèse de l' ETL.

Plus de diagnostics détaillés seraient nécessaires pour comprendre pourquoi la duré de vie du plasma est plus élevée en DP-LIBS qu'en SP-LIBS. Une revue des explications

54

proposées pour les mécanismes d'améliorations apportés en DP-LIBS est discutée dans la réf. 9. Il apparait que d'autres effets pourraient contribuer à l'amélioration du S/B observé en DP-LIBS, comme par exemple, un volume de plasma plus grand, et une augmentation de la masse ablaté causée par la deuxième impulsion.

# **4.3 Conclusion**

Dans cette étude, la technique DP-LIBS à été appliquée pour détecter des traces de fer, de plomb et d'or dans des solutions aqueuses en utilisant une première impulsion laser UV à 266 nm pour ablater la cible et une deuxième impulsion IR à 1064 nm pour exciter le plasma. Au meilleur de notre connaissance, il n'y pas de données disponible pour l'analyse de l'or, ni dans des liquides ni sur des solides. Pour une première impulsion UV de 42 J cm<sup>-2</sup>, le meilleur S/B à été obtenu pour un délai entre les impulsions de 2-3 µs, et une fluence de la deuxième impulsion d'environ 31 J cm<sup>-2</sup>. L'utilisation de deux impulsions a fortement amélioré le signal par rapport à une seule impulsion dans l'UV, tandis que le bruit était similaire dans les deux cas, de sorte que le S/B global s'en est trouvé amélioré. Sous les conditions optimums, les limites de détections relatives pour le plomb, le fer et l'or ont été améliorées par environ un facteur 10 en utilisant le DP-LIBS comparé au SP-LIBS. Les températures d'excitation déterminées par la méthode de Boltzmann était très similaires, pour le DP-LIBS et le SP-LIBS tandis que la densité électronique était plus élevée en DP-LIBS (sauf pour les courts délais) et décroissait plus lentement. En se basant sur les mesures plus fiables de la densité électronique, qui ne dépendent pas de l'hypothèse de L'ETL, l'amélioration du signal observé expérimentalement en DP-LIBS, pourrait être attribuée, parmi d'autres mécanismes possibles, au temps de vie plus élevé du plasma

# Chapitre 5 (Article B)

# Spectroscopie du plasma produit par laser combinée à la fluorescence induite par laser (LIBS-LIF)

## **5.1 Introduction**

Ce chapitre présente nos résultats concernant la technique LIBS-LIF appliquée aux solutions aqueuses contenant des traces métalliques, notamment le plomb et le fer, dans le but d'améliorer les performances analytiques du LIBS dans ce milieu. Ceci est le deuxième de deux articles de cette thèse concernant l'analyse des liquides.

Le plasma a été produit par la quatrième harmonique (266 nm) d'un laser Nd:YAG, en raison de l'ablation plus efficace de l'eau pour les courtes longueurs d'ondes, comme expliqué dans le chapitre précédent. Après un certain délai, chacune des traces métalliques à détecter a été ré-excitée par une seconde impulsion laser produite par un OPO dont la longueur d'onde a été accordée sur une transition électronique de l'élément trace. Les expériences ont été menées en utilisant la même cellule d'écoulement que celle décrite dans le chapitre 3, ce qui nous a permis d'obtenir un reproductibilité des mesures satisfaisante. Nous nous sommes ensuite attachés à étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur le S/B, notamment la fluence d'excitation, la fluence d'ablation et le délai entre les impulsions. Afin de comprendre l'amélioration substantielle de la LD apportée par la technique LIBS-LIF, par comparaison au SP-LIBS, nous avons déterminé le profil temporel de la température d'excitation. Une fois les

conditions expérimentales optimales identifiées, nous avons procédé à l'évaluation des performances analytiques du LIBS-LIF pour les traces métalliques en solution aqueuse.

Notons que, dans ce qui suit, les figures, tableaux et références mentionnés se rapportent tous à ceux de l'article B.

## 5.2 Résultats

#### 5.2.1 Reproductibilité

Comme le montre la Figure 2, sous les conditions d'opération optimales en termes du débit d'eau et du taux de répétions laser, une RSD tir à tir de 6.7 % a été obtenu pour une série de 100 tirs, tandis que cette valeur était 15.1 % sur le liquide stationnaire (notons que pour trouver ces conditions optimales nous avons dû varier la vitesse de la pompe, le volume du liquide contenu dans le circuit, ainsi que le flux d'air et le positionnement de ce dernier par rapport à la surface du liquide). La RSD de série à série de tirs (comparaison du signal LIBS-LIF moyen obtenu pour dix séries successives de 100 tirs) était de 2 %, ce qui représente une reproductibilité élevée en comparaison à d'autres travaux effectués sur les liquides avec des taux de répétition plus faibles. Par exemple, une valeur de 4.5 % a été obtenue pour dix séries de 300 tirs, avec un taux de répétition de 5 Hz dans la réf. 40. Tandis qu'une valeur de 5 % a été déterminée pour dix séries de100 tirs avec un taux de répétition de 1 Hz dans la réf. 41.

#### 5.2.2 Schémas d'excitation-fluorescence

La Figure 3 illustre les schémas d'excitation-fluorescence employés pour la détection du fer et du plomb. Ces deux schémas d'excitation-fluorescence à trois niveaux sont du type thallium et entraînent une fluorescence directe de type Stokes (réf. 42).

Les atomes neutres du plomb sont excités par un faisceau laser OPO dont la longueur d'onde est accordée à 283.31 nm, qui correspond à une transition de l'état fondamental  $6p^{2} {}^{3}p_{0}$ (0 eV) vers l'état 7s  ${}^{3}p_{1}{}^{0}$  (4.37 eV). Par la suite, ce dernier niveau se désexcite d'une manière radiative vers le niveau métastable  $6p^{2} {}^{3}p_{2}$  (1.32 eV) tout en émettant un signal de fluorescence à 405.78 nm. Parmi tous les schémas LIF possibles pour le plomb, celui-ci est en théorie le plus efficace en termes d'efficacité d'excitation et de fluorescence, en raison des valeurs élevées des coefficients d'émission spontanés ( $A_{mn}$  et  $A_{m0}$  – voir Figure 3 de l'article B) et du rapport de branchement de 0.49 pour la raie de 405.78 nm (en tenant compte de la raie de Pb I 363.95 nm).

Pour le fer, le laser d'excitation est accordé à 296.68 nm afin de pomper les atomes neutres du fer du niveau fondamental 4s<sup>2</sup> <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (0.86 eV) vers le niveau 4p <sup>5</sup>F<sub>5</sub><sup>0</sup> (4.17 eV), induisant un signal de fluorescence à 373.49 nm, correspondant à une transition de ce niveau vers le niveau 4s <sup>5</sup>F<sub>5</sub> (à 0.86 eV), qui est métastable. Comme dans le cas du plomb, ce schéma est en théorie l'un des plus efficaces en raison du rapport de branchement de 0.77 pour la raie 373.49 nm. Cependant, puisque le niveau 4p <sup>5</sup>F<sub>5</sub><sup>0</sup> est entouré par d'autres niveaux très proches, ce niveau peut se désexciter facilement par voie collisionnelle vers ces autres niveaux proches, qui eux peuvent se désexciter par voie radiative. En effet, plusieurs raies correspondant à des transitions provenant des niveaux d'énergie se situant entre 4.09-4.34 eV (appartenant essentiellement aux configurations <sup>5</sup>D<sub>J</sub><sup>0</sup>, <sup>5</sup>F<sub>J</sub><sup>0</sup>, <sup>3</sup>P<sub>J</sub><sup>0</sup>), ont été observées dans la fenêtre d'acquisition. Néanmoins, l'énergie contenue dans ces transitions ne semble pas représenter plus que 10 % à 20 % de l'énergie émise par la voie de fluorescence principale considérée dans cette étude.

#### 5.2.3 Effet de l'énergie d'excitation

La Figure 4 montre les intensités du signal LIF obtenues pour les raies de Pb I 405.78 nm et de Fe I 373.49 nm en fonction de la fluence d'excitation. Chaque solution aqueuse contient 10 ppm de l'élément trace qu'on veut détecter. Des concentrations aussi faibles sont utilisées pour éviter l'auto-absorption des raies de fluorescence étudiées (réf. 43).

En utilisant les résultats discutés dans la section prochaine concernant l'optimisation du signal LIF pour notre montage, le délai entre les deux impulsions laser a été fixé à 11 µs et la fluence d'ablation à 18 J cm<sup>-2</sup>. L'énergie d'excitation a été variée de 0.1 à 2600 µJ, ce qui correspond à des fluences entre 0.004 et 110 mJ cm<sup>-2</sup>. Sur la Figure 4 on peut identifier deux régimes pour chacun des éléments étudiés ici, comme généralement observé dans des mesures de LIF (réf. 43). Pour les faibles fluence. En effet, le nombre d'atomes excité vers le niveau supérieur dans le schéma d'excitation-fluorescence est directement proportionnel au nombre de photons provenant du faisceau de l'OPO. Au fur et à mesure que la fluence d'excitation augmente, le signal LIF devient non linéaire et atteint un plateau correspondant au régime de saturation optique. Ce plateau indique que les populations de deux niveaux sont en équilibre. Les valeurs maximum des signaux LIF obtenus pour le fer et le plomb sont quasiment identiques, ce qui indique que des LD similaires sont prévues en utilisant le LIBS-LIF pour ces deux éléments.

Dans le cas où il existe un équilibre entre l'excitation et la désexcitation par fluorescence, le signal LIF  $I_{fluo}$  en fonction de la fluence d'excitation est alors donné par l'expression suivante (réf. 47):

$$I_{fluo} = I_{fluo}^{sat} \frac{F_{exc}}{F_{exc} + F_{exc}^{sat}}$$
(5.1)
Dans cette expression,  $I_{fluo}^{sat}$  est l'intensité de saturation,  $F_{exc}$  est la fluence d'excitation et  $F_{exc}^{sat}$  est la fluence de saturation, définie comme la fluence d'excitation pour laquelle le signal LIF atteint 50% de la valeur à la saturation. En ajustant les paramètres de l'équation (5.1) aux mesures expérimentales, nous avons obtenu des valeurs de  $F_{exc}^{sat}$  de 0.08 et 0.15 mJ cm<sup>-2</sup> respectivement pour le plomb et le fer. Les courbes résultantes sont montrées en tirets sur la Figure 4. Pour le plomb, il n'y a pas beaucoup de déviation entre le fit et le signal LIF mesuré, tandis que cette déviation devient plus significative pour le fer, surtout proche de la saturation. Cette différence entre les valeurs expérimentales et théoriques pourrait être principalement attribuée à deux effets. En effet, l'équation (5.1) est valide seulement quand l'équilibre entre l'excitation et la désexcitation est assuré durant le pompage (réf. 42). Cette condition pourrait ne pas être vérifiée pour la durée d'impulsion relativement courte de 7 ns utilisée dans cette expérience. De plus, une inhomogénéité spatiale du faisceau d'excitation pourrait mener à des différences notables en termes d'efficacité de l'absorption entre le centre du faisceau et les ailes. Cela peut se traduire par un décalage de la fluence de saturation ce qui entraine un écart des mesures par rapport à l'équation (5.1) proche de la saturation (réf. 44). Dans le cas du fer, la désexcitation du niveau supérieur par voie collisionnelle, comme mentionné plus tôt dans ce chapitre, pourrait aussi contribuer à cette différence. En principe, les deux paramètres de saturation pour le fer et le plomb pourraient être calculés en résolvant les équations de taux pour un schéma LIF à trois niveaux du type thallium (réf 43). Malheureusement, les valeurs des coefficients collisionnels dans les équations de taux sont inconnues dans nos conditions spécifiques. En considérant seulement les coefficients radiatifs et en supposant une impulsion Gaussienne, les fluences de saturation pour le fer et le plomb sont au moins deux ordres de grandeurs plus élevés que dans nos expériences (notons que j'ai résolu les équations des taux pour un système à trois niveaux et les résultats que j'ai obtenus indiquent que la fluence de saturation change sur plusieurs ordres de grandeur dépendamment si on inclut les coefficients collisionnels ou pas).

Dans ce qui suit, les mesures ont été effectuées dans le régime de la saturation optique, i.e. pour une fluence d'excitation supérieure à quelques dizaines de mJ cm<sup>-2</sup> afin de maximiser le signal LIF et limiter aussi les variations dues aux fluctuations de l'énergie d'excitation.

# 5.2.4 Effet de l'énergie d'ablation

La Figure 5 montre le S/B mesuré pour les raies de Pb I 405.78 nm et de Fe I 373.49 nm en fonction du délai entre les impulsions pour des fluences d'ablation allant de 4.1 à 19.4 J.cm<sup>-2</sup>. Le même comportement global est observé pour les deux éléments. Pour une fluence d'ablation donnée, le signal LIF augmente initialement en fonction du délai puis passe par un maximum. La valeur de ce maximum ainsi que du délai correspondant à ce maximum augmentent avec la fluence d'ablation.

La tendance observée dépend d'une part de la quantité d'atomes disponibles dans l'état fondamental quand le faisceau d'excitation atteint le plasma, et d'autre part du taux de désexcitation collisionnel des états excités. Ainsi, pour des délais courts, la température du plasma est relativement élevée, de sorte que des taux d'excitation et d'ionisation élevés existent dans le plasma, résultant en une quantité relativement faible d'atomes neutres dans leur état fondamental. De plus, le taux de désexcitation collisionnel, où les particules prennent une partie de l'énergie d'excitation, devient plus important avec l'augmentation de la température, ce qui contribue à diminuer le signal de fluorescence. Le fait d'augmenter le délai entre les impulsions permet au plasma de se refroidir lorsque la seconde impulsion vient l'exciter, ce qui conduit à une fraction plus élevée d'atomes neutres dans leur état fondamental et résulte en une augmentation du signal LIF. Pour les deux éléments considérés, le délai optimum entre les impulsions était environ 11 µs pour les fluences les plus élevées utilisées ici (18-19 J cm<sup>-2</sup>).

Afin de confirmer ce mécanisme, nous avons mesuré la température d'excitation du plasma en fonction du temps. Les résultats sont montrés à la Figure 6 pour trois fluences d'ablation entre 10 et 20 J cm<sup>-2</sup>. Une solution contenant 1000 ppm de fer a été utilisée pour ces mesures et la température a été déterminée en utilisant la méthode de Boltzmann pour un ensemble de 9 raies de Fer entre 370 et 377 nm (réf. 45).

Sur la Figure 6 nous observons que pour la fluence d'ablation la plus élevée, 19.4 J cm<sup>-</sup> <sup>2</sup>, la température d'excitation varie de 8500 K, environ 1 µs après l'impulsion d'ablation, à 4500 K après 10 µs. En première approximation, en supposant que les états excité du plomb suivent une distribution de Boltzmann, environ 30% et 70% des atomes reposent dans l'état fondamental respectivement pour ces deux températures. Concernant le fer, ces valeurs sont respectivement de 20% et 35%. Ces estimations sont en accord avec les tendances générales observées à la Figure 5 avant le maximum du S/B. Pour les fluences plus faibles (15.3 et 10.2 J cm<sup>-2</sup>), l'intensité plus faible des raies de fer n'ont pas permis de suivre l'évolution de la température pour des délais aussi élevés que pour la fluence de 19.4 J cm<sup>-2</sup>. Néanmoins, sur la Figure 6 il est clair (malgré les grandes barres d'erreur verticales) que la température augmente avec la fluence pour un délai donné. Ceci explique probablement le décalage du délai où survient le S/B maximum observé pour chaque élément sur la Figure 5: en fait la température idéale d'opération est atteinte de plus en plus tard lorsque la fluence d'ablation augmente.

Logiquement, ce mécanisme devrait conduire à une saturation du S/B pour les longs délais entre les impulsions, ce qui n'est cependant pas le cas puisque nous observons un maximum du S/B. La décroissance observée dans la Figure 5 pour des délais élevés résulte principalement de la configuration optique de notre montage expérimental. En effet, quand le plasma se refroidit, il prend de l'expansion jusqu'à ce que son extension spatiale dépasse celle du faisceau de l'OPO. Au-delà de ce point, un nombre croissant d'atomes se trouve à l'extérieur de la région de recouvrement entre le faisceau OPO et le plasma, et ainsi ces atomes ne

contribuent plus à l'émission de fluorescence. De plus, le système optique de collection que nous avons utilisé permet d'imager correctement seulement un objet de 2.5 mm de diamètre à l'entré de la fibre, ce qui implique que les portions du plasma en dehors de ce domaine ne contribuent pas au signal de fluorescence. La diminution du signal LIF pour les longs délais entre les impulsions serait donc attribuable à une augmentation de la taille du plasma.

Evidemment, les conditions d'opération optimales, pour lesquelles le signal LIF pourrait être maximisé pour la détection de chacun des éléments traces, résulte d'un compromis entre la fluence d'excitation, le délai entre les impulsions et l'arrangement optique du montage expérimental. Comme ces conditions optimales dépendent beaucoup du montage expérimental, des résultats différents sont à prévoir d'un montage expérimental à l'autre. En effet, même si des comportements similaires, concernant la variations du signal en fonction du délai entre les impulsions, de la fluence d'ablation et d'excitation, ont été rapportés dans d'autres travaux, des paramètres optimums spécifiques différents ont été obtenus. Par exemple, dans la réf. 32, le signal LIF a été maximisé pour un délai entre les impulsions d'environ 6 µs et pour une énergie d'ablation de 25 mJ (pas d'informations disponibles sur la taille de la tache focale), tandis que dans la réf. 33, le signal optimum a été obtenu pour un délai de 800 ns et pour une énergie d'ablation de 260 µJ (correspondant à une fluence de 330 J cm<sup>-2</sup>). Des comportements similaires ont aussi été observés sur des échantillons solides ou dans des aérosols, par exemple pour la détection de silicium dans l'acier (réf. 24), ou de plomb dans des aérosols de nitrate du plomb (réf. 35), ou dans des laitons (réf. 47). Les paramètres optimaux démontrent aussi une variabilité qui dépend du montage expérimental.

# 5.2.5 Performances analytiques

Dans cette section nous comparons les LD obtenues en utilisant la technique LIBS-LIF dans les conditions optimales discutées dans les sections précédentes, avec celles obtenues en utilisant la technique SP-LIBS, également dans les conditions optimales. À cette fin nous avons utilisé pour le LIBS-LIF un ensemble de solutions calibrées dont les concentrations se situent entre 0.3 et 250 ppm pour le plomb et le fer. Pour le SP-LIBS nous avons utilisé des solutions contenants 500 ppm de plomb ou de fer.

La Figure 7 monte les S/B en fonction de la concentration du plomb et du fer, obtenus en utilisant les techniques LIBS-LIF et SP-LIBS. Pour la technique LIBS-LIF, les raies de Pb I 405.78 nm et de Fe I 373.49 nm ont été utilisées (voir Figure 3), tandis que les raies de Pb I 405.78 nm et de Fe I 358.12 nm ont été utilisées dans le cas du SP-LIBS. Des spectres obtenus en utilisant le LIBS-LIF pour la concentration la plus faible (300 ppb) sont aussi présentés en médaillon dans la Figure 7. Pour les mesures SP-LIBS, le délai d'acquisition et le temps d'intégration ont été respectivement de 0.5 µs et 15 µs, et la fente d'entré du spectromètre a été fixée à 100 µm. Les LD ont alors été calculées en utilisant l'équation 2.9.

Pour les deux techniques, nous avons moyenné le S/B sur 100 tirs lasers. Les valeurs des LD obtenues en LIBS-LIF sont de 39 ppb pour la détection du plomb et 65 ppb pour le fer. Avec le SP-LIBS, nous avons obtenu 19 ppm pour le plomb et 37 ppm pour le fer. Dans les deux cas, l'amélioration en termes de performance analytique est donc d'environ 2 ou 3 ordres de grandeurs (facteurs de 490 et 570 respectivement pour le plomb et le fer).

Nous avons estimé théoriquement la quantité de matière ablatée par tir dans le but de déterminer la LD absolue, qui est définie par le produit de la LD relative et de la quantité de matière ablatée par tir. La LD absolue correspond donc à la quantité minimum de matière ablatée nécessaire pour détecter l'élément à l'état de trace d'intérêt. En supposant que toute l'énergie du laser est utilisée pour vaporiser l'eau, dissocier les molécules d'eau, et ioniser une fois l'hydrogène et l'oxygène, nous avons obtenu une masse ablatée de 140 ng par tir pour une fluence d'ablation de 19 J cm<sup>-2</sup> et une tache focale de diamètre 500 µm. Les LD absolues pour

le plomb et le fer ont ainsi été estimées respectivement à environ 65 fg et 30 fg, soit environ 2.5 x10<sup>8</sup> atomes.

Les raisons de l'amélioration significative de la LD obtenue par la technique LIBS-LIF par comparaison au SP-LIBS peuvent être attribuées principalement à 2 facteurs : 1) le plus grand nombre d'atomes émetteurs, 2) un niveau de bruit plus faible, qui est attribuable à une réduction du bruit émis par un plasma plus froid ainsi qu'à l'utilisation de plus courts délais d'acquisition qu'en LIBS, ce qui permet de réduire le bruit du détecteur. En effet, le niveau de bruit typique était d'environ 1 coup dans les mesures de LIBS-LIF (délai d'acquisition de 0.5 μs), tandis qu'il était de 80 coups pour le SP-LIBS (délai d'acquisition de 15 µs). Un autre avantage du LIBS-LIF est la meilleure linéarité caractérisant la courbe de calibration. En effet les coefficients R<sup>2</sup> de la régression linéaire étaient de 0.99 pour le plomb et le fer en LIBS-LIF, tandis qu'ils étaient 0.98 pour le plomb et 0.92 pour le fer en SP-LIBS. De plus, la gamme de concentrations sur laquelle la courbe de calibration reste linéaire est plus élevée pour le LIBS-LIF que pour le SP-LIBS. En SP-LIBS la courbe de calibration perd sa linéarité en raison de l'auto-inversion des raies qui est associée à l'absorption des raies en périphérie du plasma. Cette situation n'existe pas en LIBS-LIF. Finalement, la nature sélective du LIBS-LIF permet généralement d'éviter l'interférence entre la raie mesurée et les autres raies émises par le plasma, ce qui parfois représente une limitation dans le cas du SP-LIBS.

Précisions que des études similaires ont été effectuées par d'autres groupes de recherche. Dans le cadre du micro-LIBS (μLIBS), c'est-à-dire l'étude du LIBS appliquée à des échantillons disponibles en très petites quantités, Godwal et al. ont démontré un facteur 18 d'amélioration de la LD en utilisant le LIBS-LIF par rapport au SP-LIBS, pour des LD respectives de 75 et 4.3 ppm en moyennant sur 100 tirs laser (réf. 33). Dans le cas du fer, Nakane et al. ont estimé la LD à environ 10 ppb avec le même schéma d'excitation/fluorescence que celui que nous avons utilisé. Cependant, le nombre de tirs

d'acquisition n'est cependant pas mentionné dans leur article (réf. 32). Une conclusion générale qui pourrait être tirée de ce travail et de la littérature est que le facteur d'amélioration maximum de la LD que permet le LIBS-LIF en comparaison avec le SPLIBS, est d'environ 3 ordres de grandeurs autant pour des liquides que pour les solides

# **5.3 Conclusions**

Dans cette étude, nous nous sommes attachés à détecter des traces d'éléments métalliques dans des solutions aqueuses contenant une faible concentration d'acide en utilisant la technique LIBS combiné avec le LIF. L'influence des principaux paramètres expérimentaux sur le signal LIF a été étudiée et les conditions d'opérations permettant d'optimiser la LD ont été identifiées. Pour notre montage expérimental spécifique, le S/B maximum a été déterminé pour la fluence d'ablation la plus élevée disponible pour la 4<sup>e</sup> harmonique de notre laser Ng :YAG (correspondant à une fluence d'environ 19 J cm<sup>-2</sup> pour un spot laser de 0.5 mm), un délai entre les impulsions de 11 µs et une fluence d'excitation de guelque dizaines mJ cm<sup>-2</sup>. La valeur optimale trouvée pour le signal LIF en fonction du délai entre les impulsions a ensuite été interprété en termes de la température du plasma, des populations des niveaux et des taux de désexcitation collisionnels. Les meilleures LD obtenues sont de 39 ppb et 65 ppb, respectivement pour le plomb et le fer, pour une moyenne sur 100 tirs. Ces valeurs sont de 2 à 3 ordres de grandeurs plus faibles que celles obtenues par SP-LIBS dans les meilleures conditions, en utilisant le même montage. Le problème de la reproductibilité des mesures LIBS-LIF, qui est très important pour l'analyse des liquides, a été également abordé avec succès en utilisant la cellule d'écoulement horizontal développée dans notre laboratoire. Ainsi, une déviation standard relative de 6.7 % pour une série de 100 tirs a été obtenue pour un taux de répétition laser de 0.7 Hz.

66

Malgré la complexité plus élevée associée à l'utilisation d'une deuxième impulsion laser accordable, la technique LIBS-LIF semble être un outil prometteur pour les applications nécessitant des mesures à distance, en temps réel et des LD dans la gamme nettement subppm.

Cette étude étant une démonstration de principe, d'autres développements techniques seraient évidemment nécessaires dans le but de rencontrer les exigences d'applications analytiques spécifiques, comme, par exemple, la réduction du volume de la solution à analyser, ce qui impliquerait la réduction des dimensions de la cellule d'écoulement. Par ailleurs, diverses améliorations de notre montage expérimental pourraient être envisagées pour améliorer les performances du LIBS-LIF. Parmi celles-ci, l'utilisation d'un filtre interférentiel combiné à un tube photomultiplicateur de haute sensibilité, au lieu de la combinaison d'un spectromètre et d'une camera ICCD pourrait améliorer davantage les performances analytiques de cette technique.

# Annexe : LIBS-LIF dans des solutions d'or

Il apparaît pertinent de décrire ici brièvement les résultats que nous avons obtenus au moyen de l'approche LIBS-LIF pour la détection de traces d'or dans des solutions aqueuse contenant 10 % d'acide HCI. Les résultats de cette étude n'ont pas été inclus dans l'article LIBS-LIF (Article B) car nous voulions les compléter et les publier séparément, ce que nous n'avons pas encore fait.

Les atomes neutres d'or ont été excités par un faisceau laser OPO dont la longueur d'onde est accordée à 242.78 nm, qui correspond à une transition de l'état fondamental  ${}^{2}S_{5/2}$ (0 eV) vers l'état  ${}^{2}P_{3/2}^{0}$  (5.1 eV). Par la suite, ce dernier niveau se désexcite d'une manière radiative vers le niveau métastable  ${}^{2}D_{5/2}$  (1.13 eV) tout en émettant un signal de fluorescence à 312.28 nm (Le coefficient d'émission spontané est  $A = 1.9 \times 10^{7}$  s<sup>-1</sup>). En utilisant ce schéma nous avons tout d'abord procédé à identifier les conditions optimales qui maximisent le S/B pour le LIBS-LIF et le SP-LIBS, notamment le délai entre les deux impulsions, et les fluences d'ablation et d'excitation. Les conditions optimales obtenues sont très similaires à celles identifiées dans les cas du fer et du plomb, qui sont décrites dans l'article B. Sous ces conditions optimales, les LD obtenues en LIBS-LIF et en SP-LIBS étaient respectivement 0.8 et 28 ppm, correspondant à une amélioration d'un facteur 35. Cette amélioration est nettement moins bonne que celles obtenues pour le fer et le plomb, probablement en raison du fait que le schéma d'excitation/fluorescence de l'or est moins efficace que ceux du fer et du plomb, en termes de coefficient d'émission spontanée.

# Chapitre 6 (Article C)

# Étude de la technique RLIBS : Analyse des traces métalliques via une excitation sélective de l'aluminium dans des alliages d'aluminium

# **6.1 Introduction**

La technique « resonance LIBS » ou RLIBS est basée sur l'utilisation d'une seule impulsion laser accordable. Cette technique, qui est une combinaison de la technique d'ablation laser résonnante (RLA : « Resonance Laser Ablation »), et de la méthode spectroscopique d'émission optique (OES), a été proposée originellement par le groupe de R. G. Michel [1].

Dans la littérature, la terminologie RLA est essentiellement restreinte à la combinaison de l'ablation laser et la spectroscopie d'ionisation résonante (RIS) en utilisant un seul laser [1–20]. La technique RLA a été principalement utilisée comme une source d'ions qui sont ensuite quantifiés par spectrométrie de masse (MS). Cette technique consiste à induire dans un plasma produit par ablation laser une transition atomique du type « *n* + 1 », où *n* est le nombre de photons nécessaires pour accéder à un niveau excité à partir du niveau fondamental, et +1 correspond au photon supplémentaire pour atteindre le niveau d'ionisation. Le matériau vaporisé est quantifié par insertion directe de la matière ablatée soit dans un spectromètre de masse (RLA-MS), soit dans un spectromètre de masse à couplage inductif (RLA-ICP-MS), soit dans un spectromètre de masse à temps de vol (RLA-TOF-MS). Il a été démontré que la technique RLA améliore la limite de détection absolue (i. e. la quantité absolue d'atomes détectés) par comparaison à une ablation non-résonante. La meilleure sensibilité a été obtenue

pour des fluences beaucoup plus faibles que celles utilisées normalement en ablation laser nonrésonante, qui est de l'ordre de quelques dizaines de J cm<sup>-2</sup>. Plusieurs études ont été effectuées afin d'élucider les mécanismes à l'origine de cet effet [1-3, 6, 7, 9, 12-15]. L'interprétation la plus acceptée est celle proposée par Verdun *et al.* [6] selon laquelle une fraction de l'énergie laser est utilisée pour vaporiser la surface du matériau, tandis que la fraction de l'énergie restante interagit avec la matière ainsi vaporisée, au travers d'un processus d'ionisation résonnante.

La technique RLIBS est beaucoup plus simple et pratique que le RLA car elle est basée sur des mesures optiques au lieu de mesures de masses. Dans notre groupe, nous avons récemment démontré qu'une amélioration substantielle de la LD relative et absolue pouvait être obtenue en utilisant la technique RLIBS par rapport à une ablation non résonante quand l'élément trace est excité sélectivement [21]. Dans [21], le RLIBS a été utilisé pour l'analyse élémentaire des alliages de cuivre contenant des traces de plomb, en utilisant un schéma du type « Stokes direct-line fluorescence » (où le niveau excité par le laser est le même que le niveau d'émission) où l'impulsion laser a été utilisée pour ablater la cible et exciter sélectivement des traces de plomb dans le plasma. Le laser a été accordé sur la raie Pb I 283.31 nm et la fluorescence a été observée à 405.78 nm. Sous les conditions optimales, la LD pour le plomb obtenue a été de 8 ppm moyenné sur 500 tirs laser, cette valeur étant environ un ordre de grandeur plus faible que celle obtenu par le LIBS conventionnel dans les meilleures conditions.

Le RLIBS a aussi été réalisé par Cleveland et al. en excitant un élément ayant une concentration relativement élevée (> 0.1%) dans des alliages d'aluminium [1]. Tout comme en RELIBS, l'énergie fournie par le laser est transféré à tous les éléments dans le plasma via des collisions de particules. La cible était maintenue dans une chambre sous pression réduite d'argon où le plasma était entretenu par micro-ondes (MIP). Quand le laser OPO était accordé

sur la raie Al I 308.21, ils ont obtenu un facteur d'amélioration de 5 et 8 pour les raies Al I 394.4 nm et Al I 396.15 nm respectivement (donc l'élément majeur de l'alliage), par comparaison avec une ablation de 0.5 nm loin de la résonance en utilisant la même fluence. Ils ont aussi ablaté des alliages d'acier contenant de 0.92 % de molybdène, en accordant le laser sur la raie Mo I 313.26 nm et ils ont obtenu une amélioration d'un facteur 3 pour Mo et 1.5 pour le Ni, Nb et Fe (concentrations étaient 0.28, 0.11 et 83 % respectivement) par comparaison avec une ablation non résonante pour la même fluence.

Dans une étude plus récente, Cleveland et Michel ont appliqué le RLIBS dans l'atmosphère ambiante, sans entretenir le plasma par micro-ondes [22]. Ils ont excité et détecté plusieurs éléments ayant des concentrations relativement élevées dans des alliages d'acier. Quand la longueur d'onde du laser était accordée sur une transition du fer, une amélioration du signal a été observée pour les éléments mineurs W, Mo et Cr (avec des concentrations respectives de 5.7%, 4.61% et 2.72 %) et également pour le fer (76%). Ils ont aussi exploré la faisabilité du RLIBS pour l'analyse quantitative quand le laser était accordé sur la raie W I 255.14 nm. En observant la fluorescence de W à 522.47 nm (le niveau supérieur étant excité par collision), ils ont estimé la LD pour le W à 4 %.

Le but du travail discuté ici est d'étudier la technique RLIBS en accordant le laser sur une raie spécifique de la matrice et d'observer l'émission des raies *des éléments à l'état de trace*, i.e. des éléments avec des concentrations beaucoup plus faible que 1%. (Contrairement à la réf. 22 où l'émission des éléments mineurs ou majeurs a été étudiée.) Cette approche est donc complémentaire à notre étude précédente sur le RLIBS, où l'élément trace à détecter a été excité par le laser (réf. 21).

Dans la présente étude nous avons excité une raie d'aluminium dans des alliages d'aluminium et mesuré en même temps des traces de Mg et de Si contenues dans ces alliages.

Nous avons étudié l'influence des paramètres expérimentaux, notamment la longueur d'onde, la fluence du laser et le délai d'acquisition sur le S/B pour la raie Mg I 285.21 nm. Nous avons ensuite mené une étude des cratères pour une ablation résonante et une ablation non résonante dans le but de comprendre l'amélioration apportée par RLIBS. Nous avons enfin procédé à évaluer les performances analytiques du RLIBS sous les conditions expérimentales optimales identifiées pour les deux raies de Mg I 285.21 et de Si I 288.16 nm. Ces résultats ainsi obtenus par RLIBS sont comparés avec ceux obtenus en SP-LIBS.

Notons que, dans ce qui suit, les figures, tableaux et références mentionnés se rapportent tous à ceux de l'article C.

# 6.2 Résultats et discussion

### 6.2.1 Schéma d'excitation

La Figure 2 montre le diagramme partiel de Grotrian pour la transition atomique induite par laser de l'Al à 309.27 nm<sup>2</sup> $P_{3/2}^0 \rightarrow^2 D_{5/2}$  correspondant à la raie excitée sélectivement par l'OPO dans cette étude. Le niveau élevé du Mg (<sup>1</sup> $P_1^0$ ) est excité soit par collisions directes des atomes Mg avec les atomes d'Al excités, soit par collisions avec les électrons libres ayant subi des collisions superplastiques avec les atomes d'Al excités. Ces électrons libres pourraient être présents initialement dans la vapeur ou créés par le laser via la photoionisation ou l'ionisation collisionnelle de la vapeur. Les atomes de Mg excités se désexcitent ensuite vers le niveau fondamental (<sup>1</sup> $S_0$ ) et la raie de fluorescence correspondante a été observée. Ce schéma a été choisi en considérant 3 facteurs principaux : 1) La gamme de longueurs d'ondes disponible sur l'OPO (200 nm – 340 nm), 2) la valeur élevée du coefficient d'émission spontanée de la raie d'aluminium excitée (A= 7.4×10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup> pour la raie Al I 309.27 nm (réf. 26)), 3) la proximité des niveaux d'énergies élevés de Mg et d'Al ( $\Delta E = 0.33 \text{ eV}$ ). Ce schéma a été utilisé pour étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur le S/B de la raie Mg I 285.21 dans des alliages d'aluminium. Ces paramètres sont : la longueur d'onde du laser, le délai d'acquisition et la fluence du laser. Pour cette étude paramétrique nous avons utilisé l'échantillon AL 3003 (voir Tableau 1). Nous nous sommes ensuite attachés à évaluer les performances analytiques du RLIBS en traçant les courbes de calibration et enfin les LD obtenues à la résonance (309.27) et hors résonance (320 nm), et à comparer ces valeurs de LD avec celles obtenues par SP-LIBS dans les conditions optimums.

### 6.2.2 Sélectivité spectrale

Afin de mettre en évidence la sélectivité spectrale (i.e. l'effet du choix de la longueur d'onde sur le signal des éléments trace à détecter) de notre approche RLIBS, nous avons tracé l'intensité de la raie Mg I 285.16 nm en fonction de la longueur d'onde du laser (voir Figure 3). Celle-ci a été variée autour de la raie d'excitation Al I 309.27 mn, i.e. entre 300 nm et 320 nm. La fluence d'ablation et le délai d'acquisition étaient respectivement 1.53 J cm<sup>-2</sup> et 15 ns (le choix de ces deux valeurs sera justifié dans les paragraphes suivants). Notons que nous avons vérifié, en regardant les images optiques des cratères produits par plusieurs tirs laser, qu'il n y avait pas de déplacement du spot laser sur la gamme spectrale utilisée ici (un tel déplacement peut affecter la mesure de l'intensité de la raie). Comme la Figure 3 le montre, l'intensité maximum de raie Mg est observée lorsque la longueur d'onde du laser est accordée sur les deux raies d'aluminium 308.21 et 309.27, correspondants aux transitions respectives  ${}^2P_{1/2}^0 \rightarrow {}^2D_{3/2}$  et  ${}^2P_{3/2}^0 \rightarrow {}^2D_{5/2}$ . L'intensité décroît au fur et à mesure que la longueur d'onde du laser s'éloigne des deux raies d'aluminium pour disparaître complètement à environ 10 nm de la résonance. La Figure 3 montre aussi que les intensités de la raie Mg I 285.21 obtenues quand la longueur d'onde du laser est accordée à 308.21 et à 309.27 sont quasiment pareilles. Ceci

est probablement du aux valeurs similaires des coefficients d'émission spontanés ( $6.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  et 7.4×10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>) pour les deux transitions de l'aluminium. Dans ce qui suit, et dans le but d'illustrer l'effet de la résonance, nous avons comparé l'intensité obtenue quand la longueur d'onde du laser est accordée à 309.27 (résonance) avec celle obtenue quand la longueur d'onde est accordée à 320 (hors résonance).

### 6.2.3 Effet du délai d'acquisition

La Figure 4 montre le S/B obtenu pour la raie Mg I 285.21 nm en fonction du délai d'acquisition pour une fluence laser de 1.53 J cm<sup>-2</sup> quand la longueur d'onde du laser est à la résonance. Le temps 0 correspond au début de l'impulsion. Comme la Figure 4 le montre, le S/B atteint un maximum vers environ 15 ns. Ce comportement exprime la rivalité entre l'intensité de la raie et le bruit de fond. Pour des délais courts, l'intensité de la raie Mg I 285.21 nm est intense ainsi que le continuum et le bruit. Quand le délai augmente, le signal et le bruit décroissent tous les deux jusqu'à disparaître au delà de 50 ns, mais le signal décroît au début plus lentement que le bruit de sorte que le S/B global passe par un maximum. Cette tendance est similaire à ce qui est observé typiquement en SP-LIBS (i.e. à des fluences beaucoup plus élevées) toutefois, en SP-LIBS les échelles de temps sont plutôt de l'ordre de la microseconde. Nous avons vérifié que ce délai optimum reste constant pour la gamme de fluence de 1-2 J cm<sup>-2</sup>.

# 6.2.4 Effet de la fluence

La Figure 5 (a) montre l'intensité de la raie Mg I 285.21 nm en fonction de la fluence laser sur une échelle log-log. Nous avons ajouté une valeur de 1 sur l'intensité pour pouvoir la tracer sur une échelle logarithmique. Nous avons comparé l'intensité du signal quand la longueur d'onde du laser était à la résonance (309.27 nm) et hors résonance (320 nm). Le délai d'acquisition était 15 ns (comme discuté à la section 6.2.3). L'augmentation des signaux à la résonance et hors résonance en fonction de la fluence observée sur la Figure 5 (a) est due d'une part à l'augmentation de la quantité de matière ablatée, et d'autre part à l'augmentation de la température du plasma. En effet quand la fluence augmente, la cible et le plasma reçoivent plus d'énergie, ce qui conduit à l'augmentation de la masse ablatée et de la température. Lorsque la longueur d'onde du laser est hors résonance (320 nm), l'intensité de la raie Mg est négligeable pour des fluences en dessous de 1.78 J cm<sup>-2</sup>. Ceci est probablement du à un taux d'ablation très faible. Cependant, quand le laser est accordé à la résonance (309.27 nm), le signal de fluorescence émis par la raie de Mg peut être détecté à des fluences plus faibles (1.02 J cm<sup>-2</sup>). Cela démontre que l'absorption résonante a lieu dans la matière ablatée. Les fluences de seuil de 1.78 J cm<sup>-2</sup> et de 1.02 J cm<sup>-2</sup> obtenues respectivement hors résonance et à la résonance dépendent en fait de la concentration du Mg dans la cible car une quantité de matière ablatée plus élevée sera requise pour détecter des concentrations plus faibles de Mg. Pour des fluences laser au delà de 5 J cm<sup>2</sup> l'intensité de la raie Mg obtenue à la résonance et hors résonance tendent à se confondre. Cette tendance était prévue, en effet, car quand la fluence augmente, la température du plasma augmente également de sorte qu'il y a de moins en moins d'atomes d'aluminium dans l'état fondamental. Ainsi l'absorption sélective devient négligeable devant celle du Bremsstrahlung inverse, qui devient le mécanisme d'absorption dominant. Le médaillon de la Figure 5 (a) représente le rapport d'amélioration, défini comme le rapport entre les intensités +1 de la raie de Mg obtenues à la résonance et hors résonance en fonction de la fluence laser. Comme on peut le voir, ce rapport présente un maximum de 17 pour des fluences plus faibles que  $\sim 2 \text{ J cm}^{-2}$ , qui représente la région de fluence optimum pour le RLIBS. Notons que le rapport d'amélioration pour des fluences faibles dépend du nombre ajouté à l'intensité nette (ici +1) et serait plus élevé pour un nombre plus petit.

Puisque les courbes de calibrations discutées plus loin dans ce chapitre, sont basées sur le S/B, nous montrons sur la Figure 5 (b) le S/B de la raie Mg en fonction de la fluence. Contrairement à la Figure 5 (a), où l'intensité augmente constamment avec la fluence, le S/B atteint un maximum de 1.78 J cm<sup>-2</sup> et 2.55 J cm<sup>-2</sup> pour une ablation à la résonance et hors résonance respectivement. De plus les S/B obtenus à la résonance et hors résonance se confondent pratiquement pour des fluences laser au delà de 2.55 J cm<sup>-2</sup> tandis qu'à la Figure 5 (a) les intensités nettes ne commencent à se confondre qu'à partir d'une fluence de 5 J cm<sup>-2</sup>.

Mentionnons que la fluence de 1.78 J cm<sup>-2</sup>, où le signal de Mg commence à être détectable quand le laser est hors résonance (320 nm), correspond approximativement aux estimations de la fluence d'ablation seuil pour l'aluminium (i.e. la fluence pour laquelle l'ablation devient significative) rapportés dans la littérature. En effet, la fluence d'ablation seuil pour l'aluminium a été estimée expérimentalement pour des impulsions laser (Nd :YAG) de 5 ns à 3.64 J cm<sup>-2</sup> et 1.30 J cm<sup>-2</sup> pour des longueurs d'ondes respectivement de 266 nm et 532 nm (réf. 27). Toutes ces valeurs concordent aussi avec la valeur de 2 J cm<sup>-2</sup> rapportée dans la réf. 28 en se basant sur un modèle thermique. Toutefois ce modèle ne tient pas compte de l'influence de la longueur d'onde.

## 6.2.5 Dommages en surface

Comme la Figure 5 le montre, la fluence seuil pour la détection de la raie Mg I 285.21 nm est différente selon que le laser est à la résonance ou hors résonance. Donc il est intéressant de corréler cette observation au dommage infligé à la cible par le laser.

La Figure 6 montre une image tridimensionnelle de la morphologie de la surface, obtenue en utilisant la tomographie de cohérence optique (OCT, réf. 29), pour les fluences de 0.76, 1.27, 1.78 et 5.4 J cm<sup>-2</sup>. Ces images montrent que pour la fluence la plus faible, de 0.76 J cm<sup>-2</sup>, nous n'avons pas été capables de distinguer le dommage induit par le laser de la rugosité

normale de la surface, que le laser soit à la résonance ou pas. Pour une telle fluence, le signal du Mg était négligeable dans les deux cas, comme on peut le voir sur la Figure 5 (a). Pour une fluence de 1.27 J cm<sup>-2</sup>, un changement de la morphologie de la surface commence à être visible, mais reste très modeste et semble être essentiellement limité à la partie supérieure de la surface moyenne. Puisque la masse totale doit être conservée, nous supposons que les protubérances ont une densité de masse plus faible que celle de la cible en volume. Bien que les changements de la morphologie de la surface soient similaires à la résonance et hors résonance (bien qu'un peu plus prononcés à la résonance), le signal du Mg était observable seulement à la résonance. Pour une fluence de 1.78 J cm<sup>-2</sup>, un cratère (i.e. un creux au dessous de la surface moyenne) apparaît clairement pour une ablation résonante, contrairement aux deux cas précédents, ainsi qu'au cas de l'ablation non-résonante. Le volume du cratère sous la surface moyenne correspond approximativement à une masse de 23 ng. À cette fluence, le signal du Mg commence à être observable dans le cas de l'ablation nonrésonante. Finalement pour une fluence de 5.4 J cm<sup>-2</sup>, les cratères sont significatifs quand le laser est à la résonance et hors résonance, et leurs volumes correspondent respectivement à environ 4.60 µg et 4.25 µg. Pour une telle fluence, les signaux de Mg étaient quasiment identiques dans les deux cas.

La Figure 6 montre qu'une différence de morphologie entre une ablation résonante et non-résonante apparaît très clairement pour la fluence de 1.78 J cm<sup>-2</sup>, qui correspond à la fluence qui donne le meilleur S/B (voir Figure 5 (b)). À cette fluence, le cratère apparaît clairement à la résonance mais pas hors résonance. Dans la réf. 24, notre groupe a observé un comportement assez similaire à celui de la Figure 5 (b), i.e. des fluences seuils différentes en résonance et hors résonance, pour la détection du plomb dans des alliages de cuivre. Cependant, puisque le laser était accordé sur l'élément trace (plomb), aucune différence en termes de la morphologie de la surface n'avait été observée entre les deux cas. Dans le présent

travail, une différence significative a été observée parce que nous avons accordé le laser sur l'élément majeur et ainsi plus d'énergie est transférée au plasma. Notre résultat concorde avec celui de la réf. 22, où il a été démontré que pour une faible fluence (non spécifiée) le taux d'ablation d'une couche fine d'oxyde de chrome était plus élevé quand le laser était accordé sur la raie Cr I 320.92 nm (ablation résonante), en comparaison avec une longueur d'onde non résonante. L'amélioration de l'ablation est probablement due à une température du plasma plus élevée résultant de l'absorption résonante à la surface de la cible. Quand l'élément trace est excité, la température ne subit pas une augmentation suffisant pour affecter le taux d'ablation.

## 6.2.6 Performances analytiques

En utilisant les paramètres identifiés dans les sections précédentes, qui optimisent le S/B pour la raie de Mg I 285.21 nm, notamment la longueur d'onde résonante de l'aluminium de 309.27, le délai d'acquisition de 15 ns, et la fluence laser de 1.78 J cm<sup>-2</sup>, nous avons établi la courbe de calibration, i.e. le S/B en fonction de la concentration du Mg dans des standard d'aluminium dont la liste est donnée dans le Tableau 1. La courbe de calibration pour la raie de Mg I 285.21 nm est représentée à la Figure 7 (a). La Figure 7 (b) montre la courbe de calibration établie (à la résonance) de la raie Si I 288.12 nm, se trouvant dans la même fenêtre spectrale que Mg I 285.21 nm, en utilisant les mêmes paramètres que pour le Mg. Pour la raie Mg I 285.21 nm nous avons aussi tracé les courbes de calibration dans le cas ou le laser est hors résonance (320 nm) afin de les comparer avec celles obtenues à la résonance.

Notons que la courbe de calibration du Mg est linéaire, ce qui indique l'absence d'autoabsorption. De plus, sur la Figure 7 (b), les concentrations de Si (à la résonance) se regroupent en deux série (une première série entre 0.17-0.26 % et une deuxième à 9.17 %), forçant ainsi la linéarité de la courbe de calibration. Dans le cas ou le laser est hors résonance, nous avons seulement été capables de détecter la concentration la plus élevée de Si (9.17 %). À partir de ces courbes de calibration, nous avons estimé la LD du Mg à 0.75 ppm et 39 ppm, respectivement quand le laser est à la résonance et hors résonance. Concernant le Si, la LD était 85 ppm et 5000 ppm respectivement à la résonance et hors résonance. Ces valeurs ont été obtenues en moyennant sur 1000 tirs laser. Les LD ont été déterminées en utilisant l'équation 2.9.

Le Tableau 2 montre les LD (résultant de 1000 tirs laser) pour les raies de Mg I 285.21 nm et de Si I 288.16 nm obtenues en utilisant le RLIBS, le RELIBS (réf. 20) ainsi que le SP-LIBS pour deux fluences. Ce tableau montre que le RLIBS, pour une fluence relativement faible de 1.78 J cm<sup>-2</sup>, donne des LD, pour le Mg et le Si, similaires à celles obtenues par le SP-LIBS (réf. 31) pour une fluences beaucoup plus élevées de 64 J cm<sup>-2</sup>. En comparaison au SP-LIBS, pour une fluence de 1.78 J cm<sup>-2</sup>, et au RELIBS (réf. 24) dans les conditions optimales, les LD obtenues par RLIBS sont un ordre de grandeur plus faible.

# 6.3 Conclusion

Dans cette étude, la technique RLIBS a été appliquée à la détection de traces de magnésium et de silicium dans des alliages d'aluminium par une excitation sélective de la raie Al I 309.27 nm. Les atomes d'aluminium, ainsi excités sélectivement par le laser, transmettent leur énergie d'excitation à toutes les espèces au sein du plasma par collisions superplastiques. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des principaux paramètres expérimentaux, notamment la longueur d'onde du laser, le délai d'acquisition et la fluence du laser, afin d'optimiser le S/B et évaluer les performances analytiques de cette technique. L'optimisation du S/B a été obtenue pour un délai d'acquisition de 15 ns et une fluence laser de 1.78 J cm<sup>-2</sup>, pour un temps d'acquisition fixe de 100 ns. De plus, le S/B a présenté un maximum lorsque la longueur d'onde du laser était accordée sur transition spécifique de l'aluminium (309.27 nm).

En plus de la longueur d'onde, la fluence semble être un paramètre critique pour observer l'effet de résonance. En effet l'absorption résonante était maximum quand la fluence laser était proche du seuil d'ablation hors résonance. Quand la fluence devient élevée, l'effet de résonance disparaît étant donné que de la température du plasma devient plus élevée, ce qui diminue la population des atomes d'aluminiums se trouvant dans l'état fondamental.

Les mesures de cratères par OCT révèlent une différence significative de la morphologie de la surface entre une ablation résonante et non résonante près du seuil d'ablation hors résonance (1.78 J cm<sup>-2</sup>). En effet, un cratère apparaît clairement au dessous de la surface moyenne pour une ablation résonante. Cette fluence correspond aussi au S/B maximum obtenue à la résonance. Pour des fluences plus élevées des cratères similaires ont été obtenus à la résonance et hors résonance.

Sous les conditions optimums identifiées, les LD obtenues à la résonance pour les raies de Mg I 285.21 nm et de Si I 288.16 nm (0.75 et 85 ppm) étaient dans le même ordre de grandeur que celles obtenues en utilisant le SP-LIBS dans ses conditions optimales, i.e. pour des fluences beaucoup plus élevées, et étaient un ordre de grandeur plus faibles que celles obtenues soit par SP-LIBS à faible fluence (1.78 J cm<sup>-2</sup>), soit par RELIBS (sous la conditions que la fluence d'ablation est plus élevée que celle d'excitation). L'effet de résonance dans le RLIBS semble donc être très efficace, considérant qu'une quantité de matière beaucoup plus faible est requise qu'en SP-LIBS pour obtenir une LD comparable.

Finalement, cette étude montre que le RLIBS est une technique très attrayante pour réaliser des analyses multi-élémentaires sur des cibles où le dommage doit être minimisé, tels que les cibles très petites et les objets précieux. De plus le RLIBS pourrait être réalisé en utilisant un système d'analyse compact et robuste puisqu'il ne requiert qu'un seul laser.

# Références

- [1] D. Cleveland, P. Stchur, X. Hou, K. X. Yang, J. Zhou, R. G. Michel, Appl. Spectrosc., 2005, **59**, 1427.
- [2] S.T. Dai, J. Jin, W. Lu, R. T. An, L.L. Tai, D. Y. Chen, Appl. Phys. A, 1999, **69**, 167.
- [3] C. G. Gill, M. Allen, J. E. Anderson, T. N. Taylor, P. B. Kelly, N. S. Nogar, Appl. Opt., 1996, 35, 2069.
- [4] K. Watanabe, T. Iguchi, J. Nuc. Sc. and Tech., 2002, 39, 4, 312.
- [5] D. Cleveland, P. Stchur, R. G. Michel, J. Anal. At. Spectrom., 2007, 22, 745.
- [6] F. R. Verdun, G. Krier, J-F.Muller, Anal. Chem., 1987, **59**, 1383.
- [7] R. G. Michel, Proceedings of the 6th Symposium on Laser Spectroscopy, KAERI (South Korea), 1998, 6, 33.
- [8] G. I. Pangilinan, T. P. Russell, J. Chem. Phys., 1999, **2**, 111.
- [9] I. S. Borthwick, K. W. D.Ledingham, R. P. Singhal, Spectrochim. Acta, Part B, 1992, 41, 1259.
- [10] K. W. D. Leddingham, I. S. Borthwick, R. P. Singhal, Surf. Interface Anal., 1992, 18, 576.
  [11] C. G. Gill, A. W. Garrett, P. H. Hemberger, N. S. Nogar, Spectrochim. Acta, Part B, 1996, 51, 851.
- [12] C. G. Gill, A. W. Garrett, P. H. Hemberger, N. S. Nogar, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1996, 7, 664.
- [13] G. C. Eiden, J. E. Anderson, N. S. Nogar, Microchem. J., 1994, **50**, 289.
- [14] L. K. Wang, W. D. Ledingham, C. J. McLean, Appl. Phys. B, 1992, 54, 71.
- [15] F. Aubriet, L. Vernex-Losset, B. Maunit, G. Krier, J-F. Muller, Int. J. Mass Spectrom., 2002, **219**, 717.
- [16] T. M. Allen, P. B. Kelly, J. E. Anderson, T. N. Taylor, N. S. Nogar, Appl. Phys. A, 1995, 61, 221.
- [17] M. Jing, J. Xuehan, C. Zhifeng, Optica Applicata, 2008, **38**, 405.
- [18] K. Watanebe, K. Hattori, J. Kawarabayashi, T. Iguchi, Spectrochim. Acta Part B, 2003, 58, 1163.
- [19] K. Watanabe, T. Iguchi, Appl. Phys. A, 1999, **69**, S845.
- [20] J. C. J. McLean, H. Marsh, Rapid Communication, Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Proc., 1990, 96, R1.

- [21] C. Goueguel, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker, M. Sabsabi, J. Anal. At. Spectrom, 2011, 26, 2452
- [22] D. Cleveland, R. G. Michel, Microchem. J., 2010, 95, 120

# Chapitre 7

# **Conclusion générale**

La spectroscopie sur plasmas produit par laser LIBS tend à s'imposer comme la technique standard pour l'analyse multi-élémentaire *in situ* et en temps réel en raison des nombreux avantages du LIBS par comparaison avec les techniques conventionnelles. En effet cette technique peut être utilisée pour analyser tout type de matériau, qu'il soit liquide, gazeux ou solide, conducteur ou isolant, sans nécessiter de préparation préalable de l'échantillon. De plus, dans le cas de l'analyse des solides, l'ablation laser permet un endommagement minimal de la surface, puisque seulement quelques nanogrammes de matière vaporisée sont nécessaires pour l'analyse, et offre aussi la possibilité d'une analyse résolue spatialement si l'échantillon est hétérogène. La technique LIBS a fait l'objet de nombreux travaux de recherche et a même conduit à la commercialisation d'instruments. Cependant les performances des ces instruments sont relativement limitées et laissent beaucoup de place à l'amélioration. Par ailleurs, il existe de larges domaines d'applications, en dehors de l'analyse des échantillons solides conventionnels, pour lesquelles des approches spécifiques restent à définir, comme par exemple les surfaces liquides, les métaux à haute température, les milieux subaquatiques, les échantillons microscopiques, etc..

Découlant de ce constat, la présente thèse de doctorat a visé initialement à améliorer les performances analytiques de la technique LIBS pour le problème spécifique des surfaces liquides. Deux approches de base avaient été prévues, qui avaient été précédemment étudiées pour les solides dans notre groupe et ailleurs, soient le DP-LIBS et LIBS-LIF. Les difficultés spécifiques aux surfaces liquides, notamment les éclaboussures, les bulles et les vagues à la surface du liquide produites d'un tir à l'autre, ont été abordées par la conception d'une cellule

d'écoulement horizontal. Vu sa nouveauté et son intérêt potentiel, nous nous sommes aussi intéressés au RLIBS par excitation d'un élément majeur, appliqué à un alliage d'aluminium solide.

Toutes ces approches nous ont permis d'améliorer les performances analytiques de la technique LIBS tout en préservant ses caractéristiques les plus attrayantes, notamment l'analyse en temps réel et in situ. Par exemple, le LIBS-LIF permet une amélioration de la LD de 2-3 ordres de grandeurs lorsqu'il existe un schéma d'excitation-fluorescence efficace pour l'élément à détecter. Les inconvénients de cette approche sont (i) qu'un seul élément à la fois peut être détecté, (ii) elle requiert l'utilisation de lasers accordables, et (iii) la détection des éléments non-métalliques posent des problèmes particuliers puisque les longueurs d'onde correspondant à la plupart de leurs transitions à un photon se trouvent dans la région VUV, qui est difficilement accessible par les systèmes lasers accordables actuels. Néanmoins, malgré la complexité plus élevée associée à l'utilisation d'une deuxième impulsion produite par le laser accordable, la technique LIBS-LIF semble être un outil prometteur d'analyse élémentaire, présentant tous les avantages du LIBS, et permettant d'accéder à des LD dans la gamme nettement sub-ppm. D'autre part, l'approche DP-LIBS, combinant une première impulsion laser dans l'ultraviolet à 266 nm et une seconde impulsion dans l'infrarouge à 1064 nm, nous a permis d'améliorer la LD d'un ordre de grandeur pour la détection des traces d'or, de fer et de plomb dans une solution aqueuse. Cette approche n'offre pas une amélioration aussi substantielle que la technique LIBS-LIF, mais elle permet une analyse multi-élémentaire et ne requiert pas l'utilisation d'un laser accordable, ce qui est pour l'instant un avantage important étant donné que ces lasers (en particulier les OPO) n'ont pas encore atteint le degré de robustesse nécessaire pour être utilisés en dehors du laboratoire, sans mentionner leur complexité et leur coût élevé.

84

En ce qui concerne l'approche RLIBS, contrairement aux deux approches discutées précédemment (DP-LIBS et LIBS-LIF), cette technique ne requiert qu'un seul laser, celui-ci devant être accordable. Dans l'approche que nous avons étudiée, soit l'excitation d'un élément majeur présent dans l'échantillon (aluminium dans un alliage d'aluminium), nous avons pu obtenir des LD comparables à celles du LIBS conventionnel dans les meilleures conditions, mais en utilisant des fluences de l'ordre du J cm<sup>-2</sup>, i.e. des dizaines de fois plus faibles. De plus cette technique permet une analyse multi-élémentaire. Notre étude montre que le RLIBS est une technique très attrayante pour réaliser des analyses multi-élémentaires sur des cibles où le dommage doit être minimisé, tels que les cibles très petites et les objets précieux. De plus, avec l'évolution continuelle des lasers accordables, le RLIBS pourrait, dans un avenir prochain, être réalisé en utilisant un système d'analyse compact et robuste puisqu'il ne requiert qu'un seul laser.

Comme suite immédiate à ce travail, on pourrait envisager l'application de la technique RLIBS pour l'analyse des surfaces liquides. Le RLIBS pourrait être utile pour analyser de très petites quantités de liquides, comme dans les circuits microfluidiques utilisés pour les analyses biochimiques. En principe, une voie possible serait la détection des éléments trace par l'excitation sélective du lien moléculaire OH à 303.5 nm (énergie de dissociation égale 4.8 eV), les molécules OH étant relativement stables et donc présentes dans la vapeur d'eau produite par le laser. Les collisions super-élastiques des électrons avec le OH excité iront ensuite exciter tous les éléments de la vapeur ou du plasma, y compris les traces. Concernant l'utilisation du RLIBS par excitation sélective directe d'un élément trace dans les liquides, il convient ici de mentionner que, avant d'étudier le RLIBS par excitation sélective de l'aluminium dans un alliage d'aluminium solide (chapitre 6), nous avons essayé d'appliquer la technique RLIBS dans des liquides pour détecter des traces métalliques. (Cette technique ayant été étudiée dans notre groupe pour des alliages de cuivre.) Cependant nos efforts n'ont pas été concluants. Les

raisons de ce résultat négatif restent à élucider. Cependant, nous supposons que si la surface aqueuse nécessite une fluence plus élevée que pour un solide métallique pour permettre une analyse RLIBS (ce qui est à vérifier), il se pourrait que la 2<sup>e</sup> moitié de l'impulsion, qui vient exciter sélectivement l'élément trace, soit trop intense pour que les conditions pour une excitation sélective ne soient pas vérifiées, tout comme dans la région de haute fluence de la Figure 5 de l'article C.

En somme, les différentes approches étudiées dans cette thèse, pour améliorer la sensibilité de la technique LIBS, ont permis de mettre en évidence les avantages et inconvénients de chaque choix en termes de performance analytique. En effet, l'approche DP-LIBS (UV+IR) permet d'améliorer la LD d'au moins 1 ordre de grandeur. Cette approche permet une analyse multi-élémentaire sans nuire au caractère d'analyse sans préparation d'échantillons qui caractérise le LIBS conventionnel. Il y a beaucoup d'applications dans le domaine industriel, biomédical, et environnemental, ou il y a un grand besoin pour la détection en temps réel des métaux lourds à l'état de traces, soit quelques dizaines de ppb. Par exemple, dans le raffinage des métaux, il est très important d'analyser les rejets de l'usine en temps réel afin de les traiter avant qu'ils soient déversés dans les cours d'eau ou les parcs à résidus. En métallurgie de l'or et du cuivre, le minerai est souvent associé avec l'arsenic et le cadmium dont les concentrations dans les rejets doivent être évaluées pour les traiter adéquatement.

Dans le domaine biomédical, le RLIBS est un candidat idéal pour la détection des métaux sans endommager la surface ou avec très peu d'endommagement. En effet dans cette approche on peut travailler avec des impulsions laser de faibles énergies qui ablatent très peu de matière mais avec une meilleure efficacité d'atomisation et d'excitation que le LIBS conventionnel.

# **ARTICLE** A

# "Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy"

K. Rifai, F. Vidal et M. Chaker

INRS-Énergie, Matériaux et télécommunications, 1650 boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2 Canada

S. Laville et M. Sabsabi

Institut des Matériaux Industriels (IMI), Conseil de Recherches du Canada, Boucherville, Québec, J4B 6Y4 Canada

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27, 276-283

Cite this: J. Anal. At. Spectrom., 2012, 27, 276

www.rsc.org/jaas

# Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy

Kheireddine Rifai,<sup>a</sup> Stéphane Laville,<sup>b</sup> François Vidal,<sup>\*a</sup> Mohamad Sabsabi<sup>b</sup> and Mohamed Chaker<sup>a</sup>

Received 13th June 2011, Accepted 16th November 2011 DOI: 10.1039/c1ja10178a

Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS) was performed for quantitative analysis of three metallic trace elements: Fe, Pb and Au in aqueous solutions. The plasma was generated using a UV (266 nm) frequency-quadrupled Q-switched Nd:YAG laser (7 ns) and then reheated by a 1064 nm Q-switched Nd:YAG laser (7 ns) in a quasi-collinear geometrical configuration. In order to improve the reproducibility of LIBS measurements, a circulation cell was used, providing a reproducibility of about 4% with a laser repetition rate of 0.3 Hz. The influence of the inter-pulse delay and the fluence of the second laser pulse on the signal-to-noise ratio (SNR) for the analytical lines was investigated and optimized. Analytical figures of merit of DP-LIBS and conventional single-pulse LIBS (SP-LIBS) were evaluated by establishing the calibration curves for the Fe I 358.12 nm, Pb I 405.78 nm and Au I 267.60 nm lines. The signal was greatly enhanced in DP-LIBS while the noise level did not vary as much. An improvement of the relative limit of detection of about 10 was achieved using DP-LIBS when compared to UV SP-LIBS in all cases. Measurement of the electron density as a function of time indicates that the plasma plume lifetime is longer in DP-LIBS. Similar trends in the excitation temperature were not observed for reasons that we attribute to larger uncertainties related to the Boltzmann plot method.

### A. Introduction

During the last decade, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been intensively applied to the analysis of solids, liquids and gases.<sup>1</sup> However, for some applications, LIBS still suffers from relatively high limits of detection (LoD)1-3 compared to other more well-established techniques such as inductively coupled plasma combined with optical emission spectroscopy (ICP-OES)<sup>2</sup> or mass spectroscopy (ICP-MS).<sup>3</sup> In order to improve the LIBS sensitivity, many schemes combining two successive, or sometimes simultaneous, laser pulses have been investigated. In those two-pulse schemes the first pulse initiates the plasma by ablating the sample while the second one either reheats or selectively excites the vapor plume, and can also induce further ablation at sufficiently high fluences. Although more complex to operate than single-pulse LIBS (SP-LIBS), the two-pulse schemes have been shown, in some cases, to enable lower LoD while maintaining the main advantages of SP-LIBS such as fastness, easy sample preparation and capability of remote and real-time in situ analyses.

Among the two-pulse schemes, the LIBS-LIF (LIBS combined with laser-induced fluorescence)<sup>4-6</sup> and RELIBS (resonance-

enhanced LIBS)<sup>7,8</sup> schemes involve selective excitation of the plasma plume created by the first laser pulse. In those schemes, the wavelength of the second pulse is tuned to excite a specific atomic transition of one of the elements in the plume. LIBS-LIF is very sensitive and can sometimes yield an improvement of the LoD up to several orders of magnitude with respect to SP-LIBS.<sup>5,6</sup> On the other hand, RELIBS has been shown to be appropriate mostly when very small amount of material is available for analysis.<sup>7,8</sup> However both schemes are relatively complex to operate as they require a tunable laser, which can be a drawback in some applications.

In contrast to LIBS-LIF and RELIBS, in the so-called dual or double-pulse LIBS (DP-LIBS) scheme, there is no fine tuning of the laser wavelength. Although not as sensitive as LIBS-LIF and RELIBS at low ablation fluence, DP-LIBS provides the advantages of a simpler and more robust apparatus and (as for RELIBS) the possibility of measuring simultaneously several emission lines. DP-LIBS has been extensively investigated for different materials (including metallic samples, rocks and soils) and in several configurations (including different laser beams relative orientations, different pulse durations, wavelengths and pulse energies). A detailed review of DP-LIBS until 2006 can be found in ref. 9 while more recent articles directly relevant to this work include ref. 10-15. In most works, the authors observed a noticeable enhancement of the analytical signals when using DP-LIBS. However, due to the variety of sample nature and experimental configurations considered, it is difficult to draw

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2. E-mail: vidal@emt. inrs.ca

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup>National Research Council of Canada, Industrial Materials Institute, 75 de Mortagne Blvd., Boucherville, Québec, Canada J4B 6 Y4

general conclusions regarding the optimal conditions to be achieved for minimizing the LoD.

DP-LIBS was mainly applied to the analysis of solid samples in ambient air.<sup>10–13,16–22</sup> Few works also deal with DP-LIBS applied to the analysis of solid samples submerged in liquids<sup>23–25</sup> and for the analysis of bulk liquids.<sup>14,26</sup> In the two latter cases, a gas cavity is formed inside the liquid using a first pulse, and the analysis itself is then performed by inducing a plasma inside the bubble by means of a second pulse, usually initiated some tens of microseconds later. Improvement of the LoD up to one order of magnitude was demonstrated by using this approach for some analytes, when compared to SP-LIBS.

A more convenient way to perform LIBS analysis in liquids consists in sampling the liquid surface in the same fashion as for solids in air instead of the bulk.<sup>15,27-34</sup> In any cases, LIBS analysis of liquids involves particular challenges compared to solids in air due to the generation of waves and bubbles, splashing of large droplets, and suspension of fine aerosols in the laser beam path that limits severely the laser repetition rate to achieve good reproducibility. This problem has been overcome by using a vertical<sup>15,27-34</sup> or horizontal laminar jet,<sup>6</sup> a mist using a nebulizer<sup>29</sup> or other alternatives.<sup>34</sup>

Due to these experimental difficulties the number of investigations on DP-LIBS applied to liquid surfaces is quite limited. In ref. 27, Nakamura et al. investigated the detection of colloidal and particulate iron in water using two successive 532 nm laser pulses. They reported improvement of the LoDs of about 40 when compared to SP-LIBS. In ref. 28 and 29, the detection of Mg was performed in aqueous solutions using two Nd:YAG laser pulses at 532 nm. In ref. 28, they reported improvement of the LoD of Mg in water by a factor of 3 compared to SP-LIBS. In ref. 29, they studied the influence of the thickness of the jet on the analytical figures of merit. The same group also performed the analysis of Cr<sup>15</sup> in aqueous solutions using the same setup. The LoD of Cr was improved by a factor of 11, when using DP-LIBS instead of SP-LIBS. In ref. 30, Kuwako et al. investigated the detection of ultra-traces of Na in water using DP-LIBS using two successive 3.5 ns pulses at 1064 nm. However the corresponding LoD achieved using SP-LIBS was not mentioned in this study. In ref. 31, Pu and Cheung compared SP-LIBS and DP-LIBS for the detection of Pb in aqueous solutions, using an ArF (193 nm, 5 ns) laser and a Nd:YAG (1064 nm, 6 ns) laser for reheating the plasma. They reported an improvement of the LoD by a factor of about 15 in DP-LIBS. Finally, DP-LIBS was also used in ref. 32 and 33 to detect various elements in engine oils using two Nd: YAG lasers (1064 nm, 7 ns).

Lasers in the ultraviolet (UV) are particularly well suited for the analysis of aqueous solutions because of the higher absorption coefficient of water in the UV range (multiphoton absorption in the UV). On the other hand, excitation of the plume is more efficient at higher wavelength since the plasma heating rate goes as the square of the wavelength (inverse Bremsstrahlung absorption in the infrared). In order to increase the sensitivity of LIBS, it is therefore reasonable to use the most suitable laser wavelengths for sampling and reheating, *i.e.* UV and infrared (IR), respectively, as done by Pu and Cheung.<sup>31</sup>

In this work the DP-LIBS technique using a combination of a UV laser pulse (266 nm) followed by an IR laser pulse (1064 nm) was applied for measuring Fe, Pb and Au traces in water-based solutions. Pb is harmful for human health even at low concentration in drinking water, while Au is a precious metal whose concentration needs to be monitored in the water-based solutions used for its extraction from the ore. Fe was investigated to provide complementary data for comparison with Au and Pb. In addition, Fe is one of the best elements for measuring the plasma temperature using Boltzmann plots due to its numerous strong emission lines. (Note that Au as trace element has not been investigated yet by LIBS analysis in liquids or in solids to the best of our knowledge.)

A UV (266 nm) pulse was used to generate the plasma at the surface of the liquid and an IR (1064 nm) pulse launched a few microseconds after the first pulse to reheat the plume produced by the first laser. The IR pulse is absorbed by the free electrons through inverse Bremsstrahlung and the energetic electrons then excite the atoms in the plasma through collisions. The spontaneous de-excitation of the analyte elements generates the radiation that is used in LIBS. We then compared the LoD obtained by DP-LIBS with that of SP-LIBS using only the UV pulse. In order to increase the repetition rate while maintaining high reproducibility, we used a flow-cell coupled to an air circulation system. (More details can be found elsewhere.<sup>6</sup>) In this work, we demonstrate improvements of the LoD of all 3 elements by a factor of about 10.

This paper is organized as follows. In the next section we describe the setup used for our experiments. In Section C we present the calibration curves obtained with DP-LIBS and SP-LIBS for the three metallic elements investigated. In order to provide physical insights into the enhancement mechanisms of DP-LIBS, we also show in Section C time-resolved measurements of the electron density and excitation temperature of the plasma for DP-LIBS and SP-LIBS. Section D concludes the paper.

### **B.** Experimental setup

The experimental setup is schematically shown in Fig. 1. The plasma generation was carried out using a 266 nm, frequencyquadrupled Q-switched Nd:YAG laser (Continuum, Surelite II). The laser pulse width was 7 ns at full width at half maximum (FWHM). Such a laser is particularly well suited for ablation of



Fig. 1 Schematic of the experimental setup.

aqueous media because of the higher absorption coefficient of water in the UV range. The beam was focused onto the liquid surface using a plano-convex lens (25.4 mm diameter, 20.6 cm focal length) at quasi-normal incidence ( $\theta \approx 10^{\circ}$ ). The laser spot at the position of the liquid surface was found to be nearly circular and its diameter was estimated to about 500 µm. (These measurements were performed by positioning a pure aluminium sample at the focal plane.) The maximum output energy after harmonics conversion was about 32 mJ. The corresponding fluence ( $F_1$ ) was about 42 J cm<sup>-2</sup> and was calculated using the relation  $F = 4E/\pi D^2$  (where E is the energy and D is the spot diameter), assuming, as a first approximation, a top-hat spatial beam profile. All the measurements were carried out in air at atmospheric pressure.

After a certain delay, a second laser beam provided by a 1064 nm, Q-switched Nd:YAG laser (Continuum, Surelite I) was focused into the plasma plume by a plano-convex lens (25.4 mm diameter, 52 cm focal length). Its pulse width (FWHM) was 7 ns. The inner round part of a dichroic mirror was used to deflect the 1064 nm beam perpendicularly to the normal to the liquid surface. The laser spot focused on the liquid surface was roughly circular, with a diameter of about 820 µm, enabling an efficient coupling between the laser beam and the plasma plume. In this work, three energies, 140, 200 and 250 mJ, were used and the corresponding fluences ( $F_2$ ) were 22, 31 and 39 J cm<sup>-2</sup>, respectively. The synchronization of the two laser pulses was achieved using an 8-channel programmable delay generator (model 565, Berkeley Nucleonics Corporation).

The light emitted by the plasma was collected through the outer part of the dichroic mirror. It was then focused by a plano-convex lens (50.8 mm diameter, 10.6 cm focal length) into the entrance of an optical fiber bundle of 1 mm total core diameter. (The bundle was an assembly of twenty five 100-µm diameter fibers.) The vertically aligned output of the optical fiber bundle was positioned near the entrance slit of a Czerny-Turner spectrometer (VM 504, Acton Research). Its focal length was 0.39 m while its effective aperture was f/5.4. The spectrometer was equipped with a 1200 lines mm<sup>-1</sup> grating (blazed at 150 nm) that leads to a linear dispersion of about 2.1 nm mm<sup>-1</sup>, and was coupled to an ICCD detector (Andor Istar, DH720-25-H) containing 1024 × 256 pixels of dimensions 26 µm<sup>2</sup>. The diameter of the intensifier was 25 mm. The corresponding width of the acquisition spectral window was about 52 nm while the resolution was about 0.3 nm. (The resolution was limited by the 100 µm fiber core diameter since the spectrometer entrance slit width was somewhat larger than the monofiber core diameter.) The gate delay was set to t = $\Delta t_{\rm IP}$  + 1.5 µs, where  $\Delta t_{\rm IP}$  is the interpulse delay (*i.e.* delay between both laser pulses) while the gate width was  $\Delta t = 8 \,\mu s$ . This value was found to optimize the signal-to-noise ratio (SNR). By noise we mean in this paper only the size of the random fluctuations over the background signal. Thus the noise does not include the complete background signal. Note that the delay time t = 0 was defined as the beginning of the 1st laser pulse.

To avoid issues arising from laser–aerosol interactions and insure a flat, fresh and reproducible liquid surface for each laser shot, a sample flow-cell was used. A continuous laminar flow was achieved through the cell by means of a peristaltic pump and a tubing system. This approach was shown to provide a good shot-to-shot reproducibility of the measurements. (We refer the reader to ref. 6 for more details.) A total liquid volume of about 125 mL was used while the flow rate through the cell was set to about 130 mL min<sup>-1</sup>. In these conditions, reproducibility higher than 4% was achieved using a 0.3 Hz laser repetition rate.

In these experiments, 100 acquisition laser shots were performed to take into account shot-to-shot fluctuations. A single measurement was defined as a series of 25 laser shots. Therefore, for each sample, 4 measurements were performed and each error bar represents the associated standard deviation.

This setup was used to detect small amounts of Fe, Pb and Au in weak acid aqueous solutions (4% HNO<sub>3</sub> for Pb and Fe, 10% HCl for Au) in the concentration range from 30 to 500 ppm. These solutions were home-prepared by successive dilutions of 1000 ppm atomic absorption certified standards (SCP Science, Canada). In this paper, the analytical lines of interest were Fe I 358.12 nm, Pb I 405.78 nm and Au I 267.60 nm lines. Results obtained with DP-LIBS were systematically compared with SP-LIBS using a UV pulse at 42 J cm<sup>-2</sup>. These lines have been selected due to their high intensity in the range of wavelengths accessible to our spectrometer (200–900 nm).

### C. Results

### C.1. Influence of the interpulse delay and fluence

After its creation by the UV pulse, the plasma expands and cools down, and the electron density decreases due to recombination. The evolution of the plasma properties leads to strong variations in the absorption of the IR pulse and subsequent plasma emission as a function of the interpulse delay. Changing the fluence of the IR laser will mainly affect the electron temperature and thus the emission properties of the plasma (line, background and noise).

Fig. 2 shows the SNR for the Fe I 358.12 nm line as a function of the interpulse delay obtained by using DP-LIBS.



**Fig. 2** Signal-to-noise ratio for the Fe I 358.12 nm line as a function of the interpulse delay using DP-LIBS. The fluence of the  $1^{st}$  pulse was 42 J cm<sup>-2</sup>. Results are shown for fluences of the  $2^{nd}$  pulse equal to 22, 31 and 39 J cm<sup>-2</sup>. A solution containing 500 ppm of Fe was used. Full lines have been drawn to guide the eye.

One can see in Fig. 2 that, for the fluences shown here, the SNR reaches a maximum for an interpulse delay in the 2–4  $\mu$ s range. We observed similar behaviors and values of the SNR for the lines selected for the two other elements discussed in this paper, namely the Pb I 405.78 nm and Au I 267.60 nm lines. This is likely due to the comparable energies of the upper level, that are 4.32, 4.37 and 4.63 eV for the Fe, Pb and Au lines, respectively.

Fig. 2 also indicates that for a given interpulse delay, the SNR obtained for a fluence of the second (IR) laser pulse of 31 J cm<sup>-2</sup> is higher than that obtained with 22 and 39 J cm<sup>-2</sup>. Actually the signal itself increased with the fluence but the noise increased faster than the signal. This explains the fact that the SNR shows an optimum at an intermediate fluence of 31 J cm<sup>-2</sup>.

Similar values for interpulse delays optimizing the SNR can be found in the literature. In ref. 27, the SNR of the Fe I 259.96 nm line exhibits a similar behavior and was optimum for an interpulse delay in the  $1-2 \mu s$  range. In ref. 28 and 29, by plotting the intensity of neutral and ionic Mg lines, the optimum interpulse delay was found to be achieved for a value of about 2-3 µs, using a thin or a thick jet. In ref. 28, the same group obtained a similar value  $(2-3 \ \mu s)$  using three Cr lines with the same experimental setup. In ref. 30, the optimum interpulse delay was shown to be about 8 µs using the intensity of the Na I 589.00 nm line. Finally in ref. 31, a delay of 1-2 µs was found to maximize the coupling between the ablated matter and the 1064 nm laser pulse. Regarding DP-LIBS on solids, the enhancement was found to be optimum for interpulse delays ranging from hundreds of picoseconds using femtosecond pulses<sup>12</sup> up to some microseconds for nanosecond pulses (see for instance ref. 10,11, and 17-20) in air at atmospheric pressure.

In Fig. 3 we compare the signal resulting from using DP-LIBS in the optimal conditions with that of SP-LIBS in the 350–



Fig. 3 Spectra obtained using DP-LIBS and SP-LIBS in a solution containing 200 ppm of Fe. The fluence of the 1<sup>st</sup> pulse was 42 J cm<sup>-2</sup>. For DP-LIBS, the interpulse delay was 2  $\mu$ s and the fluence of the 2<sup>nd</sup> pulse was 31 J cm<sup>-2</sup>. The gate delay and width were 3.5  $\mu$ s and 8  $\mu$ s in DP-LIBS, while they were 0.5  $\mu$ s and 5  $\mu$ s in SP-LIBS, respectively. Note that the spectrum for SP-LIBS was magnified by a factor of 3.5 to ease the visualization.

400 nm spectral window. Each spectrum was obtained by averaging over 25 laser shots using a solution containing 200 ppm of Fe. Fig. 3 clearly demonstrates that DP-LIBS strongly enhances the spectral lines (that are mainly Fe lines in this window) emission, on top of the continuum emission (which is due to electron Bremsstrahlung emission and electron-ion recombination). For example, the strong Fe I 358.12 nm line that will be used later to establish a calibration curve is increased by a factor of about 30. An increased signal was naturally expected in DP-LIBS since the target is excited by an additional pulse whose fluence ( $F_2 = 31 \text{ J cm}^{-2}$ ) is comparable to that of the first pulse ( $F_1$ = 42 J cm<sup>-2</sup>). However, Fig. 3 clearly shows that the signal is increased by a much greater factor than the ratio  $(F_1 + F_2)/F_1 =$ 1.7. The noise level cannot be reliably estimated from Fig. 3 due to the high density of Fe lines in that spectral window, so the noise level was measured using blank solutions. For the acquisition delays and gate widths used in this work, the measured noise level is reported in Table 1. One observes that the noise level is fairly the same in all cases with the exception of the small value (2.5 counts) measured for Au in SP-LIBS.

### C.2. Analytical figures of merit

Fig. 4 shows the SNR for the (a) Fe I 358.12 nm, (b) Pb I 405.78 nm and (c) Au I 267.60 nm lines as a function of the concentration of Fe, Pb and Au, respectively. Results obtained using DP-LIBS and SP-LIBS are compared. For DP-LIBS, the optimum conditions discussed in the previous section were used  $(F_2 = 31 \text{ J cm}^{-2}, \Delta t_{\text{IP}} = 2 \,\mu\text{s})$ . For SP-LIBS, the acquisition delay and gate width were found to be optimum at  $t = 0.5 \,\mu\text{s}$  and  $\Delta t = 5 \,\mu\text{s}$ , respectively. One notes that the SNR for DP-LIBS and SP-LIBS for a given concentration differs by one order of magnitude. Insets in Fig. 4 represent the DP-LIBS spectrum obtained for a 50 ppm concentration and resulting from an accumulation over 25 laser shots.

The relative LoDs for Fe, Pb and Au obtained with DP-LIBS and SP-LIBS are presented in Table 2 for comparison. These values were calculated by using the regression line on the basis of the IUPAC  $3\sigma$ -convention,<sup>35</sup> where  $\sigma$  is the standard deviation of the dark current noise that was evaluated on a spectral region free of lines.

Table 2 shows that the relative LoDs for Fe, Pb and Au that were achieved using DP-LIBS were about 9.5, 12.3 and 7 times lower than those obtained using SP-LIBS, respectively. The values obtained with SP-LIBS for Fe and Pb are quite consistent with those presented in our previous study<sup>6</sup> that were 37 ppm and 19 ppm, respectively, accumulating over 100 laser shots. (The differences with respect to the data of Table 2 are mainly due to the use of a different setup.)

Table 1Noise levels for Fe I 358.12 nm, Pb I 405.78 nm and Au I267.6 nm lines. Results are shown for DP-LIBS and SP-LIBS. Thesevalues were obtained by averaging over 25 laser shots

		Fe	Pb	Au
Noise level (counts)	DP-LIBS	10	10	10
	SP-LIBS	10	20	2.5



**Fig. 4** Signal-to-noise ratio for the (a) Fe I 358.12 nm, (b) Pb I 405.78 nm, and (c) Au I 267.60 nm lines as a function of the concentration of Fe, Pb and Au, respectively. Results obtained using DP-LIBS (UV + IR) and SP-LIBS (UV) are shown. Insets represent the DP-LIBS spectra obtained using a sample containing 50 ppm of each element.

The values of the LoDs and of the enhancement ratios between DP-LIBS and SP-LIBS shown in Table 2 are not as good as those reported, for instance, for Fe<sup>27</sup> and Pb.<sup>31</sup> In ref. 27, they demonstrated a LoD of 0.6 ppm in SP-LIBS while its value was

**Table 2** Relative limits of detection for Fe I 358.12 nm, Pb I 405.78 nm and Au I 267.6 nm lines for DP-LIBS and SP-LIBS. These values were obtained by averaging over 25 laser shots.  $R^2$  is the coefficient of determination of the calibration curves

		Fe	Pb	Au
LoD (ppm)	DP-LIBS	8 + 2	6 + 1	$13.5 \pm 3$
Lop (ppm)	SP-LIBS	$76 \pm 4$	$74 \pm 5$	$94 \pm 7$
Ratio LoD SP/DP		9.5	12.3	7.0
$R^2$	DP-LIBS	0.9733	0.9861	0.9796
	SP-LIBS	0.9948	0.9916	0.9698

16 ppb using DP-LIBS, accumulating over 2000 laser pulses. The latter is about 56 times smaller than our value (after normalizing the LoDs by the square root of the number of shots). It should be mentioned here that the difference reported in ref. 27 between these values may be explained by the fact that their experiments were performed on colloidal and particulate iron in water instead of a homogeneous Fe solution as done here and the numbers should be taken with special care. On the other hand, in ref. 31 a value of 136 ppb was achieved in DP-LIBS, while values of 2.02 ppm and 12.9 ppm were determined using the 193 nm and 1064 nm laser alone, respectively. The improvement factor is relatively similar (about 15) to our value but LoDs achieved are notably lower. This can be explained by a more efficient collection system (no optical fiber) and possibly the fact that absorption of 193 nm photons (6.44 eV) could be more efficient than 266 nm photons (4.67 eV) as indicated by the linear absorption spectrum of liquid water.36

The enhancement ratios achieved can be also compared to those reported on solids. For instance, in ref. 37, the LoD for iron in aluminium alloys was 6 ppm in SP-LIBS and 3 ppm in DP-LIBS, using the Fe I 259.94 line. In ref. 19, the LoD for Fe in soils achieved in DP-LIBS was improved by a factor of 3.2 when compared to SP-LIBS, using the Fe I 404.58 nm line. In ref. 38, LoDs for Pb and Fe in soils were both improved by a factor of 2.5, using the Pb I 405.78 nm and Fe I 281.33 nm lines, respectively. Finally, in ref. 22, the LoD for Fe was improved from 400 ppm with SP-LIBS to 50 ppm with DP-LIBS, using the 371.99 nm line. As already mentioned, to our knowledge, there is no result available in the literature for the detection of gold traces in liquids or solids, using either SP-LIBS or DP-LIBS.

### C.3. Time-resolved plasma diagnostics

To provide an insight into the SNR enhancement mechanisms associated with DP-LIBS in liquids, we measured the spaceaveraged plasma parameters, namely the electron density (Section C.3.1) and excitation temperature (Section C.3.2), as a function of time, for DP-LIBS and SP-LIBS. In Section C.3.3 we discuss how these measurements can be related to the SNR.

**C.3.1.** Electron density. We measured the electron density using Stark broadening of the hydrogen Balmer (H- $\alpha$ ) line at 656.28 nm. This line has been extensively used for the determination of electron density in water plasmas.<sup>27,39</sup> From the theory of the linear Stark broadening of hydrogen, the electron density can be expressed by:<sup>27,40</sup>

$$n_{\rm e} = 8.02 \times 10^{12} \left( \frac{\Delta \lambda_{\rm s}}{\alpha_{1/2}(n_{\rm e}, T)} \right)^{3/2}$$
 (1)

where  $\Delta \lambda_s$  is the width (FWHM) of the line and  $\alpha_{1/2}$  is the broadening Stark coefficient for hydrogenoïd atoms. The parameter  $\alpha_{1/2}$  slightly depends on both excitation temperature and electron density. Values of this parameter can be found in ref. 38 with precision in the range of 10%. In order to extract the value of  $\Delta \lambda_s$ , the spectral lines were fitted using Lorentzian profiles, since Doppler broadening can be neglected. Note that this method does not depend on the local thermodynamic equilibrium (LTE) assumption.

Fig. 5 shows the time-resolved evolution of the spatially integrated electron density of the plasma. Results obtained with DP-LIBS and SP-LIBS are presented for comparison. The curve for DP-LIBS was shifted 2  $\mu$ s earlier for easier comparison with SP-LIBS. The uncertainties on the electron density were calculated by evaluating the error during the fitting procedure of the H- $\alpha$  line profile.

One observes in Fig. 5 that for gate delays shorter than 100 ns, the electron density in DP-LIBS is somewhat lower than that obtained with SP-LIBS. For a delay greater than about 200 ns, the electron density in DP-LIBS becomes higher and decreases more slowly than that in SP-LIBS.

To our knowledge, no data are available in the literature for comparison in the case of liquids. However, our results are consistent with some of those reported for DP-LIBS on solids. For instance, in ref. 12, it was shown that, for short delays (<100 ns), the electron density was lower in DP-LIBS than in SP-LIBS, and became higher for longer delays. In addition, in ref. 18, it is shown that, for delays in the 200–1200 ns range, the electron density was higher in SP-LIBS, but was decreasing faster than in DP-LIBS.



Fig. 5 Time-resolved evolution of the spatially integrated electron density of the plasma. Results are shown for DP-LIBS (UV + IR) and SP-LIBS (UV). The fluence of the 1<sup>st</sup> pulse was 42 J cm<sup>-2</sup>. For DP-LIBS, the gate width was 0.05  $\mu$ s for delays shorter than 3  $\mu$ s and 0.1  $\mu$ s for longer delays (horizontal bars). For SP-LIBS, the gate width was 0.05  $\mu$ s for delay shorter than 0.4  $\mu$ s, 0.1  $\mu$ s until 1.2  $\mu$ s, 0.2  $\mu$ s for 1.6  $\mu$ s, and 2  $\mu$ s for 2  $\mu$ s. Arrows indicate the gate delays used to optimize the SNR for SP-LIBS (empty arrow) and DP-LIBS (filled arrow).

**C.3.2.** Excitation temperature. The excitation temperature (T) was determined using the Boltzmann plot method.<sup>12</sup> Assuming that LTE prevails, the line intensity  $I_{mn}$  of a transition from an upper level *m* to a lower level *n* is related to the energy of the upper level  $E_m$  by:

$$\ln\left(\frac{I_{\rm mn}\lambda_{\rm mn}}{A_{\rm mn}g_{\rm m}}\right) = -\frac{1}{k_{\rm B}T}E_{\rm m} + \ln\left(\frac{hcn_0(T)}{4\pi Z(T)}\right)$$
(2)

where  $\lambda_{mn}$  is the wavelength of the transition,  $A_{mn}$  is the spontaneous emission probability,  $g_m$  is the statistic weight of the upper level *m*,  $k_B$  and *h* are the Boltzmann and Planck constants, respectively, and,  $n_0(T)$  and Z(T) are the number density and partition function, respectively, of the considered species. The Boltzmann plot was based on the five Fe neutral lines in the 370–377 nm spectral window presented in Table 3. We assumed that no self-absorption occurs for those Fe lines.

Fig. 6 shows the time-resolved evolution of the spatially integrated excitation temperature of the plasma for both DP-LIBS and SP-LIBS. A solution containing 1000 ppm of iron was used. The uncertainties on the temperature were evaluated by calculating the errors on the slope of the Boltzmann plot. Experimental conditions were identical to those used for measuring the electron density.

At first glance, it seems that the temperature obtained in DP-LIBS is somewhat smaller overall when compared to SP-LIBS. The maximum difference is observed at a delay of  $2-3 \mu$ s, where the temperature is about 15% higher in SP-LIBS. In addition, the temperature in DP-LIBS seems to decrease more slowly than in SP-LIBS for delays larger than about 3  $\mu$ s. However, when taking into account the uncertainties arising from the Boltzmann plot procedure, one can only assert that the two temperature profiles do not differ significantly within the time interval considered. For the selected Fe lines, each Boltzmann plot contains two separate groups of points. The uncertainty on the temperatures was estimated from the uncertainty on the slope of the straight line connecting the two groups of points.

Regarding liquid samples, we can only compare our results with ref. 31 where it was found that the temperature in DP-LIBS was somewhat higher and decreased more slowly than that in SP-LIBS, but uncertainties on the temperature were not shown. The literature about DP-LIBS on solids shows rather inconsistent results. For instance, in ref. 17 the temperature difference between DP-LIBS and SP-LIBS was typically no more than a few % for several matrices. The temperature was found to be higher (6%) on aluminium with DP-LIBS and lower (-3%) on steel. In ref. 18 the authors mentioned that no appreciable temperature difference was observed between DP-LIBS and SP-LIBS. In ref. 19 it is reported that the temperature in SP-LIBS was about 3% higher than that in DP-LIBS. However, the

Table 3 Spectroscopic data of the neutral iron line

$\lambda_{nm}/nm$	$E_{\rm n}/{\rm cm}^{-1}$	$E_{\rm m}/{\rm cm}^{-1}$	$g_{ m m}$	$A_{ m mn}~( imes 10^8~{ m s}^{-1})$
371.99	0	26 875	11	0.163
373.48	6928	33 695	11	0.902
374.56	704	27 395	7	0.115
375.82	7728	34 329	7	0.634
376.38	7986	34 547	5	0.540



12000



Fig. 6 Time-resolved evolution of the spatially integrated excitation temperature of the plasma. Results are shown for DP-LIBS (UV + IR) and SP-LIBS (UV). The fluence of the 1<sup>st</sup> pulse was 42 J cm<sup>-2</sup>. For DP-LIBS, the interpulse delay was 2  $\mu$ s and the fluence of the 2<sup>nd</sup> pulse was 31 J cm<sup>-2</sup>. The gate width was 0.5  $\mu$ s for delays shorter than 2  $\mu$ s while it was 1  $\mu$ s for longer delays (horizontal bars). For SP-LIBS, the gate width was 0.25  $\mu$ s for delays shorter than 0.75  $\mu$ s, 0.5  $\mu$ s until 3  $\mu$ s and 1  $\mu$ s for longer delays. Arrows indicate the gate delays used to optimize the SNR for SP-LIBS (empty arrow) and DP-LIBS (filled arrow).

uncertainty on the temperature was about 5%. In ref. 11, it was shown that the absolute temperature difference is typically less than 10%. The highest difference (+11% higher in DP-LIBS) was observed for Au while the lowest (-2% lower in DP-LIBS) was on Ni. However, several authors observed an appreciable temperature increase. For instance, in ref. 10, the temperature measured at a delay of 0.5 µs was 13 400 ± 600 K using DP-LIBS while it was 10 300 ± 1000 K using SP-LIBS, corresponding to a difference of about 30%. In ref. 20, a temperature enhancement of more than 30% was observed in DP-LIBS (UV + IR, IR + UV) when compared to SP-LIBS (UV, IR), on aluminium alloys.

The inconsistency of the temperature measurements might be partly related to the difference in the experimental configurations and partly because LTE is actually not verified in laser-produced plasmas.<sup>41</sup>

C.3.3. Discussion. The acquisition delays used to obtain the SNRs shown in Fig. 2-4 were 0.5 µs and 3.5 µs for SP-LIBS and DP-LIBS, respectively, and are represented by arrows in Fig. 5 and 6. (Note that the curve for DP-LIBS is shifted 2 µs earlier in Fig. 5 and 6.) One notes that the electron density and the excitation temperature (without considering the error bars) were somewhat lower in DP-LIBS than in SP-LIBS at the beginning of the signal acquisition. Fig. 5 suggests that what may make the difference between the LoDs achieved in SP-LIBS and DP-LIBS is the somewhat higher values of the electron density  $(n_e)$  in DP-LIBS compared to SP-LIBS at large delays. From Fig. 5, we estimate that  $n_e = 2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in DP-LIBS at 3 µs, while  $n_e =$  $1.6 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> in SP-LIBS at 2  $\mu$ s. Unfortunately, signals were too weak to measure the electron density at larger delays to confirm this trend. Nevertheless, the larger values of the electron density indicates that the plasma lifetime is probably longer in

DP-LIBS, which is consistent with the fact that the optimum gate width was 8  $\mu$ s in DP-LIBS instead of 5  $\mu$ s in SP-LIBS. The longer acquisition gate width in DP-LIBS would improve substantially the line intensities, as shown in Fig. 3. As the noise level does not change as much as the line signal itself, as indicated in Table 1, the overall SNR increases. The fact that the plasma excitation temperature (Fig. 5) is not consistent with a longer plasma lifetime may be due to the fact that the Boltzmann plot relies on the assumption on LTE, which may not be verified for ablation plasmas.

More detailed diagnostics would be necessary to understand why the plasma lifetime is longer in DP-LIBS than in SP-LIBS. A review of the explanations proposed for the enhancement mechanisms at play in DP-LIBS is discussed in ref. 9. It appears that several other effects could contribute to the SNR enhancement observed in DP-LIBS, as for example a larger plasma size and additional ablation.

### D. Conclusion

In this work, the DP-LIBS technique was applied to the detection of Fe, Pb and Au traces in aqueous solutions using a first UV (266 nm) pulse for ablation and a second IR (1064 nm) pulse for reheating the plasma plume. To the best of our knowledge no data were available for Au in the literature, either for solid or liquid samples. For a first UV pulse of 42 J cm<sup>-2</sup>, the best SNR was achieved for an interpulse delay in the 2-3 µs range and a fluence for the 2<sup>nd</sup> pulse of about 31 J cm<sup>-2</sup>. The signal was greatly enhanced in DP-LIBS while the noise level was more similar in DP-LIBS and SP-LIBS, so that the overall SNR was improved in DP-LIBS. Under these conditions, the relative LoDs for Fe, Pb and Au were shown to be lower by about a factor of 10 with DP-LIBS than with SP-LIBS (UV pulse only). The excitation temperature was found to be nearly equal with DP-LIBS and SP-LIBS, while the electron density was higher in DP-LIBS and decreased more slowly. Based on the more reliable measurements of the electron density, that does not depend on the LTE assumption, the signal enhancement experimentally observed in DP-LIBS could be attributed, among other possible mechanisms, to the longer lifetime of the plasma. Future investigations on DP-LIBS would include the use of a UV pulse for the second pulse in order to discriminate the effects of reheating the plasma plume and additional ablation.

### References

- 1 Laser-Induced Plasmas and Applications, ed. L. J. Radziemski and D. A. Cremers, Marcel Dekker, New York, 1989.
- 2 P. Fichet, M. Tabarant, B. Sallé and C. Gauthier, Comparisons between LIBS and ICP/OES, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, 385, 338– 344.
- 3 K. Meissner, T. Lippert, A. Wokaun and D. Guenther, Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS, *Thin Solid Films*, 2004, **453–454**, 316–322.
- 4 P. Stchur, K. X. Yang, X. Hou, T. Sun and R. G. Michel, Laser excited atomic fluorescence spectrometry—a review, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, 56, 1565–1592.
- 5 S. Laville, C. Goueguel, H. Loudyi, F. Vidal, M. Chaker and M. Sabsabi, Laser-induced fluorescence detection of lead atoms in a laser-induced plasma: an experimental analytical optimization study, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 347–353.

- 6 H. Loudyi, K. Rifai, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker and M. Sabsabi, Improving laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) performance for iron and lead determination in aqueous solutions with laser-induced fluorescence (LIF), *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24, 1421–1428.
- 7 S.-L. Lui and N. H. Cheung, Minimally destructive analysis of aluminum alloys by resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 2017–2023.
- 8 C. Goueguel, S. Laville, H. Loudyi, F. Vidal, M. Chaker and M. Sabsabi, Investigation of resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of aluminum alloys, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 635–644.
- 9 V. I. Babushok, F. C. De Lucia, Jr, J. L. Gottfried, C. A. Munson and A. W. Miziolek, Double pulse laser ablation and plasma: laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, **61**, 999–1014.
- 10 T. Ctvrtnickova, L. M. Cabalin, J. Laserna and V. Kanicky, Comparison of double-pulse and single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy techniques in the analysis of powdered samples of silicate raw materials for the brick-and-tile industry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, **63**, 42–50.
- 11 G. Cristoforetti, S. Lagnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, Effect of target composition on the emission enhancement observed in double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, 63, 312–323.
- 12 V. Pinon and D. Anglos, Optical emission studies induced by single and double femtosecond laser pulses, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 950–960.
- 13 M. Weidman, M. Baudelet, S. Palanco, M. Sigman, P. J. Dagdigian and M. Richardson, Nd:YAG-CO<sub>2</sub> double pulse laser induced breakdown spectroscopy of organic films, *Opt. Express*, 2010, 18, 259–266.
- 14 V. Lazic, S. Jovicevic, R. Fantoni and F. Colao, Efficient plasma and bubble generation underwater by an optimized laser excitation and its application for liquid analyses by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, 62, 1433–1442.
- 15 V. N. Rai, F. Y. Yueh and J. P. Singh, Time-dependent single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of chromium in liquid, *Appl. Opt.*, 2008, 47, 21–29.
- 16 J. Scaffidi, S. M. Angel and D. A. Cramers, Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS, *Anal. Chem.*, 2006, 78, 24–32.
- 17 C. Gautier, P. Fichet, D. Menut and J. Dubessy, Applications of the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in the collinear beam geometry to the elemental analysis of different materials, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, **61**, 210–219.
- 18 F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni and S. Pershin, A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, 57, 1167–1179.
- 19 M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni and C. Vallebona, Double-pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: a new technique for *in situ* standard-less analysis of polluted soils, *Appl. Geochem.*, 2006, 21, 748–755.
- 20 L. St.-Onge, V. Detalle and M. Sabsabi, Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, 57, 121–135.
- 21 X. Mao, X. Zeng, S.-B. Wen and R. E. Russo, Time-resolved plasma properties for double pulsed laser-induced breakdown spectroscopy of silicon, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, **60**, 960–967.
- 22 M. A. Ismail, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, L. Pardini, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni and M. A. Harith, Comparison of detection limits, for two metallic matrices, of laser-induced breakdown spectroscopy in the single and double-pulse configurations, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**, 316–325.

- 23 A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni and V. Lazic, Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 247, 157–162.
- 24 A. Casavola, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Taccogna, G. Colonna, O. De Pascale and S. Longo, Experimental investigation and modelling of double pulse laser induced plasma spectroscopy under water, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, 60, 975–985.
- 25 S. Koch, R. Court, W. Garen, W. Neu and R. Neuter, Detection of manganese in solution in cavitation bubbles using laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, 60, 1230–1235.
- 26 W. Pearman, J. Scaffidi and S. M. Angel, Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution with an orthogonal beam geometry, *Appl. Opt.*, 2003, **42**, 6085–6093.
- 27 S. Nakamura, Y. Ito and K. Sone, Determination of an iron suspension in water by laser-induced breakdown spectroscopy with two sequential laser pulses, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 2981–2985.
- 28 V. N. Rai, F. Y. Yueh and J. P. Singh, Study of laser induced breakdown emission from liquid under double pulse excitation, *Appl. Opt.*, 2003, 42, 2085–2093.
- 29 A. Kumar, F. Y. Yueh and J. P. Singh, Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with liquid jets of different thicknesses, *Appl. Opt.*, 2003, **42**, 6047–6051.
- 30 A. Kuwako, Y. Uchida and K. Maeda, Supersensitive detection of sodium in water with use of dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.*, 2003, 42, 6052–6056.
- 31 X. Y. Pu and N. H. Cheung, ArF laser induced plasma spectroscopy of lead ions in aqueous solutions: plume reheating with a second Nd: YAG laser pulse, *Appl. Spectrosc.*, 2003, 57, 588–590.
- 32 P. Yaroshchyk, R. J. S. Morrison, D. Body and B. L. Chadwick, Quantitative determination of wear metals in engine oils using laserinduced breakdown spectroscopy: a comparison between liquid jets and static liquids, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, **60**, 986–992.
- 33 P. Yaroshchyk, R. J. S. Morrison, D. Body and B. L. Chadwick, Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS: the use of paper substrates and a comparison between singleand double-pulse LIBS, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, 60, 1482– 1485.
- 34 O. Samek, D. C. S. Beddows, J. Kaiser, S. V. Kukhlevsky, M. Liska, H. H. Telle and J. Young, Application of laser-induced breakdown spectroscopy to *in situ* analysis of liquid samples, *Opt. Eng.*, 2000, 39, 2248–2262.
- 35 IUPAC, General Aspects of Trace Analytical Methods-IV. Recommendations for Nomenclature, Standard Procedures and Reporting of Experimental Data for Surface Analysis Techniques, 1979, vol. 51, p. 2247.
- 36 T. I. Quickenden and J. A. Irvin, J. Chem. Phys., 1980, 72, 4416-4428.
- 37 C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lecour, D. L'Hermite and J. Dubessy, Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **59**, 975–986.
- 38 V. S. Barakov, N. V. Tarasenko, M. I. Nedelko, V. A. Kononov, N. N. Vasilev and S. N. Isakov, Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, 64, 141–146.
- 39 P. K. Kennedy, D. X. Hammer and B. A. Rockwell, Laser-induced breakdown in aqueous media, *Prog. Quantum Electron.*, 1997, 21, 155–248.
- 40 H. R. Griem, *Principle of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- 41 O. Barthélemy, J. Margot, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker, B. Le Drogoff, T. W. Johnston and M. Sabsabi, Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma, *Appl. Spectrosc.*, 2005, **59**, 529–536.
# **ARTICLE B**

# "Improving laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) performance for iron and lead determination in aqueous solutions with

laser-induced fluorescence (LIF) "

H. Loudyi, K. Rifai, F. Vidal et M. Chaker

INRS-Énergie, Matériaux et télécommunications, 1650 boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2 Canada

S. Laville et M. Sabsabi

Institut des Matériaux Industriels (IMI), Conseil de Recherches du Canada, Boucherville, Québec, J4B 6Y4 Canada

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24, 1421-1428

## Improving laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) performance for iron and lead determination in aqueous solutions with laser-induced fluorescence (LIF)

Hakim Loudyi,<sup>a</sup> Kheireddine Rifaï,<sup>a</sup> Stéphane Laville,<sup>b</sup> François Vidal,<sup>\*a</sup> Mohamed Chaker<sup>a</sup> and Mohamad Sabsabi<sup>b</sup>

Received 13th May 2009, Accepted 23rd July 2009 First published as an Advance Article on the web 10th August 2009 DOI: 10.1039/b909485g

The combination of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and laser-induced fluorescence (LIF) was investigated to improve the limit of detection (LoD) of trace elements in liquid water, while preserving the distinctive on-line monitoring capabilities of LIBS analysis. The influence of the main experimental parameters, namely the ablation fluence, the excitation fluence, and the inter-pulse delay was studied to maximize the fluorescence signal. The plasma was produced by a 266 nm frequency-quadrupled Q-switched Nd:YAG laser and the trace elements under investigation were then re-excited by a nanosecond optical parametric oscillator (OPO) laser, delivering pulses in the sub-mJ energy range, and tuned to strong absorption lines of the trace elements. The reproducibility of the measurements was improved using a home-made flow-cell, and relative standard deviations as low as 6.7% for a series of 100 shots were attained with a repetition rate of 0.7 Hz. Using the LIBS-LIF technique, we demonstrated LoDs of 39 ppb and 65 ppb for Pb and Fe, respectively, accumulating over 100 laser shots only, which correspond to an improvement of about 500 times with respect to LIBS.

## A Introduction

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is an optical diagnostic technique based on emission spectroscopy. It uses a laser beam of moderate power focused onto a material sample (solid, liquid or gas) to generate a luminous plasma. The light emitted by the plasma is then spectrally analyzed to determine the chemical composition of the sample. The main advantages of LIBS over conventional analytical techniques are its ability to analyze samples in situ and remotely with minimal sample preparation. LIBS is already applied in several fields, and its potential applications to the detection of traces elements in liquid samples are of particular interest to the pharmaceutical and mining industries, as well as to environmental monitoring.<sup>1–6</sup>

The major shortcoming of LIBS is clearly its sensitivity, characterized by its limit of detection (LoD), which is generally poorer than for other analytical techniques.<sup>7,8</sup> The value of the LoD obtained by LIBS depends on the element studied and the nature of the sample, and is commonly in the range 1 to 1000 ppm.<sup>9,10</sup> Several approaches have been proposed to improve the analytical performance of the technique regardless the nature of the sample, such as controlling the atmosphere,<sup>11</sup> using two successive laser pulses of arbitrary wavelengths,<sup>12</sup> or different pulse durations,<sup>13–15</sup> among others.<sup>16–20</sup>

In terms of sensitivity, the most promising approach seems to be the LIBS-LIF approach, which combines LIBS with laser-

<sup>a</sup>INRS Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, Canada H3C 3J7. E-mail: vidal@emt. inrs.ca; Fax: +1 450 929 8102; Tel: +1 450 929 8118 <sup>b</sup>National Research Council of Canada, Industrial Materials Institute, 75 de Mortagne Blvd, Boucherville, Ouébec, Canada J4B 6 Y4 induced fluorescence (LIF). The LIF technique has been studied for decades and demonstrated very high detection efficiency. It has already been associated with several other techniques and reviews on the subject can be found in the literature.<sup>21</sup> The LIBS-LIF approach consists of generating an ablation plasma using a first laser, then re-excite the atoms of the element of interest using a second laser tuned to a specific wavelength, corresponding to a strong absorption line. This hyphenated approach has been studied for the detection of trace elements in solids,<sup>22–30</sup> liquids<sup>31–34</sup> and aerosols,<sup>35</sup> in ambient air or in various controlled atmospheres.

This work aspires to take full advantage of the aforementioned strengths of both techniques to optimize the LoD in the analysis of liquid samples. Although other established techniques can provide a very high sensitivity (down to the ppt-range for Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy, for instance<sup>7</sup>), their off-line character prevents them from a universal use. In other words, our main objective here is to preserve the unique in situ, real time capabilities of LIBS analysis, while offering an enhanced trace detection efficiency, well below the ppm-range, thus providing an efficient monitoring device for on-line applications.

Specifically, we applied this technique to measure the concentration of Pb and Fe traces in water-based samples. It is worth stressing that forming suitable laser plasmas for LIBS or LIBS-LIF analysis in liquid samples presents particular challenges due to the generation of waves and bubbles on the liquid surface, splashing of large droplets, and suspension of fine aerosols in the laser beam path that affect the repeatability of the laser-sample interaction. Previous works have been devoted to the reduction of these effects in LIBS measurements, while

keeping a reasonable ablation laser repetition rate, including liquid jet systems or strategies involving the evaporation of the liquid samples after deposition on solid substrates.<sup>36,37</sup> In this purpose, we developed a circulation cell providing a constant level of horizontal laminar flow of the liquid, coupled to a system of air circulation, which resulted in a highly reproducible laserliquid interaction. This shot-to-shot regularity in the LIBS plasma generation (shot-to-shot consistency in the ablated mass) straightforwardly ensured a reproducible overall LIBS-LIF operation.

Minimizing the LoD is in fact equivalent to maximizing the fluorescence signal-to-noise ratio. This requires the excitation beam to be focused in the volume of a laser-induced plasma where optimal conditions prevail, mainly in terms of temperature, atom density and size of the plasma, for a given setup. Since laser-produced plasmas are dynamic media, minimizing the LoD implies the optimization of several experimental parameters, the most important being: (1) the fluence of the ablation laser, (2) the fluence of the excitation laser, and (3) the delay between the two laser pulses. In this work, we studied the dependence of the LIF signal in terms of these parameters and determined an optimum. This optimization process led us to lower the LoD by a factor of about 500 compared to conventional LIBS analysis conducted in the best conditions using the same setup.

## **B** Experimental setup

Our experimental setup is shown in Fig. 1. The ablation was carried out using a 266 nm, frequency-quadrupled Q-switched Nd:YAG laser (Continuum, Surelite II). The pulse width was 7 ns (FWHM) and the maximum output energy at this specific wavelength was about 40 mJ per pulse. The beam was focused onto the surface of the liquid using a plano-convex lens (25.4-mm diameter, 20.6-cm focal length) at normal incidence. The spot diameter onto the liquid surface was about 500  $\mu$ m. The ablation fluence ( $F_{ABL}$ ) was varied from a few J/cm<sup>2</sup> to 20 J/cm<sup>2</sup>, which corresponds to the maximum available fluence. The repetition rate was set to only 0.7 Hz to avoid problems arising from laser-aerosol interactions and ensure a flat, fresh and reproducible liquid surface. All the measurements were carried out in air at atmospheric pressure.

After formation of the plasma, a second pulse provided by an optical parametric oscillator (OPO) laser (Continuum, Panther) was focused into the plasma by a plano-convex fused silica lens (25.4-mm diameter, 20.6-cm focal length) to re-excite the trace



Fig. 1 Schematic of the experimental setup.

element under investigation. The angle  $\theta$  between the ablation and the excitation beams was about 10°, and the OPO spot on the plasma, elliptically-shaped, was estimated to be about  $1 \times 3$ mm<sup>2</sup>. The OPO laser was pumped by a 355 nm frequency tripled Q-switched Nd:YAG laser with an energy limited to about 250 mJ per pulse. The OPO pulse duration was 7 ns (FWHM) while its repetition rate was 10 Hz (but used in single-shot mode). The wavelength of the OPO laser could be tuned from 215 nm to 2.7  $\mu$ m and the corresponding energy ( $E_{OPO}$ ) ranged from 10  $\mu$ J (at about 320 nm) to 70 mJ (at about 450 nm). In this work, the OPO energy was varied from a few hundred of nJ to several hundreds of µJ using a set of neutral density filters. This corresponds to a maximum fluence of tens of mJ/cm<sup>2</sup>, which is much lower than the ablation threshold of liquid water for nanosecond pulses, estimated from our measurements to a few J/cm<sup>2</sup> for 266 nm laser pulses, and to even higher values from the literature, for 355 nm<sup>38</sup> and for 532 nm<sup>39</sup> pulses. The excitation energy was measured using a low energy pyroelectric detector (Ophir, PE10). The synchronization of the two laser pulses was achieved using an 8-channel programmable delay generator (model 565, Berkeley Nucleonics Corporation).

The fluorescence signal emitted by the plasma was then collected by a plano-convex lens (50.8 mm-diameter, 10.6-cm focal length) and focused into an optical fibre bundle of 1-mmtotal core diameter (the bundle was an assembly of twenty five 100-µm-diameter fibres). The vertically-aligned output of the optical fibre bundle was positioned at the entrance slit of a Czerny-Turner spectrometer (VM 504, Acton Research). The focal length of the spectrometer was 0.39 m while its effective aperture was F/5.4. The spectrometer was equipped with a 1200 lines/mm grating (blazed at 150 nm) or a 2400 lines/mm grating (optimized in the UV-visible range), that lead to a linear dispersion of about 2.1 nm/mm or 1.05 nm/mm, respectively. The choice of the grating was mainly dictated by the optimization of signal intensity - the 1200 lines/mm grating was used for the detection of Fe, while the 2400 lines/mm was used for the detection of Pb. The spectrometer was coupled to an ICCD detector (Andor iStar, DH720-25-H-05) containing  $1024 \times 256$ pixels of dimensions 26  $\mu$ m  $\times$  26  $\mu$ m. The width of the acquisition spectral window was about 22 nm for the 1200 lines/mm, and 11 nm for the 2400 lines/mm. The resolution was basically limited by the fibre core diameter since the spectrometer entrance slit width was larger than the single-fibre diameter.

Regarding the acquisition temporal parameters, the integration delay was set to  $t = \Delta t_{IP} - 150$  ns, where  $\Delta t_{IP}$  is the interpulse delay (delay between the ablation and excitation pulses), and the gate width was  $\Delta t = 400$  ns. Considering that the fluorescence decay time for each excitation/fluorescence scheme probed is around a few tens of ns (a few times  $1/A_{nnn}$ , where  $A_{nnn}$  is the spontaneous transition rate from excited level m to metastable level n), these settings allowed the recording of the fluorescence signal in its entirety, avoiding any signal loss due to possible jitter or insertion delays. A long wave pass filter was positioned at the input of the spectrometer to filter the scattered laser radiation due to the presence of the OPO pulse during the acquisition gate, thus reducing the noise level due to stray light in the acquired spectra.

To improve the shot-to-shot reproducibility of the measurements (issue of persistent concern while applying LIBS to



**Fig. 2** LIBS-LIF signal for the detection of Pb atoms as a function of the number of laser shots in the case of a stationary liquid (left) and a flow cell (right).

liquids), an in-house sample cell in Teflon was developed. A continuous flow through this cell was achieved by means of a peristaltic pump (Masterflex) and a tubing system (Chemdurance -17 mm diameter). The total liquid solution volume in the cell was about 125 mL while the flow rate through the cell was set to 130 mL/min, to maintain a good stability of the flow. This setup was used to detect small amounts of Pb and Fe in weak acid aqueous solutions (4% HNO<sub>3</sub>) in the concentration range from 300 ppb to 500 ppm. These solutions were home-prepared by successive dilutions of 1000 ppm atomic absorption certified standards (SCP science). In this study, from 30 (Section 3) to 100 (Section 4) spectra were acquired for each solution, in order to get into account of experimental fluctuations, mainly in the ablation laser energy and in light collection.

As shown in Fig. 2, under optimal operating conditions in terms of pumping speed, flow rate and laser repetition rate a shot-to-shot relative standard deviation (RSD) as low as 6.7% was achieved, for series of 100 shots, whereas this value was 15.1% for a stationary liquid. The series-to-series RSD (comparison of the mean LIBS-LIF signal obtained for 10 successive series of 100 shots) went down to about 2%, which corresponds to a fairly high level of reproducibility when compared to other works performed on liquids at comparable or lower repetition rates. For instance, a value of 4.5% was achieved for 10 series of 300 shots at a repetition rate of 5 Hz in Ref. 40, while a value of 5% was determined for 10 series of 100 shots at a repetition rate of 1 Hz in Ref. 41. Also, it is worth mentioning that no data treatment aiming to the removal of outliers was carried out to reach such a good reproducibility in the measurements.

### C Results and discussion

## C.1 Laser-induced fluorescence for the detection of Pb and Fe atoms

Fig. 3 illustrates the excitation/fluorescence schemes investigated in this paper for Pb and Fe. Both of these three-level excitation/ fluorescence schemes belong to the thallium-like type and give rise, in particular, to a Stokes direct-line fluorescence.<sup>42</sup>

The neutral Pb atoms were excited by the OPO laser radiation tuned at 283.31 nm, from the ground state  $6p_2 3P_0$  (at 0 eV) to the 7s  $3P_1^0$  state (at 4.37 eV), leading to a radiative de-excitation



Fig. 3 Simplified energy level diagram for Pb and Fe. The laser excited and fluorescence wavelengths are also shown, as well as spontaneous emission rates  $A_{mn}$  and level multiplicities  $g_m$ .

from this state to the radiatively metastable  $6p_2 3P_2$  state (at 1.32 eV), emitting the direct-line fluorescence at 405.78 nm. Among all LIF schemes for Pb, this one is expected to be the most efficient, in terms of excitation and fluorescence, based on the high values of spontaneous emission rates ( $A_{nun}$ ,  $A_{m0}$ ) and a favourable branching ratio of 0.49 for the 405.78 nm line.

For Fe, the excitation wavelength was tuned to 296.68 nm, which pumped Fe neutral atoms from the ground state  $4s^2$  5D<sub>4</sub> (at 0 eV) to the 4p  $5F_5^0$  state (at 4.17 eV), inducing the direct-line fluorescence at 373.49 nm, from this state to the 4s  $5F_5$  state (at 0.86 eV) that is radiatively metastable. As for Pb, this LIF scheme is also predicted to be very efficient with a 373.49-nm line branching ratio of 0.77. However, since the 4p  $5F_5^0$  state lies in a region of closely-spaced energy levels, thermally-activated transitions from the pumped level to nearby levels followed by de-excitation via other channels are expected. Indeed, several emission lines, corresponding to transitions originating from levels located in the 4.09-4.34 eV region (essentially belonging to the 5D<sub>1</sub>°, 5F<sub>1</sub>° and 3P<sub>1</sub>° configurations), were observed in the acquired spectra. Nevertheless, the energy contained in those transitions does not seem to exceed more than 10% to 20% of the energy emitted in the main fluorescence channel.

Fig. 4 shows the LIF signal intensities obtained for the Pb(I) 405.78 nm and Fe(I) 373.49 nm analytical lines as a function of



**Fig. 4** LIF signal intensity for the Pb(I) 405.78 nm and Fe(I) 373.49 nm fluorescence lines as a function of the excitation fluence. The results were obtained by averaging over 30 laser shots.

the excitation fluence. Each sample contained 10 ppm of the trace element under investigation. Such a low concentration was used to avoid self-absorption of the induced fluorescence radiation.<sup>43</sup>

Based on the results discussed in the next section regarding the optimization of the LIF signal for our setup, the interpulse delay was set to 11  $\mu$ s while the ablation fluence was 18 J/cm<sup>2</sup> for Pb and Fe. The excitation energy was varied from 0.1 to 2600  $\mu$ J, which corresponds to a fluence ranging from 0.004 to 110 mJ/cm<sup>2</sup>.

In Fig. 4, two different regimes can be identified for both elements, as observed in typical LIF measurements.<sup>43</sup> For weak excitation fluences, *i.e.*, less than 0.1 mJ/cm<sup>2</sup>, the LIF signal grows linearly when increasing the excitation fluence. Even if data for low excitation fluences are relatively scarce, this behaviour appears quite clearly, especially in the case of Pb. Indeed, the number of atoms excited to the upper level of the excitation fluence further increases, the LIF signals depart from linearity and reach a plateau corresponding to the optical saturation regime. The maximum values of both LIF signals for Pb and Fe are almost identical, so similar LoDs are expected when using LIBS-LIF for these elements.

Assuming that a steady state prevails, the LIF signal as a function of the excitation fluence is given by the following expression:<sup>34</sup>

$$I_{fluo} = I_{fluo}^{max} \cdot \frac{F_{exc}}{F_{exc} + F_{exc}^{sat}}$$
(1)

where  $I_{fluo}$  is the intensity of the LIF signal,  $I_{fluo}^{max}$  is the LIF intensity at saturation,  $F_{exc}$  is the excitation fluence, and  $F_{exc}^{sat}$  is the saturation parameter defined by the excitation fluence for which the LIF signal reaches 50% of its saturation value. By fitting Eq. (1) to the measurements, we obtained  $F_{exc}^{sat} = 0.08$  and 0.15 mJ/cm<sup>2</sup> for Pb and Fe, respectively. The corresponding fits are shown in Fig. 4. For Pb, the fit closely describes the behaviour of the LIF signal, whereas more significant deviation appears for Fe, especially near saturation. The discrepancies between the experimental data and the theoretical fits could be mainly attributed to two effects. Indeed, Eq. (1) should hold only when a steady-state regime is reached during the pumping process.<sup>42</sup> This condition might not be verified with the 7 ns pulse used in our experiments. In addition, spatial inhomogeneity of the excitation beam might lead to notably different absorption efficiencies from the center to the beam wings. This could result in a shift of the saturation parameter and departures from Eq. (1) near saturation.<sup>44</sup> In the case of Fe, the energy lost through thermal activation, which, as mentioned earlier, decreases when increasing the excitation fluence, could also contribute to the departure from Eq. (1). In principle, both saturation parameters for Pb and Fe can be calculated by solving the rate equations for a "thallium-like" three-level LIF scheme.<sup>43</sup> Unfortunately values of the excitation and de-excitation rates for the collisionnally induced transitions between levels are not known in our specific conditions. When considering only radiative transitions and a Gaussian laser pulse, both saturation parameters are at least one order of magnitude higher than our experimental values. Further work is required for a proper calculation of the saturation parameters, which is clearly beyond the scope of this paper mainly focused on analytical performances.

In the following, the measurements were carried out under optical saturation, *i.e.*, with excitation fluences above a few tens of  $mJ/cm^2$ , to maximize the LIF signal and also limit its variations due to excitation energy fluctuations.

#### C.2 Optimal plasma conditions for efficient LIF operation

Fig. 5 shows the the signal-to-noise ratio for the Pb(I) 405.78 nm and Fe(I) 373.49 nm lines as a function of the interpulse delay. The results are shown for several ablation fluences ranging from 4.1 to 19.4 J/cm<sup>2</sup>. The same behaviour is observed for both elements. For a given ablation fluence, the LIF signal first increases with the interpulse delay until it reaches a maximum, for an interpulse delay value which increases with the ablation fluence.

The observed trend relies partly on the number of atoms present in the ground state when the excitation beam is injected in the plasma volume and partly on the collisional de-excitation rate of the states excited by the OPO laser. For short delays, the plasma temperature is relatively high so that different excitation and ionization stages still co-exist in the plasma, resulting in a relatively weak amount of neutral atoms in the ground state. In



**Fig. 5** Signal-to-noise ratio for the Pb(I) 405.78 nm (top graph) and Fe(I) 373.5 nm (bottom graph) lines as a function of the interpulse delay for ablation fluences ranging from 4.1 to 19.4 J/cm<sup>2</sup>. Each solution contained 100 ppm of Pb or Fe, and the LIF signals were averaged over 30 laser shots.

addition, the collisional de-excitation rate is higher at higher temperature so that the fluorescence signal is lower. Generally, in LIBS, the lines emitted by singly ionized atoms are still visible out to the  $\mu$ s timescale. Increasing the interpulse delay allows the plasma to cool down until a temperature enabling to have a large fraction of neutral atoms in the ground state is reached. This results in an enhanced LIF signal. For both elements, the optimal interpulse delay is about  $\Delta t_{IP} = 11 \ \mu$ s for the highest ablation fluence used here.

To verify this assumption, we measured the electron temperature of the plasma at different times. The results are shown in Fig. 6 for three ablation fluences between 10 and 20 J/cm<sup>2</sup>. A solution containing 1000 ppm of Fe was used for these measurements and the temperature was determined using Boltzmann plots based on a set of nine Fe I lines between 370 and 377 nm.<sup>45</sup> We checked that no self-absorption occurred for these lines by following the procedure described by Miller and Debroy.<sup>46</sup>

One observes that for the highest ablation fluence, 19.4 J/cm<sup>2</sup>, the electron temperature varies from 8500 K just 1 µs after the ablation pulse to about 4500 K after 10 µs. As a first estimate, assuming that the Pb excited states follow a Boltzmann distribution, about 30% and 70% of the atoms lie in the ground state for these two temperatures, respectively. A similar calculation performed for Fe gives about 20% and 35% instead. These estimates are consistent with the general trends observed in Fig. 5 before the maximum. For the lower ablation fluences (15.3 and 10.2 J/cm<sup>2</sup>), the weaker intensity of the Fe lines did not allow to follow the evolution of the temperature out to late times. Nevertheless, it is clear from Fig. 6 that the temperature is lower for a lower fluence at a given time and that low temperatures are reached earlier when compared to the 19.4 J/cm<sup>2</sup> case. This likely explains the shift in the optimal operating conditions observed for each element in Fig. 5.

This explanation alone would however involve a saturation of the LIF signal with the interpulse delay. The decrease observed in Fig. 5 for longer delays likely results from both the late-evolution



Fig. 6 Time-resolved evolution of the electron temperature of the plasma for three ablation fluences (10.2, 15.3 and 19.4 J/cm<sup>2</sup>). The results were obtained using a 1000 ppm Fe solution. The intensities were averaged over 30 laser shots while horizontal bars indicate the gate width of Fe I lines acquisition.

of the plasma (end of the atomization process and subsequent atom recombination) and the optical arrangement of the experimental setup. Indeed, as the plasma cools down, it expands until its spatial extension exceeds that of the OPO excitation beam. Beyond that point, an increasing number of atoms stand outside the plasma and excitation beam overlap region, and do not contribute to the signal. Moreover, the characteristics of the optical parts used in the setup (the collection lens focal length, and the optical fiber size and acceptance cone), as well as their specific arrangement (plasma-to-collection lens and collection lens-to-fiber distance) allows only a 2.5-mm diameter object to be imaged properly at the entrance of the fiber. This experimental limitation also contributes to the lowering of the LIF signal for high interpulse delay values, hence spatially extended plasmas.

Clearly, the optimal operating conditions, for which the LIF signal can be maximized for the detection of each trace element, result from a compromise between the ablation fluence (high enough to provide a large number of atoms to be probed), the interpulse delay (long enough for the plasma to reach a temperature allowing the ground state of atoms to be populated) and the optical arrangement of the experimental setup (limiting factor for the spatial extension of the plasma and the region probed). As these optimal conditions strongly depend on the experimental design, different results can be expected for different setups. Indeed, even if a similar overall behaviour was found in other works, different specific optimal parameters were deduced. For instance, in Ref. 32, the LIF signal was maximized for an interpulse delay of about 6 µs for an ablation energy of 25 mJ (information about the ablation spot diameter was not given), whereas in Ref. 33 the optimum was obtained for a delay of 800 ns for an ablation energy of 260 µJ (corresponding to a fluence around 330 J/cm<sup>2</sup>). Similar trends were also observed on solid or aerosol samples, for instance for the detection of Si in steels,<sup>24</sup> or Pb in lead nitrate aerosols<sup>35</sup> and in brass samples.<sup>47</sup>

## D Calibration curves for LIBS-LIF and LIBS

In this section the LoDs obtained using LIBS-LIF with the optimized parameters discussed in the previous section, are compared with those obtained using conventional LIBS. For that purpose, we used a set of known concentrations from 0.3 to 250 ppm of Pb or Fe for LIBS-LIF. For LIBS we also used additional samples containing 500 ppm of Pb or Fe.

Fig. 7 shows the signal-to-noise ratio as a function of the Pb and Fe concentration using the LIBS-LIF and LIBS techniques. For LIBS-LIF the Pb(I) 405.78 nm and Fe(I) 373.49 nm lines were used for detection (see Fig. 3), while the Pb(I) 405.78 nm and Fe(I) 358.12 nm were used for LIBS. Spectra obtained using LIBS-LIF for the lowest concentration (300 ppb) are also shown in the insets of Fig. 7. For LIBS measurements, the acquisition delay and gate width were  $t = 0.5 \,\mu$ s and  $\Delta t = 15 \,\mu$ s, respectively, and the spectrometer entrance slit width was 100  $\mu$ m. The LoDs were then calculated according to the IUPAC 3 $\sigma$ -convention, where  $\sigma$  is the dark current noise that was evaluated on a spectral region free of lines.

For both techniques we averaged the signal-to-noise ratio over 100 laser shots. The values of the LoD achieved with LIBS-LIF were 39 ppb for the detection of Pb, and 65 ppb for Fe. With conventional LIBS, comparatively, we were only able to reach



**Fig. 7** Signal-to-noise ratio as a function of the concentration for Pb (top graph) and Fe (bottom graph) obtained by the LIBS and LIBS-LIF techniques. Insets on the top-left show the behaviour of the LIBS-LIF calibration curves for low-concentration samples, and insets on the bottom-right represent the LIBS-LIF spectra obtained for a 300 ppb concentration. The results were obtained by averaging over 100 laser shots.

LoD values of 19 ppm for Pb and 37 ppm for Fe. In both cases, the enhancement in the analytical performance is around 2–3 orders of magnitude (490 and 570 times for Pb and Fe, respectively).

Although evaluating the ablation rate in liquids is a complex issue (no quantitative work could be found in the literature), an upper-bound value of 140 ng can be estimated for an ablation fluence of 19 J/cm<sup>2</sup> and a 500  $\mu$ m spot diameter. This value was obtained assuming that all the laser energy is used to vaporize water, dissociate the water molecules, and ionize once H and O. The absolute LoDs for Pb and Fe can thus be estimated to be about 65 fg and 30 fg, respectively, *i.e.*, about 2.5 × 10<sup>8</sup> atoms.

In terms of signal-to-noise ratio, the significant enhancement of the LoD brought by the LIBS-LIF technique is mainly due to: 1) the larger amount of excited atoms, and 2) the lower noise level allowed by the short acquisition gate of the analytical signal and the absence of the early plasma continuum emission. Indeed, typical noise level was about 1 ICCD count in our LIBS-LIF measurements ( $\Delta t = 0.4 \ \mu$ s), whereas its value was about 80 counts for LIBS ( $\Delta t = 15 \ \mu$ s). Another advantage of LIBS-LIF is the better linearity characterizing the calibration curves. Indeed, the R<sup>2</sup> coefficients of the linear fits were as high as 0.99 for both elements while those obtained with LIBS were 0.98 for Pb and 0.92 for Fe. In addition the linearity range of the calibration curve should be greater when using LIBS-LIF. Indeed, during the acquisition gate, self-absorption is expected to be weaker since the number density of the species to detect is lower when compared to LIBS. Finally, the selective nature of LIBS-LIF generally prevents from any spectral interference between the analytical line and other lines which might represent a strong limitation when using LIBS.

Similar studies on LIBS-LIF in liquids have been performed by other groups. In a  $\mu$ -LIBS framework, Godwal *et al.* demonstrated an 18-times improvement of the LoD from LIBS to LIBS-LIF, with values of, respectively, 75 ppm and 4.3 ppm averaging over 100 laser shots.<sup>33</sup> In the case of Fe, Nakane *et al.* estimated a LoD in the range of 10 ppb with the same detection scheme as the one used in this work but without any mention of the number of acquisition shots.<sup>32</sup> A general conclusion that can be drawn from our work and the literature points towards a maximum achievable enhancement of the LoD around 3 orders of magnitude using LIBS-LIF compared to LIBS, considering both liquids and solids.

## E Conclusion

In this paper, we investigated the detection of traces of metallic impurities in liquid acid solutions using LIBS combined with LIF. The influence of the main experimental parameters on the LIF signal was studied and operating conditions were determined to optimize the LoD. For our specific LIBS-LIF experimental arrangement, using the 266 nm fourth-harmonic of a Q-switched Nd:YAG laser for the ablation, the best signalto-noise ratio was achieved for the highest ablation energy available in our setup (corresponding to a fluence of about 19 J/cm<sup>2</sup> for a laser spot diameter of 500  $\mu$ m), an interpulse delay of about 11 µs and an excitation fluence of a few mJ/cm<sup>2</sup>. The optimum found in the LIF signal as a function of the interpulse delay was interpreted in terms of plasma temperature, populations of quantum states and collisional de-excitation rate. The best LoDs obtained were 39 ppb and 65 ppb for Pb and Fe solutions, respectively, accumulating over 100 shots. These values are 2 to 3 orders of magnitude smaller than the ones obtained with LIBS in the best conditions using the same experimental setup. The problem of reproducibility of the LIBS-LIF measurements, which is of great importance when analyzing liquids, has also been successfully tackled using a flow cell. A relative standard deviation as low as 6.7% for series of 100 laser shots was achieved for an ablation laser repetition rate of 0.7 Hz.

Despite the higher setup complexity occasioned by the use of a second laser pulse, the LIBS-LIF technique appears as a promising tool for fast, remote, on-line and real-time applications requiring sub-ppm trace detection levels. However, starting from our laboratory setup, additional technical developments may be necessary in order to meet the requirements of specific analytical applications, as, for instance, reducing the sample volume, hence the flow-cell dimensions. In this frame, other improvements may also be worth considering. Among them, and due to the mono-elemental nature of the technique, the use of an interference filter followed by a higher sensitivity photomultiplier tube, instead of the usual spectrometer and ICCD camera combination is likely to further enhance the performances of the technique.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Pierre-Philippe Bérubé at the IMI-NRC for his participation to the sample cell design. This work was financially supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

### References

- 1 L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi and E. B. Vadas, Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, **57**, 1131–1140.
- 2 J. J. Bolger, Semi-quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of mineral drill core, *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**, 181–189.
- 3 O. Samek, D. C. S. Beddows, J. Kaiser, S. V. Kukhlevsky, M. Liska, H. H. Telle and J. Young, Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples, *Opt. Eng.*, 2000, 39, 2248–2262.
- 4 D. A. Cremers, L. J. Radziemski and T. R. Loree, Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, *Appl. Spectrosc.*, 1984, 38, 721.
- 5 J. R. Wachter and D. A. Cremers, Determination of uranium in solution using laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 1987, **41**, 1042.
- 6 R. Knopp, F. J. Scherbaum and J. I. Kim, Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1996, 355, 16.
- 7 K. Meissner, T. Lippert, A. Wokaun and D. Guenther, Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS, *Thin Solid Films*, 2004, **453–454**, 316–322.
- 8 P. Fichet, M. Tabarant, B. Sallé and C. Gauthier, Comparisons between LIBS and ICP/OES, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**, 338–344.
- 9 D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectrscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- 10 A. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications, Cambridge University Press, Cambridge UK, New York, 2006.
- 11 G. Asimellis, S. Hamilton, A. Giannoudakos and M. Kompitsas, Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, **60**, 1132–1139.
- 12 L. St-Onge, V. Detalle and M. Sabsabi, Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, **57**, 121–135.
- 13 B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston and O. Barthélemy, Influence of the laser pulse duration on laser-produced plasma properties, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2004, 13, 223–230.
- 14 S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, M. Chaker, B. Le Drogoff, O. Barthelemy, J. Margot and M. Sabsabi, Modeling the time evolution of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences, *Phys. Plasmas*, 2004, **11**, 2182–2190.
- 15 B. Le Drogoff, M. Chaker, J. Margot, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville and F. Vidal, Influence of the laser pulse duration on spectrochemical analysis of solids by laser-induced plasma spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58, 122–129.
- 16 O. Barthélemy, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville and B. Le Drogoff, Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, **60**, 905–914.
- 17 Y. Lee, S. P. Sawan, T. L. Thiem, Y. Teng and J. Sneddon, Interaction of a laser beam with metals. Part II: Space-resolved studies of laserablated plasma emission, *Appl. Spectrosc.*, 1992, 46, 436–441.
- 18 I. S. Borthwick, K. W. D. Ledingham and R. P. Singhal, Resonant laser ablation - a novel surface analytic technique, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1992, 47, 1259–1265.
- 19 L. St-Onge, M. Sabsabi and P. Cielo, Analysis of solids using laserinduced plasma spectroscopy in double-pulse mode, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, 53, 407–415.
- 20 J. Scaffidi, J. Pender, W. Pearman, S. R. Goode, B. W. Colston, J. C. Carter and S. M. Angel, Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with the combinations of femtosecond and nanosecond pulses, *Appl. Opt.*, 2003, 42, 6099–6106.

- 21 P. Stchur, K. X. Yang, Xi, E. Hou, T. Sun and R. G. Michel, Laser excited atomic fluorescence spectrometry a review, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, **56**, 1565–1592.
- 22 O. Samek, M. Liska, J. Kaiser, V. Krzyzanek, D. C. S. Beddows, A. Belenkevitch, G. W. Morris and H. H. Telle, Laser ablation for mineral analysis in the human body: integration of LIFS with LIBS, *Proc. SPIE*, 1999, **3570**, 263.
- 23 B. W. Smith, I. B. Gornushkin, L. A. King and J. D. Winefordner, A laser ablation-atomic fluorescence technique for isotopically selective determination of lithium in solids, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, 53, 1131–1138.
- 24 W. Sdorra, A. Quentmeier and K. Niemax, Basic investigations for laser microanalysis: II. Laser-induced fluorescence in laser-produced sample plumes, *Microchim. Acta*, 1989, 98, 201–218.
- 25 J. B. Gornushkin, J. E. Kim, B. W. Smith, S. A. Baker and J. D. Winefordner, Determination of cobalt in soil, steel, and graphite using excited-state laser fluorescence induced in a laser spark, *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**, 1055–1059.
- 26 F. Hilbk-Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk and C. Becker, Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, **56**, 933–945.
- 27 S. C. Snyder, J. D. Grandy and J. K. Partin, An investigation of laserinduced breakdown spectroscopy augmented by laser-induced fluorescence, ICALEO'98: Laser Materials Processing Conference, Orlando, 1998, 254–261.
- 28 I. Gormushkin, S. Baker, B. Smith and J. Winefordner, Determination of lead in metallic reference materials by laser ablation combined with laser excited atomic fluorescence, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, **52**, 1653–1662.
- 29 B. W. Smith, A. Quentmeier, M. Bolshov and K. Niemax, Measurement of uranium isotope ratios in solid samples using laser ablation and diode laser-excited atomic fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, **54**, 943–958.
- 30 H. H. Telle, D. C. S. Beddows, G. W. Morris and O. Samek, Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples: the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and laserinduced fluorescence spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, 56, 947–960.
- 31 S. Koch, W. Garen, W. Neu and R. Reuter, Resonance fluorescence spectroscopy in laser-induced cavitation bubbles, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, 385, 312–315.
- 32 M. Nakane, A. Kuwako, K. Nishizawa, H. Kimura, C. Konagai and T. Okamura, Analysis of trace metal elements in water using laserinduced fluorescence for laser-breakdown spectroscopy, *Proc. SPIE*, 2000, **3935**, 122–131.
- 33 Y. Godwal, S. Lui, M. Taschuk, Y. Tsui and R. Fedosejevs, Determination of lead in water using laser ablation-laser induced fluorescence, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, 62, 1443–1447.
- 34 S. L. Lui, Y. Godwal, M. T. Taschuk, Y. Y. Tsui and R. Fedosejevs, Detection of lead in water using laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence, *Anal. Chem.*, 2008, 80, 1995–2000.
- 35 R. E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, G. A. Petrucci, P. Cavalli and N. Omenetto, On-line and in-situ detection of lead aerosols by plasma-spectroscopy and laser-excited atomic fluorescence spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **346**, 37–48.
- 36 F. Y. Yueh, R. C. Sharma, J. P. Singh, H. Zhang and W. A. Spencer, evaluation of the potential application of laser-induced breakdown spectroscopy for detection of trace element in liquid, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2002, **52**, 1307–1315.
- 37 R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, J. R. West Jr. and P. A. Householder, Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 1999, 53, 1226–1236.
- 38 J. Schou, A. Matei, K. Rodrigo and M. Dinescu, Laser-induced plasma from pure and doped water-ice at high fluence by ultraviolet and infrared radiation, *Proc. SPIE*, 2008, 7005, 70050X.
- 39 J. Noack and A. Vogel, Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1999, **35**, 1156–1167.
- 40 Z. Chen, H. Li, M. Liu and R. Li, Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, **63**, 64–68.

- 41 G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli and E. Tognoni, Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique, *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**, 1102–1105.
- 42 N. Omenetto, Analytical laser spectrometry, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 43 D. R. Olivares and G. M. Hietfje, Saturation of energy levels in analytical atomic fluorescence spectrometry I. Theory, Spectrochim, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1978, **33**, 79–98.
- 44 J. W. Daily, Saturation of fluorescence in flames with a Gaussian laser beam, *Appl. Opt.*, 1978, **17**, 225–229.
- 45 M. Sabsabi and P. Cielo, Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization, *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49**, 499–507.
- 46 R. Miller and T. Debroy, Energy absorption by metal-vapordominated plasma during carbon dioxide laser welding of steels, J. Appl. Phys., 1990, 68, 2045–2050.
- 47 S. Laville, C. Goueguel, H. Loudyi, F. Vidal, M. Chaker and M. Sabsabi, Laser induced fluorescence detection of lead atoms in a laser induced plasma: an experimental analytical optimization study, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 347–353.

# **ARTICLE C**

## "Resonant laser-induced breakdown spectroscopy (RLIBS) analysis of traces through selective excitation of aluminium in aluminium alloys"

K. Rifai, F. Vidal et M. Chaker

INRS-Énergie, Matériaux et télécommunications, 1650 boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2 Canada

M. Sabsabi

Institut des Matériaux Industriels (IMI), Conseil de Recherches du Canada, Boucherville, Québec, J4B 6Y4 Canada

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28, 388-395

## PAPER

Cite this: J. Anal. At. Spectrom., 2013, 28, 388

Received 16th October 2012 Accepted 23rd January 2013

DOI: 10.1039/c3ja30308j

www.rsc.org/jaas

## Introduction

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is an optical diagnostic technique based on emission spectroscopy, which combines all the required processes for atomic spectrometry: sample vaporization, atomization and excitation, simultaneously. In LIBS a laser beam of moderate power is focused onto a material sample (solid, liquid, gas or aerosol) to generate luminous plasma. The light emitted by the plasma is then spectrally analyzed to obtain gualitative and guantitative information about the elemental composition of the sample. The capabilities of LIBS to effectively carry out fast, in situ, realtime and remote spectrochemical analysis with minimal sample preparation, and its potential applications to detect traces of a wide variety of materials, make it an extremely versatile analytical technique with applications in several fields, such as pharmaceutical, industrial, security, environmental monitoring and planetary exploration.1,2

## Resonant laser-induced breakdown spectroscopy (RLIBS) analysis of traces through selective excitation of aluminum in aluminum alloys

Kheireddine Rifai,<sup>ab</sup> François Vidal,<sup>\*a</sup> Mohamed Chaker<sup>a</sup> and Mohamad Sabsabi<sup>b</sup>

We investigated laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of traces of magnesium and silicon contained in aluminum alloys by using the same 5 ns optical parametric oscillator laser pulse to ablate the sample and excite selectively an atomic transition of vaporized aluminum (AI I 309.27 nm). The excitation energy of aluminum is then transferred to all components of the gas/plasma phase via particle collisions. The optical emission of the trace elements as a function of the laser wavelength exhibits a high peak when the laser is tuned exactly to the aluminum transition. The on-resonance signal-to-noise ratio of magnesium (Mg 285.21 nm) was maximized near the off-resonance threshold fluence for detection of the magnesium line ( $\sim$ 1.78 J cm<sup>-2</sup>). The detection threshold of the magnesium line decreases below 1.0 J  $cm^{-2}$  when the laser is on resonance for a sample of aluminum alloy containing 150 ppm of magnesium. Under optimal conditions, the limits of detection of magnesium and silicon in aluminum alloy were found to be 0.75 ppm and 80 ppm, respectively, compared to 39 ppm and 5000 ppm, respectively, when the laser was off resonance at the same fluence. The limits of detection obtained by using low fluences and low energy per pulse are similar to those obtained using conventional LIBS but with much higher fluences and higher energy per pulse. The main advantage of this technique is that it allows measuring simultaneously relatively low concentrations of several trace elements while minimizing the damage to the sample.

Several approaches have been proposed to improve the analytical performance of LIBS, including working under selected ambient gas conditions,<sup>3</sup> with different pulse durations,<sup>4,5</sup> combining several laser pulses and a mixing of wavelengths<sup>6-10</sup> or pulse durations,<sup>11</sup> burst of pulses,<sup>12</sup> *etc.* 

**RSC**Publishing

One of the main options for improving the LIBS sensitivity consists of exciting selectively a given species contained in the plasma plume by tuning the laser wavelength to match that of a resonant gas-phase transition of the analyte or of the matrix atoms. The variants of the selective excitation approach that have been investigated include LIBS combined with laserinduced fluorescence (LIBS-LIF),13-19 resonance enhanced LIBS (RELIBS),<sup>20,21</sup> and resonant LIBS (RLIBS).<sup>22-24</sup> In the LIBS-LIF scheme, a first laser is used to ablate the sample and the wavelength of the excitation laser is tuned to a specific transition wavelength of the analyte of interest. Analytical sensitivity has been shown to be improved up to 3 orders of magnitude in some cases with respect to LIBS.15,17,18 The improvement of the limit of detection (LoD) for this technique depends mainly on the efficiency of the excitation/fluorescence scheme. In RELIBS the wavelength of the excitation laser is tuned to a strong absorption line of one of the major species. The energy absorbed by a selected atomic state is then distributed over all elements in the plasma through particle collisions. The main advantage of RELIBS over LIBS-LIF is

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Lionel-Boulet Blvd, Varennes, QC J3X 152, Canada. E-mail: vidal@emt.inrs.ca; Fax: +1 450 929 8102; Tel: +1 450 929 8118

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup>National Research Council of Canada, Industrial Materials Institute, 75 de Mortagne Blvd, Boucherville, QC J4B 6Y4, Canada

its ability to achieve simultaneously multiple species determination. In RELIBS, the best improvement of the LoD compared to LIBS appears when the fluence of the ablation laser pulse is close to the ablation threshold. Therefore, compared to conventional LIBS, the RELIBS technique is particularly suitable for minimally destructive multi-element analysis.

Selective excitation can also be performed using a single tuneable laser beam. This approach is called resonant LIBS (RLIBS) and is based on resonant laser ablation (RLA) coupled to optical emission spectroscopy (OES).<sup>22</sup> In RLIBS, the laser wavelength can be tuned to a specific resonant transition either of an analyte, as in LIBS-LIF, or of a much higher concentration species, as in RELIBS. One of the main appeal of RLIBS is the greater simplicity of the setup as compared to the two-laser source techniques, such as LIBS-LIF, RELIBS, and the (non-resonant) double-pulse LIBS (DP-LIBS)<sup>6</sup> technique.

We have demonstrated recently that substantial improvement of the LoD could be obtained using RLIBS as compared to non-resonant ablation when a trace element is excited selectively.<sup>24</sup> In that work, we performed an elemental analysis of copper alloys containing trace amounts of lead based on a Stokes direct-line fluorescence scheme, where the laser pulse was used to both ablate the sample and resonantly excite the lead atoms in the vapor plume. The laser was tuned to the Pb I 283.31 nm line and the Stokes direct-line fluorescence signal at 405.78 nm was recorded. The results showed that, under optimal operating conditions, the relative LoD for lead was 8 ppm for 500 laser shots, and this value was about one order of magnitude smaller than that obtained with LIBS under typical conditions.

RLIBS has also been achieved by exciting elements present in a relatively high concentration in alloys. As in RELIBS, the excitation energy provided by the laser is transferred to all elements in the plasma through particle collisions. Cleveland et al. used an optical parametric oscillator (OPO) laser to resonantly ablate aluminum alloys.<sup>22</sup> Then the vapour was swept with a low pressure argon gas into microwave-induced plasma (MIP). When the laser was tuned to the Al I 308.21 nm line, they reported an enhancement factor of 5 and 8 for Al I 394.4 nm and Al I 396.15 nm lines, respectively, in comparison to a 0.5 nm offresonance ablation with the same fluence. They also tuned the laser to the Mo I 313.26 nm line to ablate a steel alloy containing 0.92% of molybdenum. Collisionally assisted fluorescence from several elements contained in the sample was then recorded. Signal enhancements ranging from 3-fold for Mo to 1.5-fold for Ni, Nb, and Fe (with concentrations of 0.28, 0.11 and 83% w/w, respectively) were observed when compared to off-resonant ablation for the same fluence.

In a more recent paper, Cleveland and Michel investigated RLIBS without the use of a MIP, by exciting and detecting various elements present in a relatively high concentration in steel alloys.<sup>23</sup> When the laser ablation wavelength was tuned to a gas-phase transition in iron, signal enhancement was observed for the minor constituents W, Mo and Cr (with concentrations of 5.7, 4.61 and 2.72% w/w, respectively) as well as for iron (76% w/w) itself. They also explored the applicability of RLIBS for

quantitative analysis when the laser was tuned to the W I 255.14 nm line. Using the collisionally assisted fluorescence of the W I 522.47 nm line, the calibration curve for that line was shown to be linear and the LoD was estimated to be 4% for tungsten in steel.

The purpose of this study is to investigate the RLIBS technique by tuning the laser to a specific line of an alloy matrix element and measuring the emission lines of trace elements, i.e. elements with a concentration much smaller than 1% (unlike ref. 23, where the emission of minor or major elements was studied). This approach is thus complementary to our previous RLIBS investigation, where the trace element of interest was excited resonantly by the laser.<sup>24</sup> For the present purpose, we excited an aluminum line in aluminum alloys and measured simultaneously traces of Mg and Si contained in the alloys. We examined firstly the influence of the main experimental parameters, such as the wavelength (spectral selectivity), the laser fluence and acquisition delay, on the net intensity of the Mg I 285.2 nm line. Then, based on the optimum parametric conditions found, we studied the analytical figure of merit of RLIBS for both the Mg I 285.2 nm and Si I 288.16 nm lines in comparison with conventional LIBS. We achieved LoDs of 0.75 ppm  $(7.5 \times 10^{-5} \% \text{ w/w})$  for Mg and 85 ppm  $(8.5 \times 10^{-3} \% \text{ w/w})$ for Si at a laser fluence of  $1.78 \text{ J cm}^{-2}$ .

## **Experimental setup**

### Laser module characteristics

The experiments were carried out using an OPO laser (Opolette, (HE) 355 II + UV, Opotek Inc.). The pulse duration is 5 ns at full width at half maximum (FWHM) and the repetition rate can be adjusted up to 20 Hz. The OPO was pumped by a 355 nm frequency-tripled Q-switched Nd:YAG laser. The wavelength of the output laser pulse can be tuned from 210 nm to 340 nm and from 400 nm to 2.2 µm, and the corresponding energy per pulse ranges from 150 µJ (at about 355 nm) to 9 mJ (at about 410 nm). The wavelength can be adjusted through control software by minimum steps of 10 pm. The spectral line width ranges from about 67 pm  $(4 \text{ cm}^{-1})$  at 410 nm to about 343 pm  $(7 \text{ cm}^{-1})$  at 700 nm. The laser beam was focused by means of a UV-grade fused-silica plano-convex lens (f = 100 mm, diameter = 100 mm) on the sample surface at normal incidence. Prior to focusing, an iris diaphragm was used to improve the spatial profile of the output laser beam. The ablation laser spot on the surface of the sample was nearly circular and its diameter (D) was estimated to be about 100  $\mu$ m. To perform this estimation, the lateral dimensions of the craters were acquired for several ablation energies. Assuming the beam to have a radial Gaussian profile, the beam radius was determined from the slope of the square of the crater diameters plotted as a function of the logarithm of the pulse energy.<sup>25</sup> For this experiment, the ablation energy (E) was varied from about 20 µJ to 200 µJ and was adjusted using a set of neutral density filters. The fluence (F) that was used for experimental parameter optimization ranged from about 0.76 to 8.03 J cm<sup>-2</sup> and was calculated using the relation<sup>25</sup> F = 8E/ $\pi D^2$ . The repetition rate was set to 10 Hz.

#### Materials

The experiments have been performed in air at atmospheric pressure using polished disc-shaped aluminum standard samples provided by Alcan. A sample containing 150 ppm of magnesium (AL 3003) was used for optimization of the experimental parameters. For plotting the calibration curve, three other aluminum standard samples were used. The concentrations of magnesium and silicon in these standard samples are given in Table 1.

#### Collection and detection systems

A schematic of our experimental setup is shown in Fig. 1. Light emitted from the aluminum laser-induced plasma plume is imaged by using a telescope made of two UV-grade fused-silica bi-convex spherical lenses (diameter = 25.4 mm, f = 35 and 75 mm), with a spacing of 20 mm. The detection axis is 45° off the normal to the target surface. The collimated light from the first lens was focused onto the entrance of a cylindrical optical fiber bundle composed of an assembly of 10 optical fibers of 100 µm core diameter, with input placed ~7.5 cm behind the collecting lens. The position and angle of the fiber bundle were determined by optimizing the signal. At the other end of the bundle, the fibers were aligned for optimal light transmission through the spectrometer slit.

The output of the optical fiber bundle was positioned at the entrance slit of a Czerny-Turner spectrometer (Spectra Pro 500i, Acton Research Corp.). The focal length of the spectrometer was 0.5 m while its effective aperture was f/6.5. It was equipped with 1200 lines per mm grating blazed at 300 nm. The spectrometer was coupled to an intensified CCD detector (Istar DH501-18F, Andor Technology) containing 690 × 128 pixels of area 25 mm<sup>2</sup>. The linear dispersion of about 1.5 nm mm<sup>-1</sup> and the spectral resolution, which was about 0.05 nm, were basically limited by the fiber core diameter since the spectrometer entrance slit width was somewhat larger. The scattered laser light was strongly attenuated by placing a fused-silica short-pass filter/UV 300 nm (XUS0300, Asahi Spectra Inc, USA) at the entrance slit of the spectrometer. The shot-noise level observed in the spectra and arising from the plasma emission was then strongly reduced.

An 8-channel programmable delay generator (model 9518+, Quantum Composers) was used to supply signals to the laser flash-lamp and Q-switch, and also to the intensifier of the ICCD detector. Regarding the acquisition temporal parameters, the acquisition delay (t) was varied from 0 to 50 ns and the gate width was maintained to 100 ns during all our experiments in order to cover the whole plasma life, this value being appropriate for the low fluences used in our experiments.

Table 1 Concentrations of magnesium and silicon (% w/w) in standard reference aluminum alloy samples

Sample code	Ma	c;	
Sample code	Mg	51	
AL 1200	0.016	0.17	
AL 3003	0.015	0.26	
AL 8006	0.0041	0.25	
AL a380.2	0.028	9.17	



Fig. 1 Schematic of the experimental setup.

#### Data acquisition parameters

In all the experiments, 1000 acquisition shots were performed at each of three sampling sites distant by about 300  $\mu$ m. Therefore, in this work, each measurement was obtained by averaging over these 3 sites, and each error bar represents the associated standard deviation. Data acquisition was controlled using a computer code developed in Lab View 7.1 (National Instruments, Austin, TX, USA). In order to provide a fresh surface for each measurement, the target was moved across the laser propagation axis using a manual laboratory-made two-axis micrometer translation stage. We note that our measurements of the Mg I 285.2 nm and Si I 288.16 nm lines were not normalized to a strong Al line to compensate for shot to shot fluctuations since no Al line was visible in our 281–291 nm spectral window.

## **Results and discussion**

#### Laser atomic transition

Fig. 2 shows the partial Grotrian diagram for the laser-induced Al atomic transition at 309.27 nm  $({}^{2}P_{3/2}^{0} \rightarrow {}^{2}D_{5/2})$  that was used as the line resonantly excited by the OPO laser in this work. The



**Fig. 2** Partial Grotrian diagram for excitation of magnesium from selective excitation of aluminum atoms. The dotted arrow symbolizes the collisional excitation of magnesium from aluminum excited resonantly by the OPO laser.

upper level <sup>1</sup>P<sub>1</sub><sup>0</sup> of Mg is excited either by direct collisions of the Mg atoms with the excited Al atoms or by free electrons having undergone superelastic collisions with the excited Al atoms. These free electrons may be present initially in the vapour or be created by the laser through photoionization or collisional ionization of the vapour. Finally the excited Mg atoms decay to their ground state  $({}^{1}S_{0})$  and the corresponding fluorescence at 285.21 nm was observed. This excitation/fluorescence scheme was selected by considering three main factors: (1) the tuning wavelength range of the OPO laser (200 nm-340 nm), (2) the high spontaneous decay rate of the excited aluminum line (A = $7.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  for Al I 309.27 nm),<sup>26</sup> and (3) the closeness of the upper energy levels of Al and Mg. Using this scheme, we studied the influence of the experimental parameters on the Mg I 285.21 nm signal intensity in aluminum alloys, namely: the laser wavelength, the acquisition delay, and the laser fluence. For this investigation we used the aluminum sample AL 3003 (Table 1). Once the optimal conditions were identified, we used them to plot the calibration curves and then determine the on- and off-resonance LoDs and compare them with the LoD obtained by conventional LIBS under the optimal conditions.

#### Laser wavelength

In order to verify the spectral selectivity of the RLIBS scheme, we plotted the net intensity of the Mg I 285.21 nm line as a function of the OPO laser wavelength, which was varied from 301 to 320 nm, as shown in Fig. 3. This experiment was performed at a fluence of 1.53 J cm<sup>-2</sup> and an acquisition delay of 15 ns. (As shown below (Fig. 5(a)), the value 1.53 J cm<sup>-2</sup> is within the range of values providing the highest ratio between the on- and off-resonance signals for the Mg I 285.2 nm line.) Using the optical images of the craters produced from numerous laser shots, we verified that there was no significant displacement of the laser



**Fig. 3** Net intensity for the Mg I 285.21 nm line as a function of the laser wavelength for a laser fluence of  $1.53 \text{ J cm}^{-2}$ . The acquisition delay was t = 15 ns and the sample contained 150 ppm of Mg. The insets show the partial Grotrian diagrams for aluminum that are relevant to the spectral window.

spot, which could affect the measurement of the line intensity, over this spectral range. As can be seen from Fig. 3, the maximum intensity of the Mg line was recorded when the excitation wavelength matched the intense aluminum lines at 308.21 nm and 309.27 nm, which correspond to the  ${}^{2}P_{1/2}^{0} \rightarrow$  $^{2}D_{3/2}$  and  $^{2}P_{3/2}^{0} \rightarrow ^{2}D_{5/2}$  transitions, respectively. The Mg intensity vanishes within  $\sim 10$  nm when departing from these wavelengths. The Mg I 285.21 nm fluorescence signals for the 308.21 nm and the 309.27 nm excitation wavelengths are nearly equal. This is likely due to the similar properties of the two aluminum lines, which are characterized by the transition rates  $A = 6.3 \times 10^{7} \text{ s}^{-1}$  and  $A = 7.4 \times 10^{7} \text{ s}^{-1}$ , respectively.<sup>26</sup> To clearly illustrate the resonance effect in our experiments, the fluorescence signal acquired when tuning the laser wavelength at 309.27 nm (on resonance) is compared with that acquired at 320 nm (off resonance).

#### Acquisition delay

Fig. 4 shows the dependence of the signal-to-noise ratio (SNR) of the Mg I 285.2 nm line on the acquisition delay for the laser fluence of 1.53 J cm<sup>-2</sup> when the wavelength was tuned on resonance. The delay time t = 0 corresponds to the starting of the plasma ignition. As can be observed, the SNR reaches a maximum near 15 ns. This behavior of the line emission expresses the antagonism between the strength of the line intensity and the background noise. At short delay (few ns) the Mg I 285.2 nm line is intense as well as the continuum emission and the noise. As the acquisition delay increases, both the signal and the noise drop until vanishing beyond 50 ns, but the signal drops somewhat more slowly initially, producing a maximum in the SNR. This trend is similar to that observed under typical LIBS conditions (i.e. at much higher fluences) with the notable difference that in LIBS, the timescale is in the microsecond range instead. We checked that the optimum acquisition delay was relatively constant over the range of laser fluences  $\sim 1$  to 2 J cm<sup>-2</sup>.



**Fig. 4** Signal-to-noise ratio for the Mg I 285.21 nm line as a function of the acquisition delay for a laser fluence of  $1.53 \text{ J cm}^{-2}$ . The laser wavelength was tuned on resonance (309.27 nm).

#### Laser fluence

Fig. 5(a) shows a log-log plot of the net intensity of the Mg I 285.21 nm line as a function of the laser fluence. The net intensity was increased by 1 (arbitrary positive number) to enable its representation on a log scale. For comparison, the measurements were conducted for laser wavelengths tuned to 309.3 nm (on resonance) and 320 nm (off resonance). The acquisition delay was set to 15 ns, based on results shown in Fig. 4. The increase of the on- and off-resonance signals with the fluence observed in Fig. 5(a) is associated with both the increase of the amount of ablated material (as will be shown in the next section) and of the temperature of the plasma, as more energy is delivered to the target and the plasma when the fluence increases. When the laser was tuned off resonance (320 nm), the intensity of the Mg line was insignificant at fluences below  $\sim$ 1.78 J cm<sup>-2</sup> probably because of the low or even absence of ablation. However, when the laser was tuned on resonance (309.27 nm), the fluorescence signal emitted by the Mg line could be detected at the lower fluence value of  $\sim 1.02$  J cm<sup>-2</sup>,



**Fig. 5** (a) Net intensity + 1 for the Mg I 285.21 nm line as a function of the laser fluence. (b) SNR + 1 for the Mg I 285.21 nm line as a function of the laser fluence. Results are shown for a laser wavelength tuned either on (309.27 nm) or off (320 nm) resonance. The acquisition delay was 15 ns. The sample contained 150 ppm of Mg. The inset shows the enhancement ratio between the on-resonance and off-resonance net intensity + 1 as a function of the laser fluence.

indicating that selective absorption occurred in the ablated material. The threshold fluence values  $\sim$ 1.78 J cm<sup>-2</sup> and  $\sim$ 1.02 J cm<sup>-2</sup> actually depend on the concentration of Mg in the sample since a higher amount of ablated matter is required to detect a lower concentration of Mg. For laser fluences exceeding  $\sim 5$  J cm<sup>-2</sup>, the on- and off-resonance net intensities tend to coincide. This behavior was expected because, as the fluence increases, the plasma temperature also increases and there are fewer and fewer Al atoms in the low lying  ${}^{2}P_{3/2}^{0}$  state, so that selective absorption becomes negligible compared to inverse Bremsstrahlung, which becomes the dominant absorption mechanism. The inset in Fig. 5(a) represents the enhancement ratio, which is defined as the ratio between the on-resonance and offresonance net intensity + 1 as a function of the laser fluence. As can be seen, the enhancement ratio has a peak of about 17 at fluences lower than  $\sim$ 2 J cm $^{-2}$ , which represents the maximum useful fluence for RLIBS. We note that the enhancement ratio at lower fluences depends on the number (here +1) added to the net intensity and would be higher for a smaller number.

Since the analytical figures of merit discussed below are based on the SNR, we plotted in Fig. 5(b) the SNR + 1 for the Mg I 285.2 nm line as a function of the laser fluence. In contrast to Fig. 5(a), where the net intensity of the Mg line increases continuously with the fluence, the SNR reaches a maximum value at ~1.78 J cm<sup>-2</sup> and ~2.55 J cm<sup>-2</sup> for on- and off-resonance ablation, respectively. Furthermore, one can notice that the on- and off-resonance SNRs practically coincide for laser fluences higher than ~2.55 J cm<sup>-2</sup> in contrast to ~5 J cm<sup>-2</sup> for the net intensity.

We note that the fluence value of  $\sim 1.78 \text{ J cm}^{-2}$ , where the Mg signal starts to be detectable when the laser was off resonance (320 nm), corresponds approximately to estimations of the ablation threshold fluence of aluminum (*i.e.* the fluence for which ablation becomes significant) found in the literature. As a matter of fact, the ablation threshold fluence in aluminum was estimated experimentally to be 3.64 and 1.30 J cm<sup>-2</sup> for a Nd:YAG 5 nanosecond laser pulse at 266 and 532 nm,<sup>27</sup> respectively. All these values are also consistent with the value of 2 J cm<sup>-2</sup> reported in ref. 28 from a thermal model, where, however, the influence of the laser wavelength was not taken into account.

### Surface damage

Since, from Fig. 5, the threshold fluence for detection of the Mg I 285.21 nm line differs whether the laser is tuned on- or offresonance, it is interesting to determine how this observation is correlated with the damage inflicted on the sample by the laser.

Fig. 6 shows three-dimensional (3D) images of surface morphologies obtained by a profilometer based on optical coherence tomography (OCT)<sup>29</sup> for fluences of 0.76, 1.27, 1.78 and 5.4 J cm<sup>-2</sup>. Each image is the result of 1000 laser shots on the same site. The measurements have been repeated for 3 different sites on the same sample. The height variations from site to site are estimated to be 10–15%, so that the images shown in Fig. 6 can be considered as well reproducible.



**Fig. 6** OCT three-dimensional images of damages produced on an aluminum sample using 1000 laser shots at fluences (a) 0.76, (b) 1.27, (c) 1.78 and (d) 5.4 J  $cm^{-2}$  for on- and off-resonance lasers.

The 3D images show that for the lowest fluence of  $0.76 \,\mathrm{J}\,\mathrm{cm}^{-2}$ , the damage induced by the laser is not distinguishable from the normal surface roughness for both on- and off-resonance ablation. For this low fluence, the Mg signal is negligible in both cases, as can be seen in Fig. 5(a). For a fluence of 1.27 J cm<sup>-2</sup>, changes of the surface morphology become apparent but remain quite modest and seem to be mostly limited to the upper part of the mean surface plane. Since the total mass must be conserved, we assume that the spikes have a lower mass density than the bulk material. Although the surface morphologies for on- and offresonance ablation are similar (while more pronounced for onresonant ablation), the Mg signal is detectable only with the onresonance laser. For the fluence of 1.78 J cm<sup>-2</sup>, a crater (*i.e.* a depletion below the mean surface plane) clearly appears in onresonance ablation in contrast to the two preceding fluences, as well as to the off-resonance case at the same fluence. The crater volume under the mean surface plane corresponds approximately to 23 ng of the bulk material. At this fluence, the Mg signal starts to be detectable with the off-resonance laser. Finally, for 5.4 J cm<sup>-2</sup>, the craters are significant both for the on- and off-resonance lasers and the crater volumes correspond approximately to 4.60 µg and 4.25 µg of the bulk material, respectively. For such high fluences, the Mg signal is practically the same in both cases.

Fig. 6 shows that differences between on- or off-resonance ablation appear most clearly at the fluence of 1.78 J cm $^{-2}$ , which also corresponds to the on-resonance peak of the SNR (Fig. 5(b)). For that fluence, a crater clearly appears on resonance but not yet off resonance. In ref. 24 we observed a behavior quite similar to Fig. 5(b), *i.e.* two threshold fluences, in the context of the detection of lead in copper alloys when using on- and off-resonance lasers. However, since in that work the trace element (lead) was excited resonantly, we found no difference in the surface morphology between the two cases. In this work, significant differences appear because the major element is excited resonantly, and thus more laser energy is transferred to the plasma. This result is consistent with that of ref. 22, where it was shown that, for a low (undetermined) laser fluence the ablation rate of a thin film of chromium oxide was higher when the laser was tuned to the Cr I 320.92 nm line, when compared to off-resonance ablation. The enhanced ablation is likely due to the higher plasma temperature resulting from resonant absorption at the surface of the target. When a trace element is excited, the temperature increase is not sufficient to affect notably the ablation rate.

#### Analytical figures of merit

Using the parameters, identified in the previous sections, that optimize the SNR for the Mg I 285.21 nm line, namely the resonance wavelength for aluminum  $\lambda = 309.27$  nm, the acquisition delay t = 15 ns, and the laser fluence F = 1.78 J cm<sup>-2</sup>, we plotted the calibration curve for that Mg line, *i.e.* the SNR as a function of the concentration in the standard samples listed in Table 1. The result is shown in Fig. 7(a). Using the same parameters, we could also plot the on-resonance calibration curve for the Si I 288.16 nm line, which appeared in the same spectral window as the Mg I 285.21 nm line, which is shown in Fig. 7(b). For the sake of comparison, we also plotted the off-resonance (320 nm) calibration curves. In all cases we assumed that the calibration curve intercepts the point (0,0).

We note that the calibration curves for Mg are very close to straight lines, indicating the absence of self-absorption in the plasma. Furthermore, in Fig. 7(b), the concentrations of Si in the on-resonance case are grouped in only two spots (one in the range 0.17-0.26% w/w and the other at 9.17% w/w), forcing the linearity of the calibration curve. In the off-resonance case, only the highest Si concentration (9.17% w/w) could be detected.

From the calibration curves, the LoD for Mg was estimated to be 0.75 ppm and 39 ppm for the on-resonance (309.27 nm) and off-resonance (320 nm) lasers, respectively. For Si, the corresponding values for the LoD were 85 ppm and 5000 ppm respectively. These values were estimated on the basis of the IUPAC  $3\sigma$ -convention,<sup>30</sup> where  $\sigma$  is the standard deviation of the background noise.

We list in Table 2 the LoDs for the Mg I 285.21 nm and Si I 288.16 nm lines achieved using RLIBS, RELIBS,<sup>20</sup> as well as LIBS for two different fluences. Table 2 shows that RLIBS at the relatively low ablation fluence F = 1.78 J cm<sup>-2</sup> yields LoDs for Mg and Si similar to those obtained for LIBS<sup>31</sup> using the much higher fluence of 64 J cm<sup>-2</sup>. In comparison to either LIBS at an



**Fig. 7** (a) Signal-to-noise ratio for the Mg I 285.21 nm line as a function of the magnesium concentration. (b) Signal-to-noise ratio for the Si I 288.16 nm line as a function of the silicon concentration, the inset zooms in the tendency of the lower concentrations. The laser fluence was 1.78 J cm<sup>-2</sup> and the acquisition delay was 15 ns.

 Table 2
 Limit of detection for the Mg I 285.21 nm and Si I 288.16 nm lines for high- and low-fluence LIBS, RELIBS, and RLIBS. The fluences are specified as well as the excitation fluence (second pulse) for RELIBS

		LoD (ppm)
RLIBS (1.78 J cm $^{-2}$ )	Mg	0.75
	Si	85
LIBS $(1.78 \text{ J cm}^{-2})$	Mg	39
	Si	5000
LIBS (64 J cm $^{-2}$ )	Mg	1.5
	Si	80
RELIBS $(3.8 \text{ J cm}^{-2}; 1.1 \text{ J cm}^{-2})$	Mg	21
	Si	1438

ablation fluence of  $1.78 \text{ J cm}^{-2}$  or RELIBS<sup>24</sup> (that used two lasers, one for ablation at 3.8 J cm<sup>-2</sup> and the other for excitation at 1.1 J cm<sup>-2</sup>), the LoDs obtained with RLIBS are one order of magnitude lower. Since RLIBS is a particular case of RELIBS where the ablation fluence is zero, this result is explained by our search of RELIBS optimal parameters constrained to ablation fluences higher than excitation fluences.

## Conclusions

The RLIBS technique was applied to the detection of magnesium and silicon traces in aluminum alloys through selective excitation of the Al I 309.27 nm line. The excitation of the trace elements was then induced through particle collisions with the OPO laser-excited aluminum atoms inside the vapour produced by the same laser pulse. We first investigated the influence of the main experimental parameters, namely: wavelength, acquisition delay and laser fluence, in order to optimize the SNR and then evaluated the figures of merits of this technique for analytical purposes. Optimization of the SNR of the Mg I 285.21 nm line was achieved for an acquisition delay of 15 ns and a laser ablation fluence of about 1.78 J cm $^{-2}$ , for a fixed temporal gate width of 100 ns. Furthermore, the SNR of the Mg I 285.21 nm line was shown to exhibit a clear maximum when the excitation wavelength matched the plasma resonant transition of the Al atoms at 309.27 nm.

Besides the wavelength, the ablation fluence appears to be a critical parameter for observing a resonance effect, and consequently to extract the full potential of the RLIBS technique. Indeed, resonant absorption appeared to be optimized when the ablation fluence was close to the usual off-resonance ablation threshold. When the fluence increases, the resonance effect vanishes as a consequence of the higher plasma temperature, which decreases the population of the low energy levels of aluminum.

The OCT measurements revealed significant differences in the surface morphology between on- and off-resonance ablation when the laser fluence was close to the (off-resonance) ablation threshold ( $\sim$ 1.78 J cm<sup>-2</sup>, in the present case). Indeed, a crater clearly appeared below the mean surface plane for on-resonance ablation, while for off-resonance ablation surface damages are only seen above that plane. This fluence value also corresponds to the maximum on-resonance SNR. At much higher fluences, similar deep craters appear for both on- and off-resonance ablation.

Using the optimum operating conditions, calibration curves for Mg I 285.21 nm and Si 288.16 nm were plotted to estimate the LoDs. The LoDs obtained (0.75 and 85 ppm, respectively) are in the same range as those obtained using LIBS under typical conditions, *i.e.* using a much higher fluence, and were one order of magnitude smaller than those obtained either for LIBS at a low fluence or RELIBS (under the constraint that the ablation fluence is larger than the excitation fluence). The resonance effect in RLIBS appears to be very significant considering that a much smaller amount of matter is required than in conventional LIBS to get comparable LoDs.

This work shows that RLIBS is a very appealing technique for multi-element analysis of samples requiring minimal damages, such as for very small samples and precious artefacts. In addition, RLIBS can be performed using compact and rugged analysis systems.

## Acknowledgements

The authors are grateful to B. Gauthier at the NRC-IMI for assistance in measuring the surface profiles by Optical

Coherent Tomography. This work was mainly supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

## References

- 1 D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Wiley, New York, USA, 2006.
- 2 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications, ed. A. W. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter, Cambridge University Press, UK, 2006.
- 3 G. Asimellis, S. Hamilton, A. Giannoudakos and M. Kompitsas, Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, **60**, 1132–1139.
- 4 B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston and O. Barthélemy, Influence of the laser pulse duration on laser-produced plasma properties, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2004, 13, 223.
- 5 L. A. Emmert, R. C. Chinni, D. A. Cremers, C. R. Jones and W. Rudolph, Comparative study of femtosecond and nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy of depleted uranium, *Appl. Opt.*, 2011, **50**, 313.
- 6 V. I. Babushok, F. C. DeLucia Jr, J. L. Gottfried, C. A. Munson and A. W. Miziolek, Double pulse laser ablation and plasma: laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, **61**, 999.
- 7 L. St-Onge, V. Detalle and M. Sabsabi, Enhanced laserinduced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, **57**, 121.
- 8 S. V. Piscitelli, L. M. A. Martínez, C. A. J. Fernández, J. J. González, X. L. Mao and R. E. Russo, Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: experimental study of lead emission intensity dependence on the wavelengths and sample matrix, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 147.
- 9 O. Balachninaite, A. Baškevičius, K. Stankevičiute, K. Kuršelis and V. Sirutkaitis, Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with 1030 and 257.5 nm wavelength femtosecond laser pulses, *Lith. J. Phys.*, 2010, **50**, 105.
- 10 K. Rifai, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi and M. Chaker, Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 276.
- 11 M. Oba, Y. Maruyama, K. Akaoka, M. Miyabe and I. Wakaida, Double-pulse LIBS of gadolinium oxide ablated by femtoand nano-second laser pulses, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2010, **101**, 545.
- 12 C. D. Gehlen, P. Roth, Ü. Aydin, E. Wiens and R. Noll, Timeresolved investigations of laser-induced plasmas generated by nanosecond bursts in the millijoule burst energy regime, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, **63**, 1072.
- 13 W. Sdorra, A. Quentmeier and K. Niemax, Basic investigations for laser microanalysis: II. Laser-induced fluorescence in laser-produced sample plumes, *Mikrochim. Acta II*, 1989, 2, 201.

- 14 I. B. Gornushkin, S. A. Baker, B. W. Smith and J. D. Winefordner, Determination of lead in metallic reference materials by laser ablation combined with laser excited atomic fluorescence, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, **52**, 1653.
- 15 F. H. Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk and C. Becker, Analysis of heavy metals in soils using laserinduced breakdown spectrometry combined with laserinduced fluorescence, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, 56, 933.
- 16 S. L. Lui, Y. Godwal, M. T. Taschuk, Y. Y. Tsui and R. Fedosejevs, Detection of lead in water using laserinduced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 1995.
- 17 S. Laville, C. Goueguel, H. Loudyi, F. Vidal, M. Chaker and M. Sabsabi, Laser-induced fluorescence detection of lead atoms in a laser-induced plasma: an experimental analytical optimization study, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 347.
- 18 H. Loudyi, K. Rifai, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker and M. Sabsabi, Improving laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) performance for iron and lead determination in aqueous solutions with laser-induced fluorescence (LIF), *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 1421.
- 19 X. K. Shen, H. Wang, Z. Q. Xie, Y. Gao, H. Ling and Y. F. Lu, Detection of trace phosphorus in steel using laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence, *Appl. Opt.*, 2009, **48**, 2551.
- 20 C. Goueguel, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi and M. Chaker, Investigation of resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of aluminium alloys, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, **25**, 635.
- 21 S. L. Lui and N. H. Cheung, Minimally destructive analysis of aluminum alloys by resonance-enhanced laser-induced plasma spectroscopy, *Anal. Chem.*, 2005, 77, 2617.
- 22 D. Cleveland, P. Stchur, X. Hou, K. X. Yang, J. Zhou and R. G. Michel, *Appl. Spectrosc.*, 2005, **59**, 1427.
- 23 D. Cleveland and R. G. Michel, Microchem. J., 2010, 95, 120.
- 24 C. Goueguel, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker and M. Sabsabi, J. Anal. At. Spectrom., 2011, 26, 2452.
- 25 L. Hoffart, P. Lassonde, F. Légaré, F. Vidal, N. Sanner,
  O. Utéza, M. Sentis, J.-C. Kieffer and I. Brunette, *Opt. Express*, 2011, 19, 230.
- 26 http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/index.html.
- 27 L. M. Cabalin and J. J. Laserna, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, **53**, 723.
- 28 J. M. Vadillo and J. J. Laserna, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **95**, 147.
- 29 G. Lamouche, M. Dufour, B. Gauthier, V. Bartulovic, M. Hewko and J.-P. Monchalin, *Proc. SPIE*, 2007, 6429, 64292G.
- 30 IUPAC, General Aspects of Trace Analytical Methods IV. Recommendations for Nomenclature, Standard Procedures and Reporting of Experimental Data for Surface Analysis Techniques, 1979, vol. 51, p. 2247.
- 31 J. F. Y. Gravel, F. R. Doucet, P. Bouchard and M. Sabsabi, J. Anal. At. Spectrom., 2011, 26, 1354.