



Université Claude Bernard



Lyon 1

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **8 décembre 2017**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **TIAN Ye**

Titre de la thèse : « *Caractérisation de plasmas induits par laser et application de la LIBS assistée par surface à des échantillons en poudre ou en liquides* »



Résumé

La spectroscopie de plasma induit par laser (En anglais LIBS: laser-induced breakdown spectroscopy) est une méthode analytique de spectroscopie d'émission optique qui utilise un plasma induit par laser comme source de vaporisation, d'atomisation et d'excitation. Bien que la LIBS ait démontré sa polyvalence et ses caractéristiques attrayantes dans de nombreux domaines, les aspects quantitatifs de la LIBS sont considérés comme son talon d'Achille. D'un point de vue fondamental, cela peut être dû à la nature complexe du plasma induit par laser comme source d'émission spectroscopique. La caractérisation temporelle et spatiale du plasma induit par laser est considérée comme l'un des points clés pour comprendre les fondements de la technique LIBS. D'autre part, la LIBS est habituellement caractérisée par l'utilisation d'une ablation laser directe, sans traitement préalable de l'échantillon. Cela pourrait être assez limitant en particulier pour certains types de matériaux tels que des poudres ou des liquides. Une préparation adéquate ou un traitement approprié de l'échantillon permettant le dépôt d'un film mince et homogène de l'échantillon sur une surface métallique pourrait grandement augmenter le potentiel de la LIBS en vue d'obtenir de meilleures performances analytiques, et notamment une meilleure sensibilité et un effet de matrice réduit.

On parle alors de LIBS assistée par surface car la matrice métallique contribue à une augmentation de la température du plasma.

Le présent travail de thèse est donc motivé par deux aspects importants de la technique LIBS: la connaissance du plasma induit par laser comme source d'émission spectroscopique, et de nouvelles méthodes de préparation des échantillons pour améliorer la performance analytique de la LIBS, notamment pour des échantillons comme poudres et liquides visqueux.

La première partie de cette thèse (chapitre 2) est consacrée à la caractérisation du plasma induit sur des échantillons de verre, en fonction de la longueur d'onde du laser, infrarouge (IR) ou ultraviolet (UV), et du gaz ambiant, de l'air ou de l'argon. L'imagerie spectroscopique et la spectroscopie d'émission résolue en temps et en espace sont utilisées pour le diagnostic du plasma. La deuxième partie de cette thèse est de développer des méthodes de préparation d'échantillons, déposés sur des surfaces métalliques pour l'analyse LIBS de poudres ainsi que de vins comme exemples de liquide. Au chapitre 3, nous avons appliqué la LIBS pour l'analyse quantitative dans des poudres (exemples de poudres : cellulose, alumine ainsi que de la terre).

Au chapitre 4, nous avons appliqué la LIBS pour la classification des vins français selon leurs régions de production. Deux modèles de classification basés sur l'analyse des composants principaux (PCA) et la forêt aléatoire (RF) sont utilisés pour la classification. A l'aide de ces applications, ce travail de thèse démontre l'efficacité de la méthode LIBS assistée par surface pour l'analyse de poudres (cellulose, alumine et sols) et de liquides (vins), avec une limite de détection dans l'ordre de ou sous la ppm et une réduction significative de l'effet de matrice.

Mots clés

Spectroscopie de plasma induit par laser, diagnostic de plasmas, LIBS assistée par surface, analyse quantitative, classification, effet de matrice, normalisation avec une référence interne.