



**HAL**  
open science

## LIBS et chimiométrie pour les applications nucléaires

J.-B. Sirven, M. El Rakwe, E. Vors, A. Pailloux

► **To cite this version:**

J.-B. Sirven, M. El Rakwe, E. Vors, A. Pailloux. LIBS et chimiométrie pour les applications nucléaires. Séminaire du DIM Analytics "Chimiométrie comment extraire le maximum d'information de vos données", Apr 2015, Paris, France. cea-02500824

**HAL Id: cea-02500824**

**<https://cea.hal.science/cea-02500824>**

Submitted on 6 Mar 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# LIBS et chimiométrie pour les applications nucléaires

J.-B. Sirven, M. El Rakwe, E. Vors, A. Pailloux

CEA Saclay, Département de Physico-Chimie

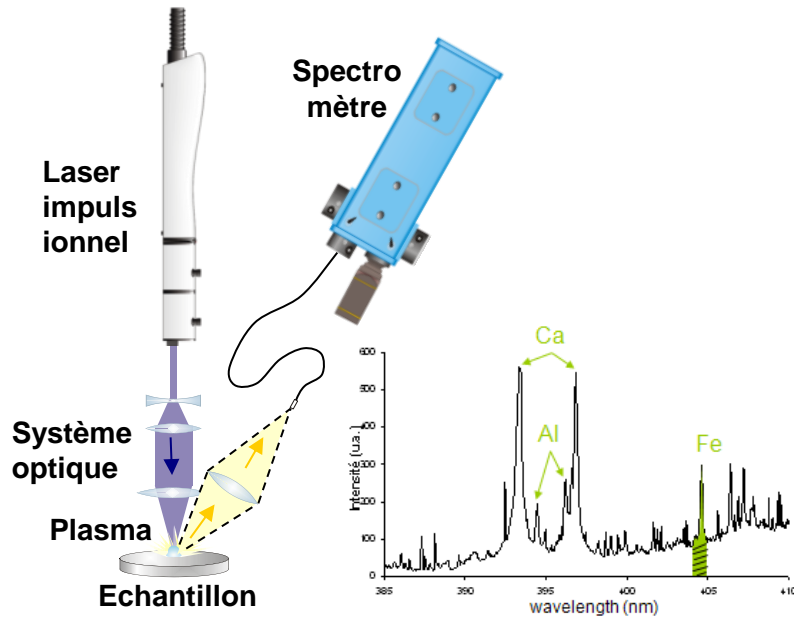
Matinée thématique du DIM Analytics :

**Chimiométrie : comment extraire le maximum d'information de vos données ?**

13 AVRIL 2015

# LA TECHNIQUE LIBS (LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)

## Spectroscopie d'émission optique de plasma créé par laser



- Tout optique** → mesure à distance
- Pas ou peu de préparation** d'échantillon
- Rapide** (secondes – minutes)
- Multiélémentaire** (la sensibilité dépend de l'élément)
- Compacte** → instrumentation (trans)portable



**La LIBS est une technique adaptée aux mesures sur site  
→ Intérêt fort lorsque l'échantillonnage est difficile (environnement hostile...)**



L'industrie nucléaire : des conditions spécifiques d'analyse élémentaire  
→ un bon cas pour la LIBS (analyse à distance, en ligne, in situ...)

- Des matériaux radioactifs manipulés en enceintes confinées

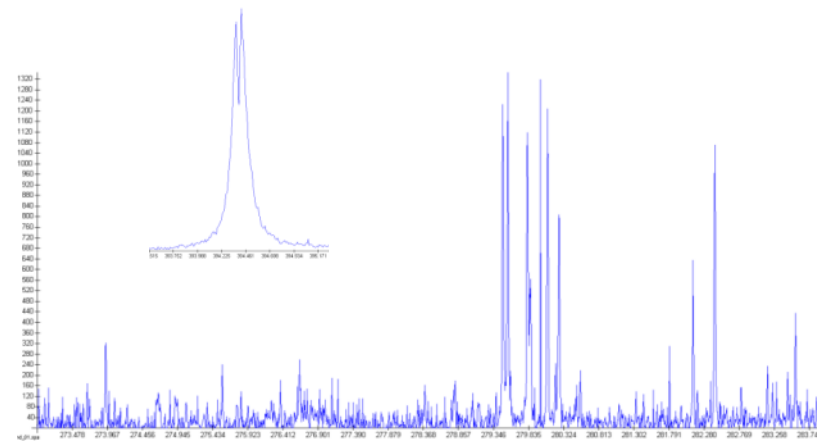
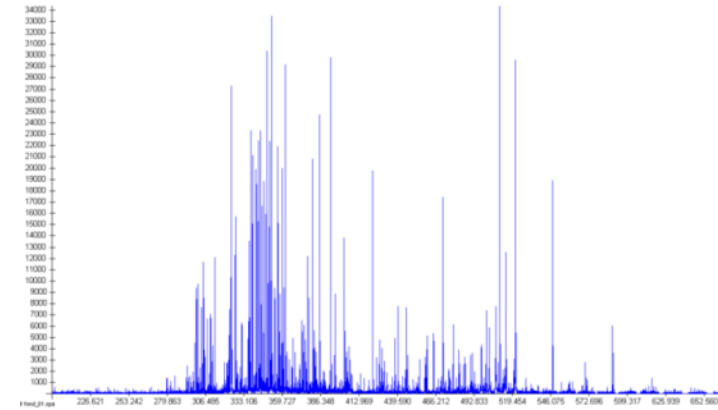


- Un accès limité dans le temps et dans l'espace



## Caractéristiques des données LIBS :

- Beaucoup de paramètres instrumentaux : longueur d'onde du laser, éclairage, paramètres temporels d'acquisition, etc.
- Grande dimension : les spectres peuvent avoir > 50 000 longueurs d'onde
- Bruit
- Fond spectral : détecteur + Bremsstrahlung
- Redondance (plusieurs raies par élément)
- Non linéarité possible entre les signaux et les concentrations (auto-absorption)
- Acquisition rapide → grande quantité de données



**Les méthodes chimiométriques permettent de gérer ces spécificités (dans une certaine mesure)**

## Quelques exemples d'applications dans le domaine nucléaire :

### 1. Analyse en ligne et contrôle de procédé

→ *Exploration de données temporelles*

→ *Robustesse des prédictions*

### 2. Lutte contre la prolifération nucléaire

→ *Identification de matériaux sensibles*

### 3. Inventaire de matériaux préalable au démantèlement nucléaire

→ *Classification*

## Contexte :

- **Analyse en ligne** : conditions de mesure variables, complexité physico-chimique des échantillons (surtout dans le domaine nucléaire), problématiques de l'échantillonnage et de l'étalonnage
- **L'optimisation de la mesure** : beaucoup de paramètres, phénomènes d'échantillonnage et d'excitation couplés, **signaux transitoires**

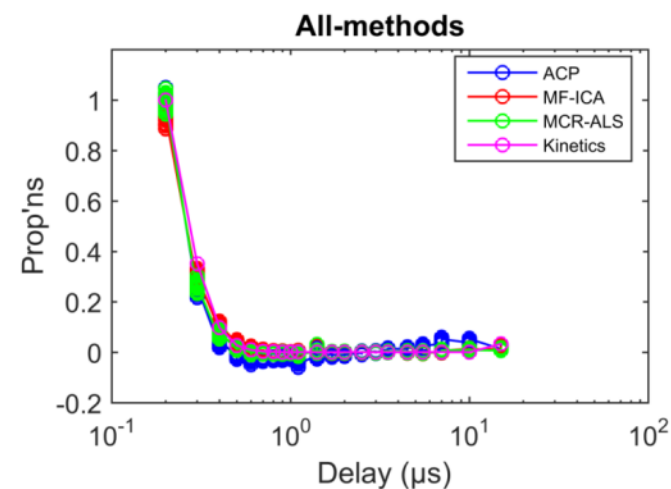
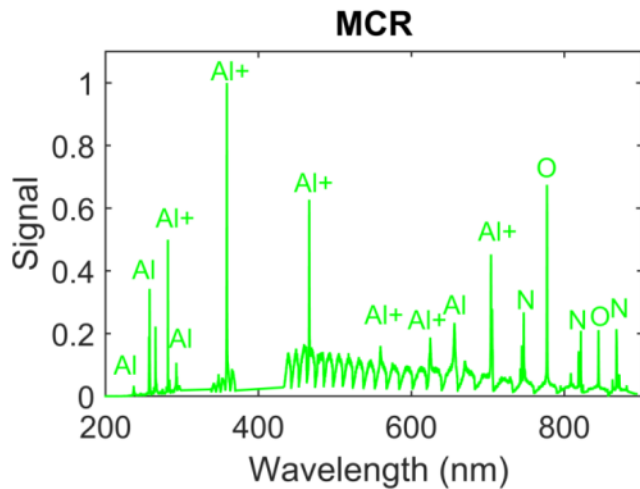
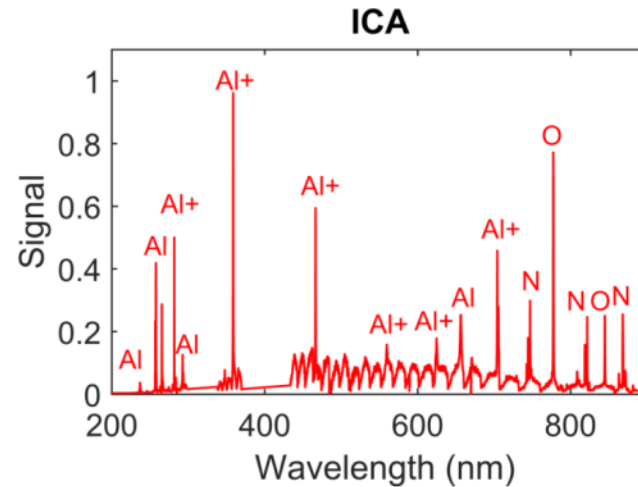
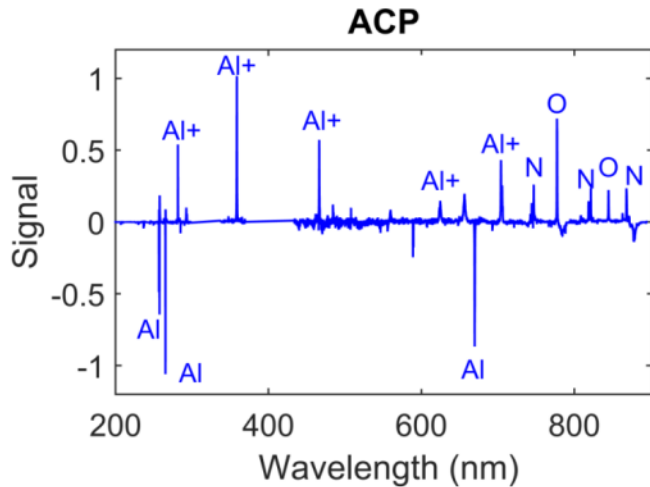
## Objectif :

- **Déterminer le potentiel de certaines techniques chimiométriques pour l'interprétation physique de l'évolution temporelle de spectres complexes, dans le but d'optimiser la mesure**

## Démarche :

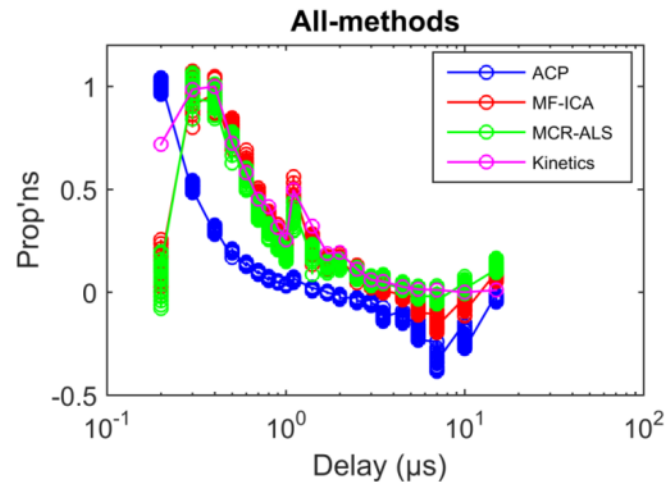
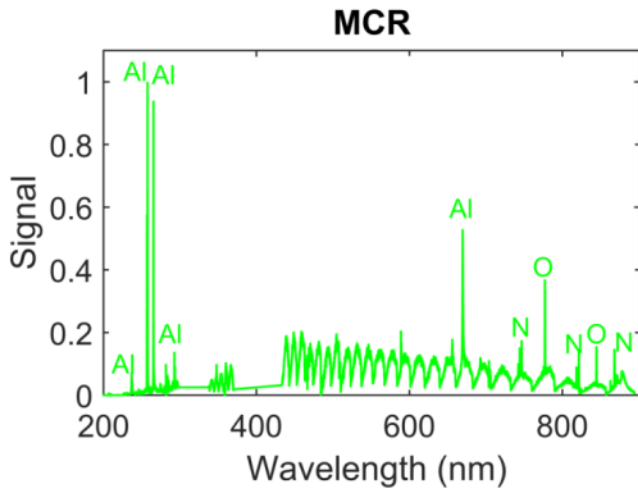
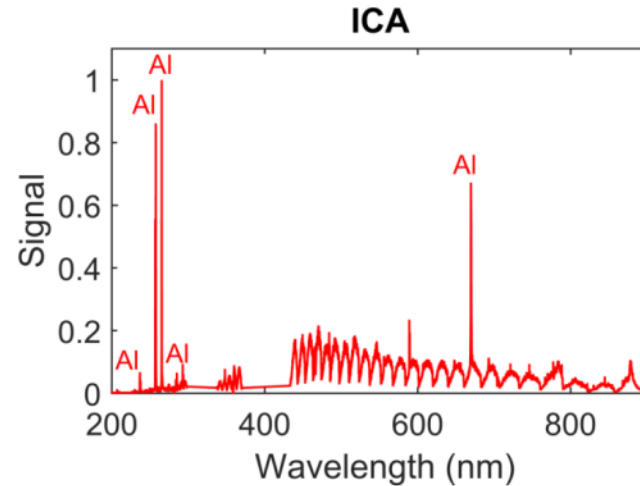
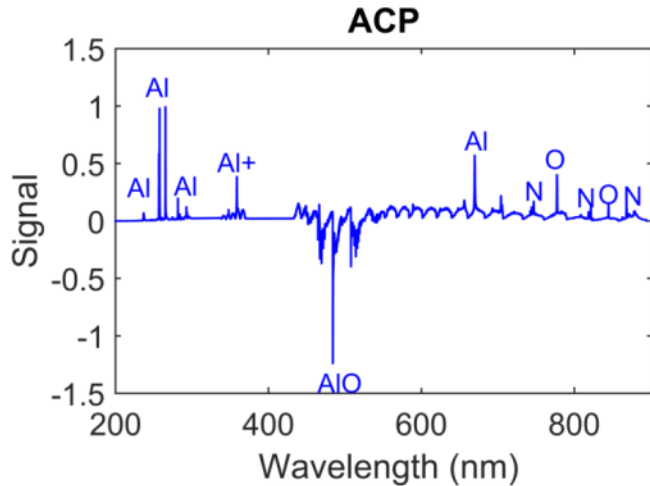
- Acquisition de spectres simples (Al pur) en faisant varier le délai après le tir laser
- Traitement des spectres par les méthodes ACP, (MF-)ICA et MCR-ALS
- Comparaison des résultats à ceux obtenus par la méthode classique (intensité des raies) pour déterminer la méthode décrivant le mieux l'évolution temporelle des spectres
- Application à un cas plus complexe (Fe pur)

## Première composante :

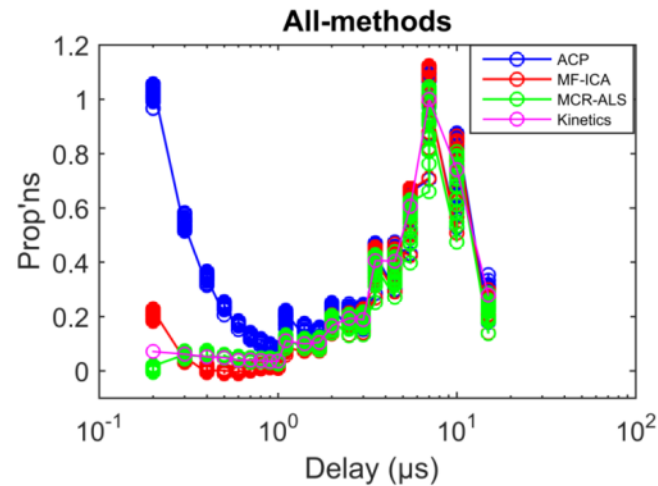
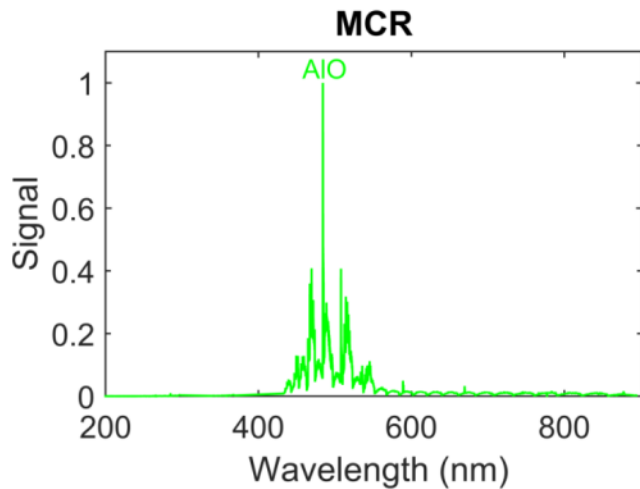
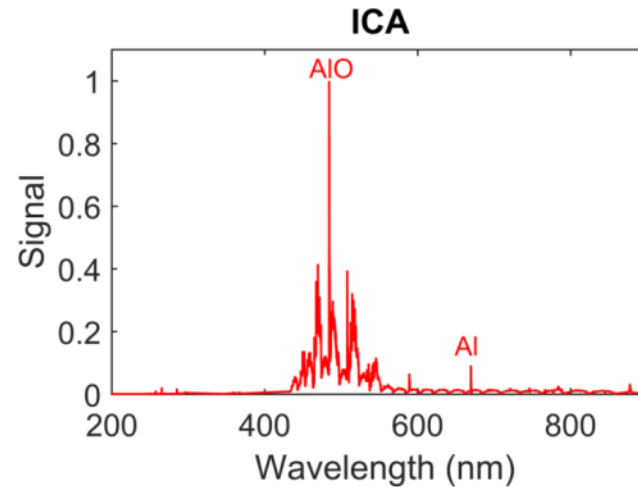
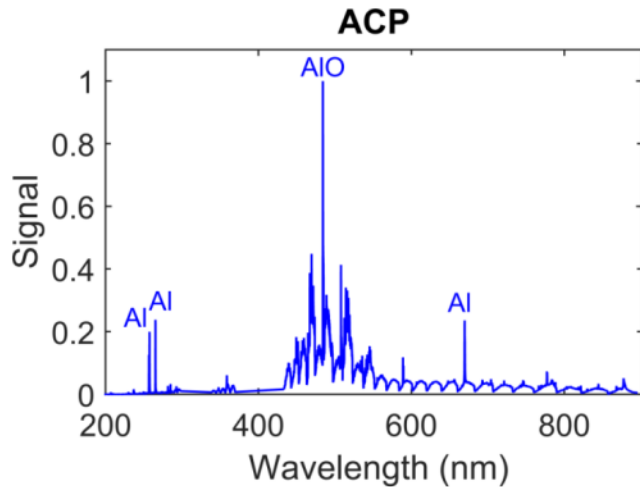




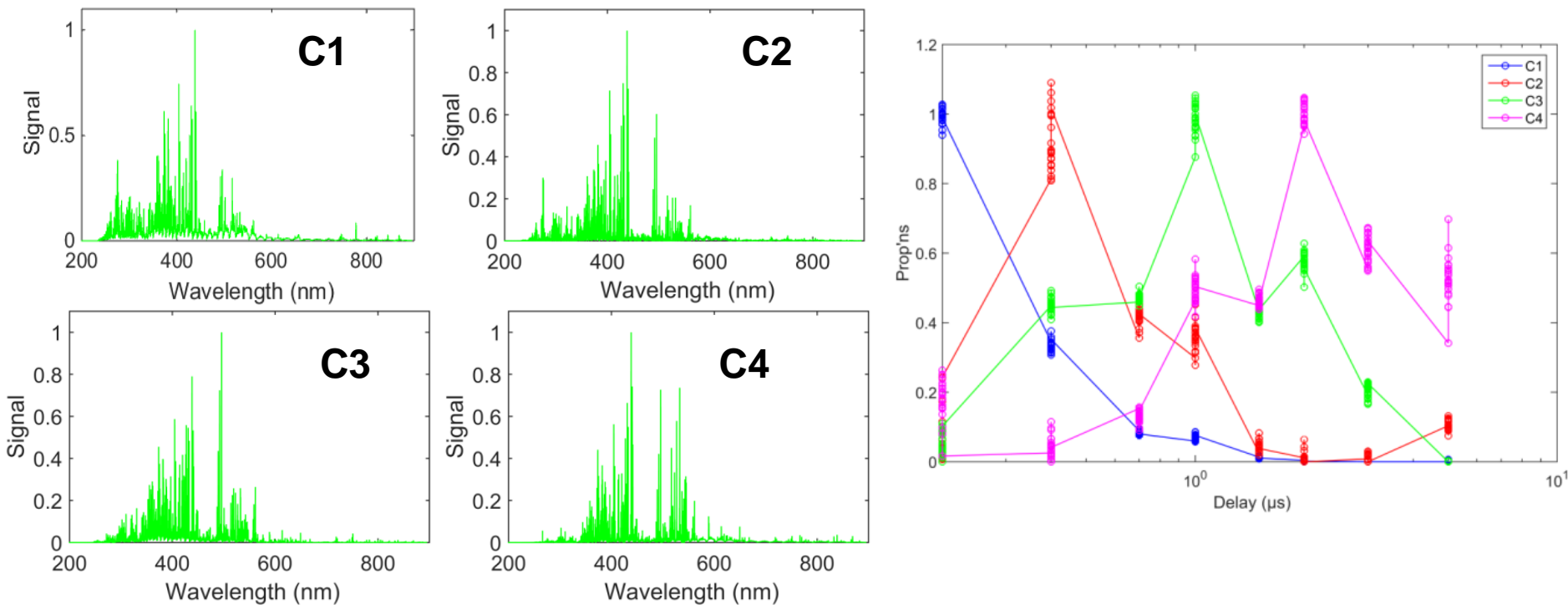
## Deuxième composante :



## Troisième composante :



## Cas du fer (MCR-ALS) :



Les composantes ne sont pas pures ( $\text{Fe}^+ / \text{Fe}$ )

C1 → C3 : le ratio  $\text{Fe}^+ / \text{Fe}$  diminue

C3 → C4 : les raies de Fe s'affinent

→ Robustesse des prédictions

E. Vors, K. Tchepidjian

**Données** : 13 échantillons d'acier, 25 spectres par échantillon, acquisition large bande (spectromètre à Echelle)

**Objectif** : identification robuste des échantillons par un modèle SIMCA

## Données 2011

80% des spectres → apprentissage  
20% des spectres → test du modèle  
(performances de référence)



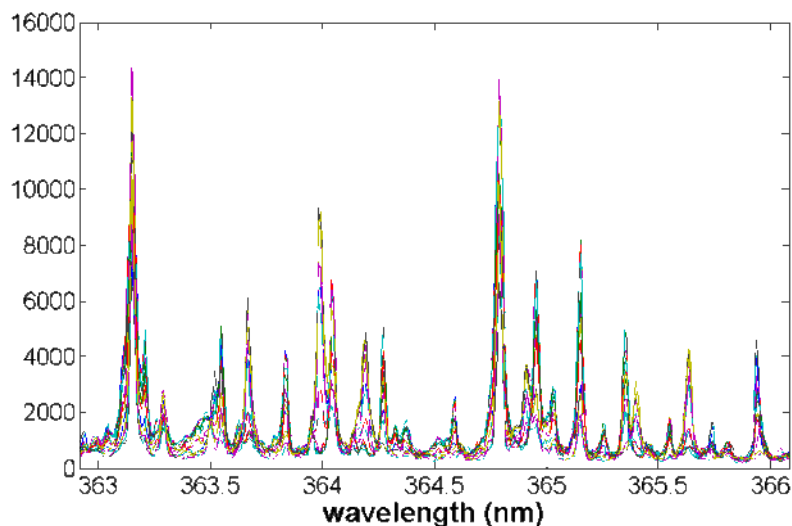
## Données 2012 (mêmes échantillons)

100% des spectres → validation de la robustesse du modèle



## Données 2014 (mêmes échantillons)

100% des spectres → test final de la robustesse du modèle



# 1. ANALYSE EN LIGNE ET CONTRÔLE DE PROCÉDÉ

→ Robustesse des prédictions

E. Vors, K. Tchepidjian

**2011 test set:**  
3.1% error rate

2011 test set – confusion matrix

		Real class												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Predicted class	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0
	7	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
	8	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0
	9	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0
	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0
	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5



2012 data – confusion matrix

		Real class												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Predicted class	1	47	32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	3	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	0	34	0	0	0	0	0	9	0	0
	6	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
	7	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
	8	0	0	3	0	0	0	0	47	0	0	0	0	0
	9	0	0	0	0	0	0	0	0	29	0	1	0	0
	10	0	0	2	0	0	0	0	3	20	50	14	0	0
	11	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	35	0	0
	12	0	0	0	0	16	0	0	0	0	0	0	41	0
	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50



**2012 data:**  
16% error rate

→ poor robustness

## Optimization using a full factorial DOE:

Factors	Levels
Input data	4
Preprocessing	6
Distance to the model	3
Classification threshold	6

2011 test set – confusion matrix

		Real class												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Predicted class	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0
	7	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
	8	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0
	9	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0
	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0
	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5

2012 data – confusion matrix

		Real class												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Predicted class	1	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
	7	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
	8	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
	9	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0
	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0
	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50

## Optimal parameters:

- Selection of lines using PCA components and an intensity threshold
- Preprocessing: normalization by the sum of emission lines + mean centering
- Distance criterion: residuals
- Any classification threshold

**Test final du modèle à la robustesse optimisée : prédiction de 3 échantillons « inconnus »**

**2014 test samples**

		Sample		
		1	2	3
Predicted class	1	0	76%	16%
	2	0	0	44%
	3	0	0	0
	4	0	0	0
	5	92%	0	16%
	6	0	0	0
	7	0	20%	20%
	8	0	0	0
	9	0	0	0
	10	0	0	0
	11	0	0	0
	12	8%	0	4%
	13	0	4%	0

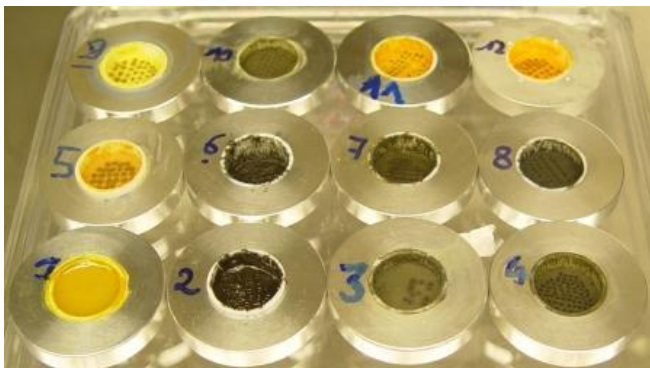
### Identification de l'origine géographique de yellow cakes

11 échantillons / 1 seul par origine

#### Analyse LIBS :

- 295 spectres, chaque spectre ayant ~ 54000 longueurs d'onde
- Plusieurs centaines de raies de U et U<sup>+</sup> (+ les impuretés)
- En moyenne, plus de 1500 raies identifiées dans chaque spectre (+ les raies non résolues)

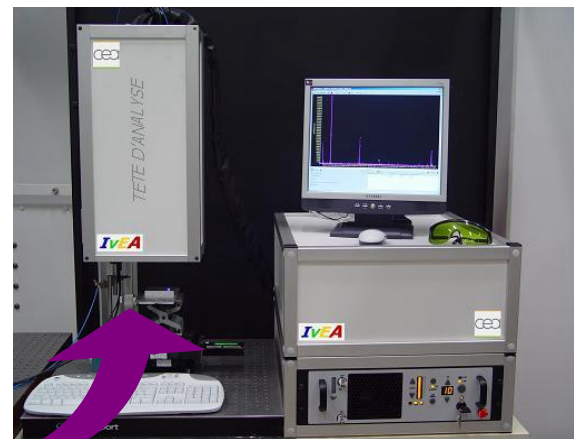
Échantillons



Enceinte



Système LIBS

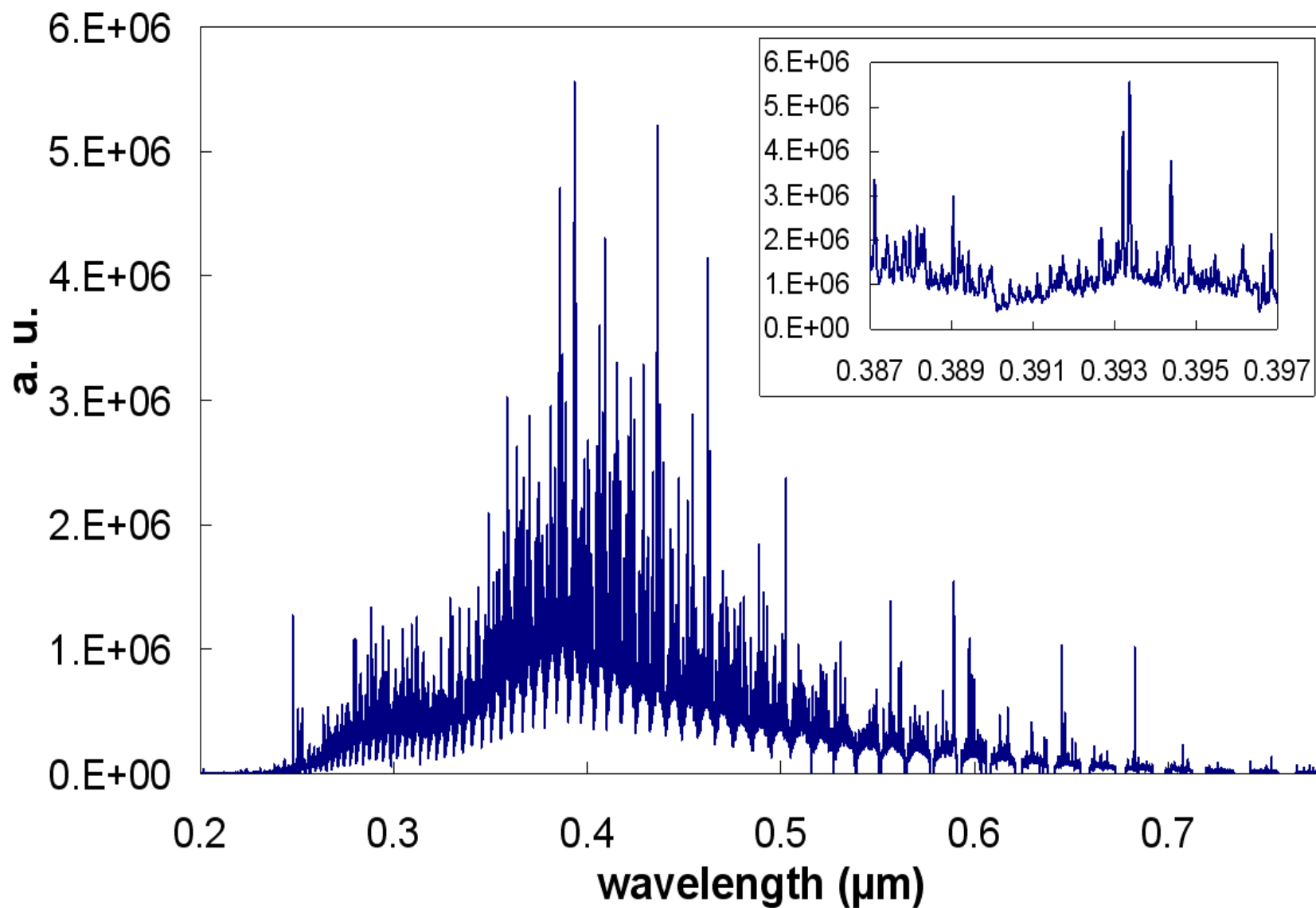




## 2. Lutte contre la prolifération nucléaire

→ *Identification de matériaux sensibles*

A. Pailloux, T. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz, S. Gossé



### Démarche d'analyse :

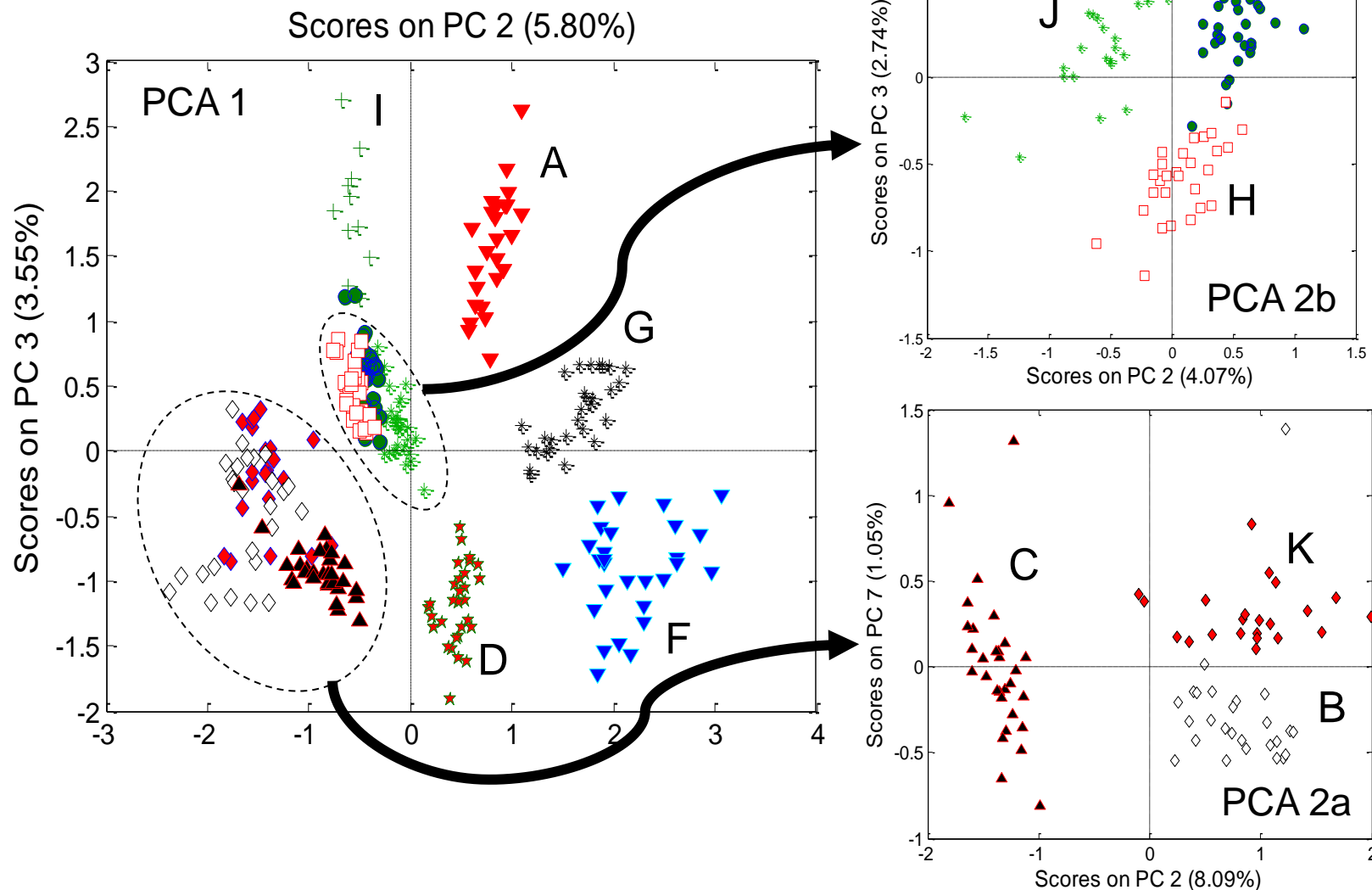
1. **ACP successives des spectres entiers** → identification d'éléments discriminants
2. **Sélection de 41 raies** de ces éléments et calcul de leur intensité
3. **Analyse par SIMCA de ces raies** → modèle prédictif
4. **Étude de l'influence du pouvoir de résolution** du spectromètre sur les performances de classification → utilisation sur site d'un système compact ?
5. **Réduction du nombre de raies analysées** → optimisation du choix du spectromètre

## 2. Lutte contre la prolifération nucléaire

→ *Identification de matériaux sensibles*

A. Pailloux, T. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz, S. Gossé

### ACP spectres entiers



## 2. Lutte contre la prolifération nucléaire

→ *Identification de matériaux sensibles*

A. Pailloux, T. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz, S. Gossé

### Modèle SIMCA : Influence du pouvoir de résolution et du nombre de raies

Réduction du pouvoir de résolution par convolution des données expérimentales  
Sélection des raies ayant la plus grande variance

Taux d'identification correcte pour les spectres de test :

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
$\lambda/\Delta\lambda = 10000$ (exp.)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\lambda/\Delta\lambda = 5000$ (simul.)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\lambda/\Delta\lambda = 2800$ (simul.)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.86
$\lambda/\Delta\lambda = 2800$ (simul.), 10 raies au lieu de 41	1	1	1	1	0.70	1	1	1	1	1	0.88

**Les performances d'identification restent très bonnes** même à faible pouvoir de résolution / même en divisant le nombre de variables par 4.

## Projet ASTRE (financement CG Essonne)



### Objectif

- Développer un **logiciel de traitement chimométrique des spectres LIBS** produits par un système LIBS portable (EasyLibs d'Ivea) visant à identifier une large gamme de matériaux afin de répondre à des enjeux de tri sélectif et de valorisation de déchets.



### Démarche

- **Constitution d'une base de données** de spectres d'échantillons représentatifs de la problématique du tri de matériaux : polymères, bétons, verres, métaux...
- **Mise au point d'un modèle chimométrique** d'identification des matériaux à partir du spectre délivré par l'EasyLIBS
- **Développement logiciel spécifique** pour une application au tri de matériaux
- **Intégration logicielle** et adaptation technique de l'EasyLIBS pour aboutir à la version applicative

**Base de données actuelle : 4 grandes classes d'intérêt pour le projet : alliages, verres, plastiques, bétons**



**254 échantillons (CEA / IVEA) dont :**

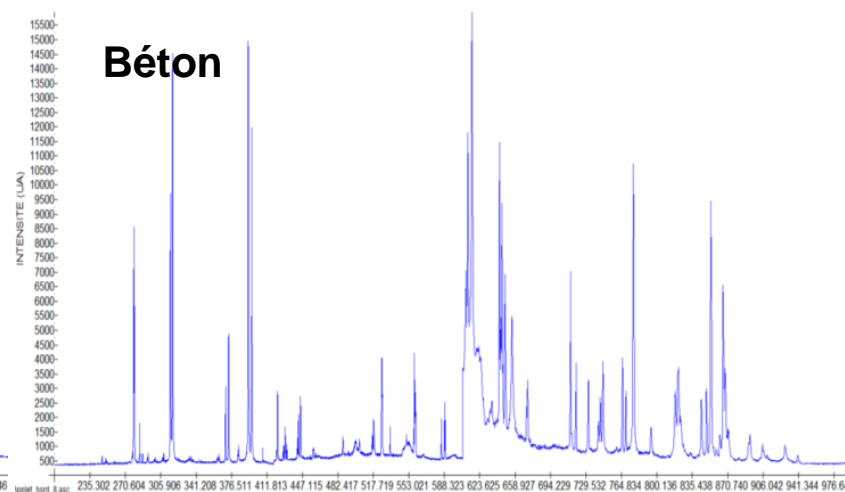
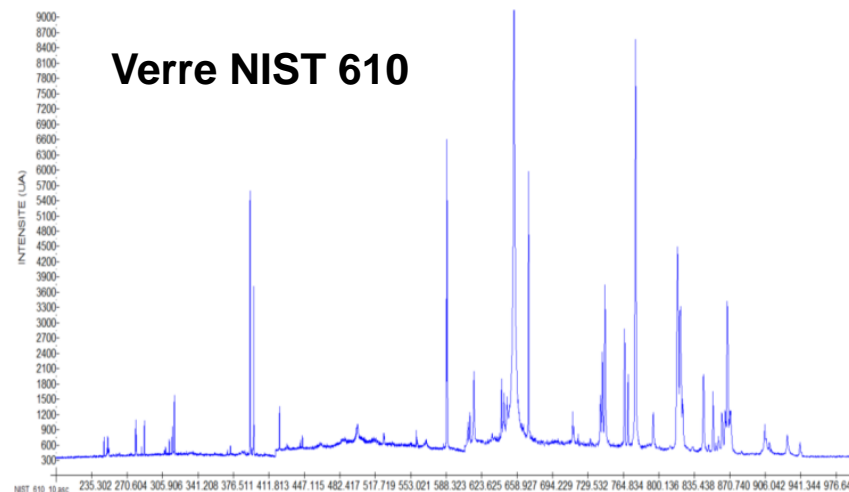
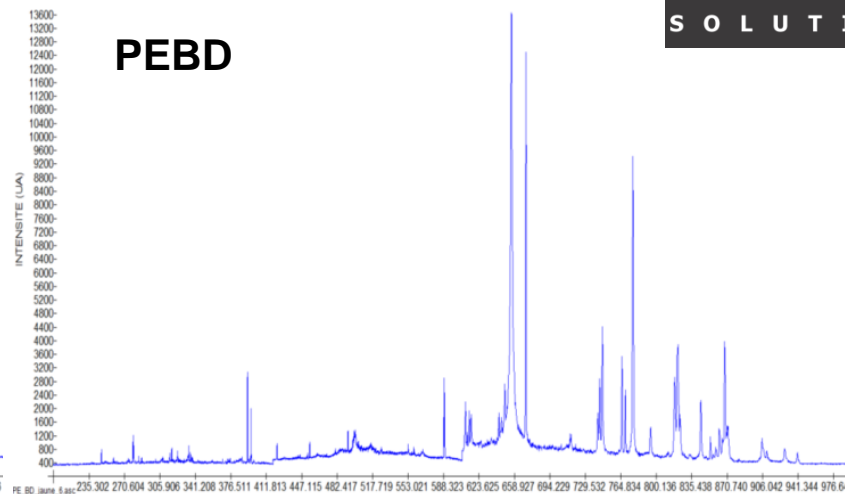
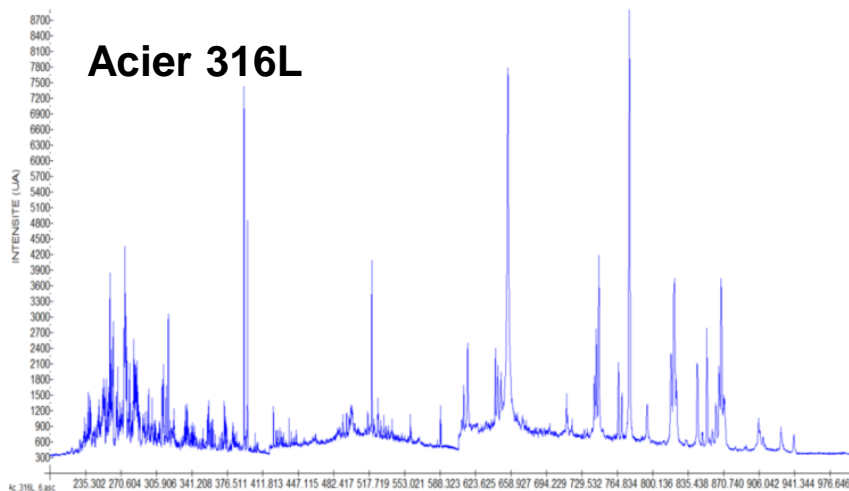
- 126 alliages (50 %)
- 43 verres (17 %)
- 65 plastiques (26 %)
- 5 bétons (2 %)
- + quelques autres (5 %)



**Base d'échantillons très hétérogène en raison de la disponibilité d'échantillons caractérisés**

**10 spectres par échantillon soit plus de 2500 spectres à traiter pour mettre au point une première version du modèle d'identification**

### Quelques spectres obtenus avec l'EasyLibs :



L'intérêt de la chimiométrie en LIBS a été démontré depuis plus de 10-15 ans pour la classification et la quantification dans des cas relativement simples

Dans le domaine nucléaire on a affaire à des échantillons complexes sur le plan physico-chimique, et pour lesquels les matériaux de référence ne sont pas toujours disponibles

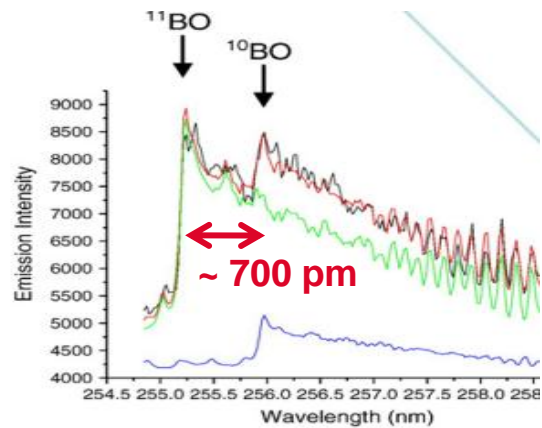
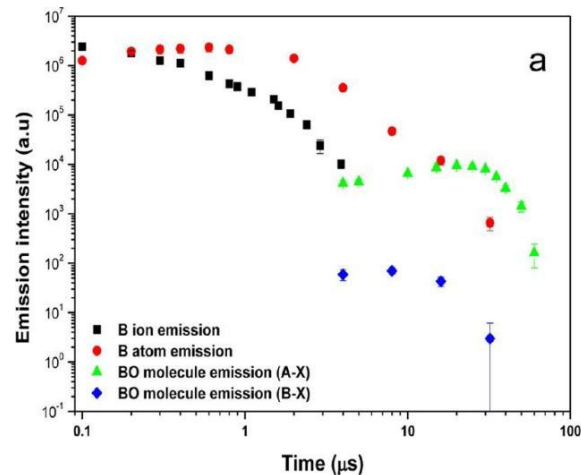
Les approches multivariées sont très puissantes pour mieux gérer (et profiter de) cette complexité

**Elles sont à même de devenir incontournables en LIBS**

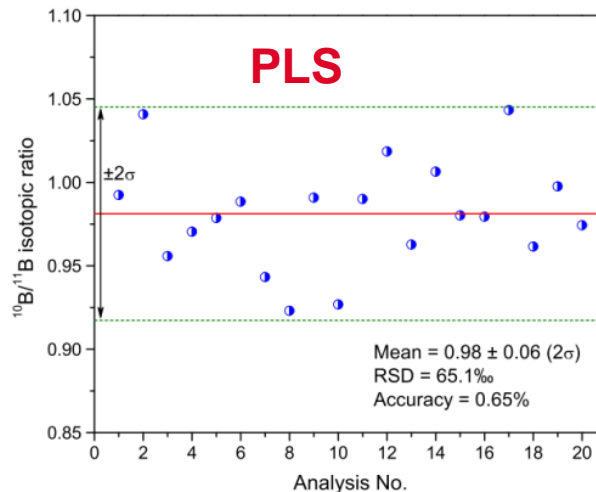
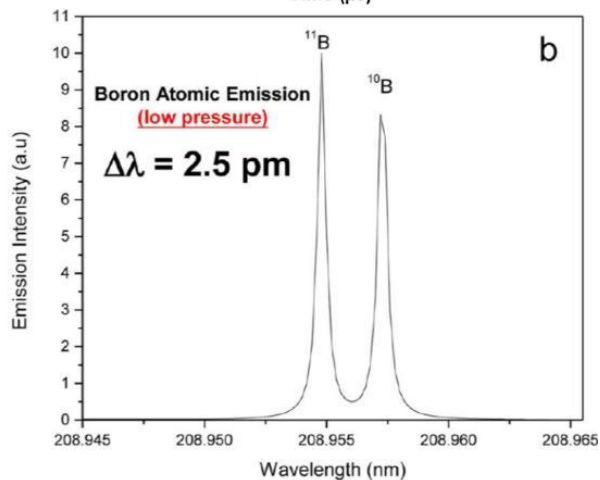


## Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry (LAMIS)

Analyse isotopique directe à pression atmosphérique



Russo et al., Spectrochim. Acta, Part B 66,99 (2011).



Sarkar et al., Spectrochimica Acta Part B 92 (2014) 42–50

M. El Rakwe, D. Rutledge

E. Vors, K. Tchepidjian

G. Gallou, A. Dehayem-Massop

R. Saad, D. L'Hermite

A. Pailloux, N. Coulon, Y. M'Baye, S. Gossé, T. Alpettaz

T. Vercouter, G. Moutiers