



HAL
open science

Interpreting the temporal emission of LIBS plasmas using advanced chemometric methods

Maria El Rakwe, D.-N. Rutledge, G. Moutiers, J.-B. Sirven

► **To cite this version:**

Maria El Rakwe, D.-N. Rutledge, G. Moutiers, J.-B. Sirven. Interpreting the temporal emission of LIBS plasmas using advanced chemometric methods. *Chimimetrie XVII*, Jan 2016, Namur, Belgium. cea-02509744

HAL Id: cea-02509744

<https://cea.hal.science/cea-02509744>

Submitted on 17 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.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

Interpreting the temporal emission of LIBS plasmas using advanced chemometric methods

M. El Rakwe¹, D.N. Rutledge², G. Moutiers¹, J.-B. Sirven¹

1 CEA, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

2 AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris, France.

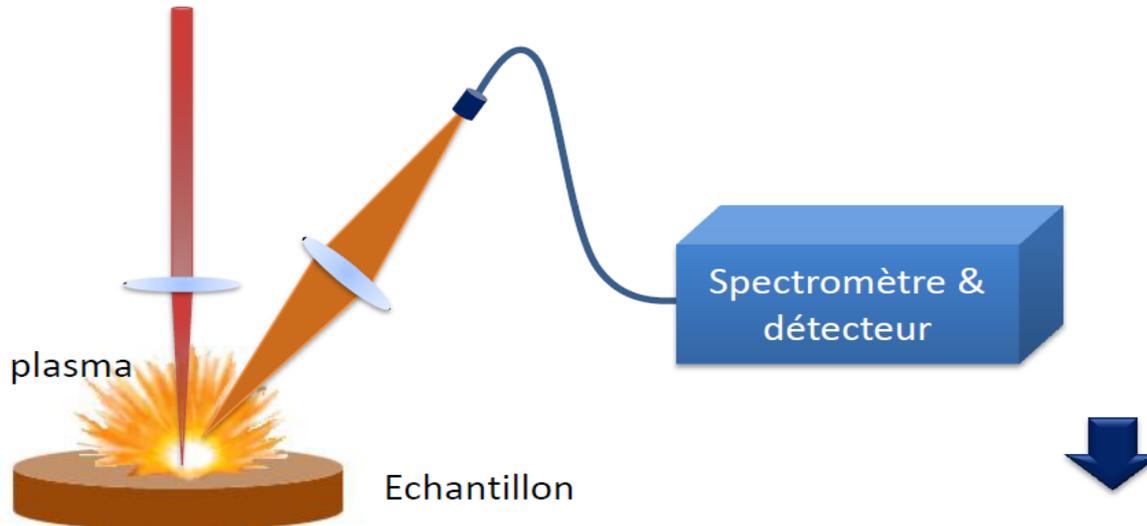
maria.elrakwe@cea.fr



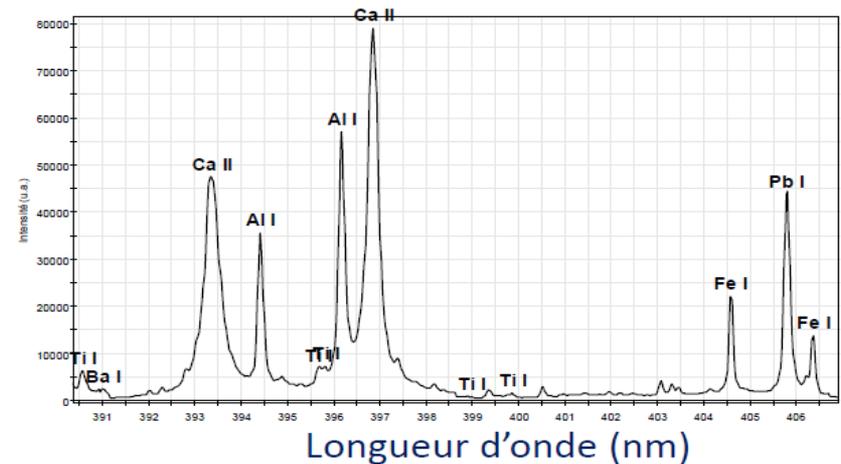
Chimométrie XVII, 17-20 Janvier, Namur/Belgique

LIBS???

LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy

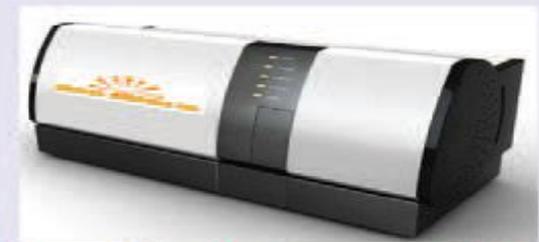


1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Neon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Paladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57 La Lanthane	58 Ce Cérium	59 Pr Praseodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhée	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutécium	
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lw Lawrencium	





Microan



LIBS Instrumentation

Principales limitations :

- ❖ Analyse quantitative de terrain (absence d'étalons, variabilité de l'échantillon et des conditions de mesure...)
- ❖ Performances et robustesse de l'instrumentation
- ❖ Conditions environnementales



Geocher

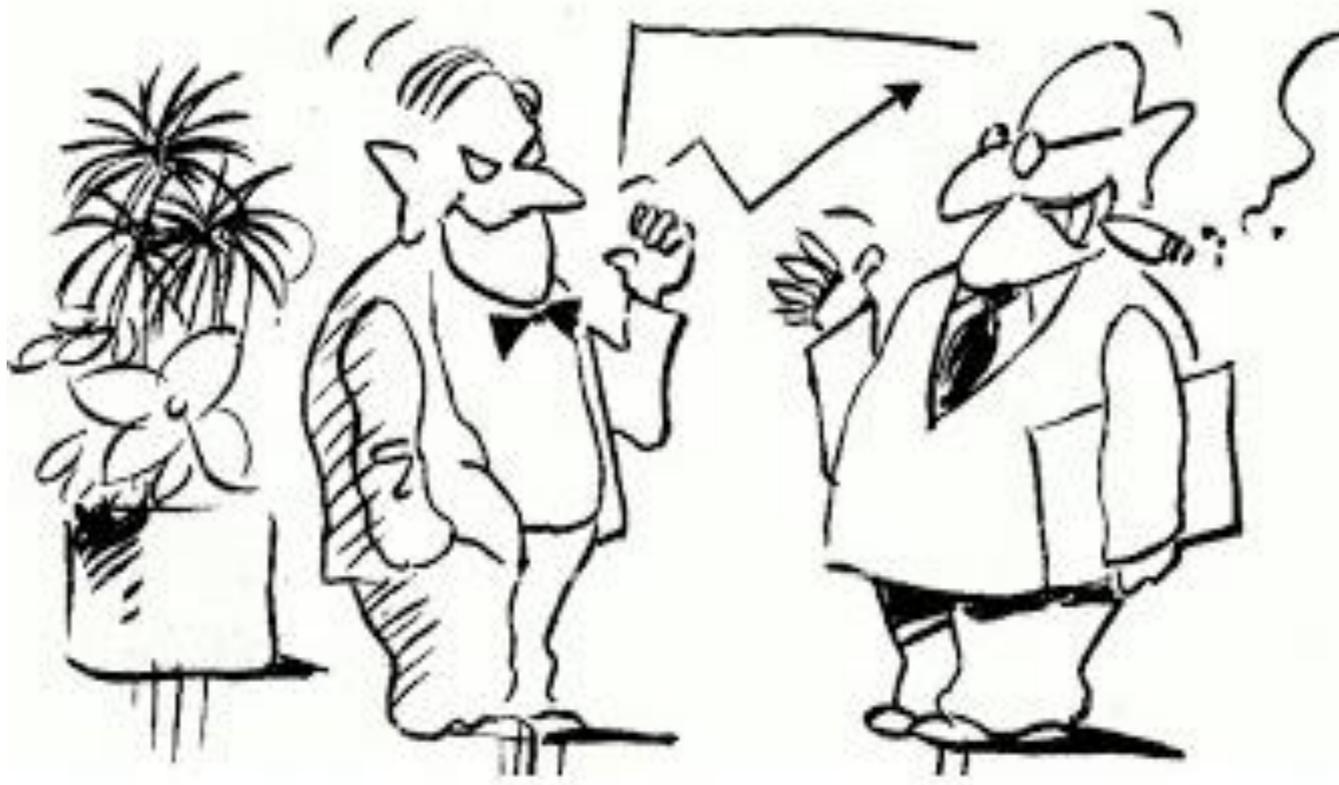
Industry - Proc



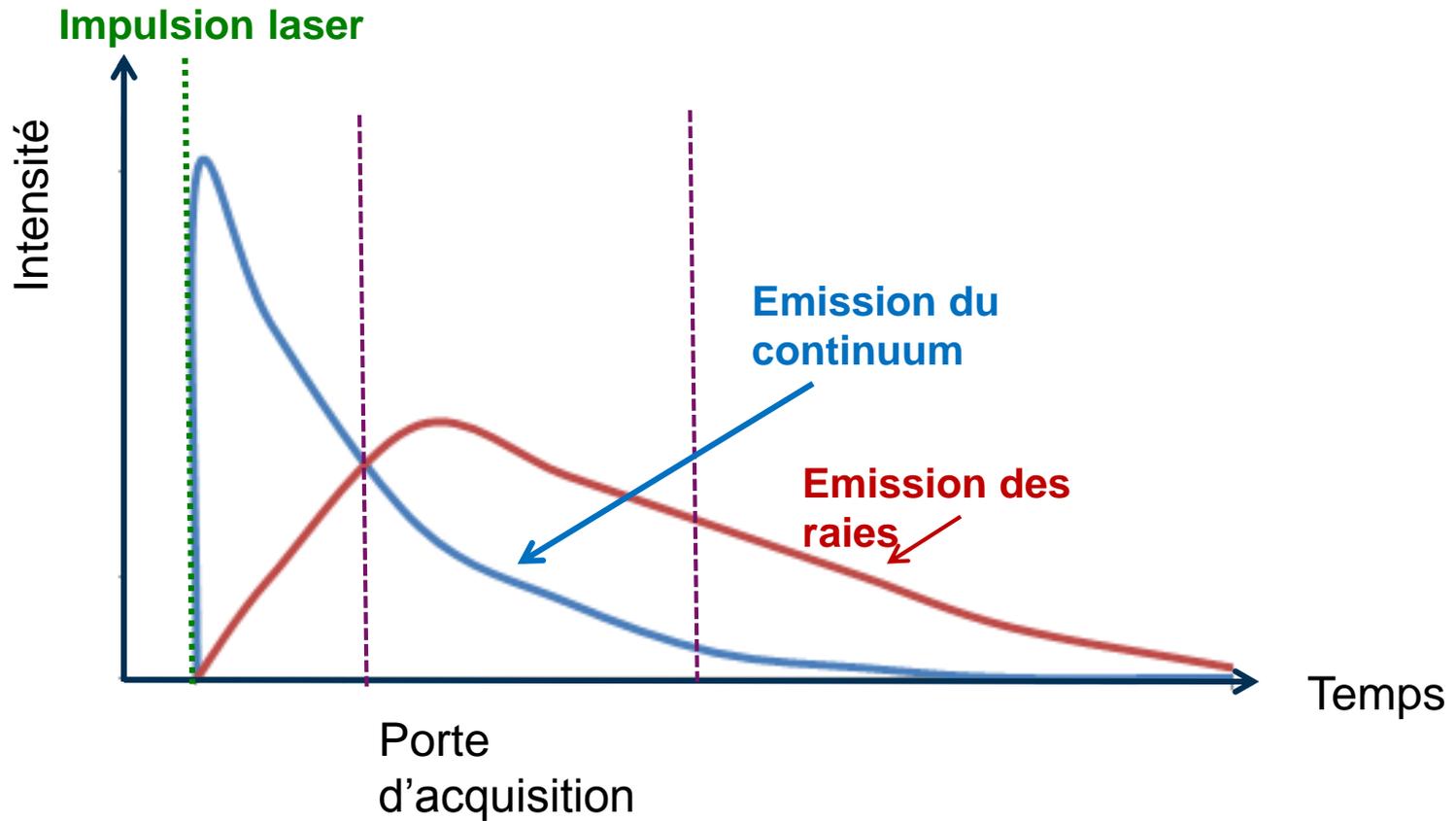
rvation

al Monitoring

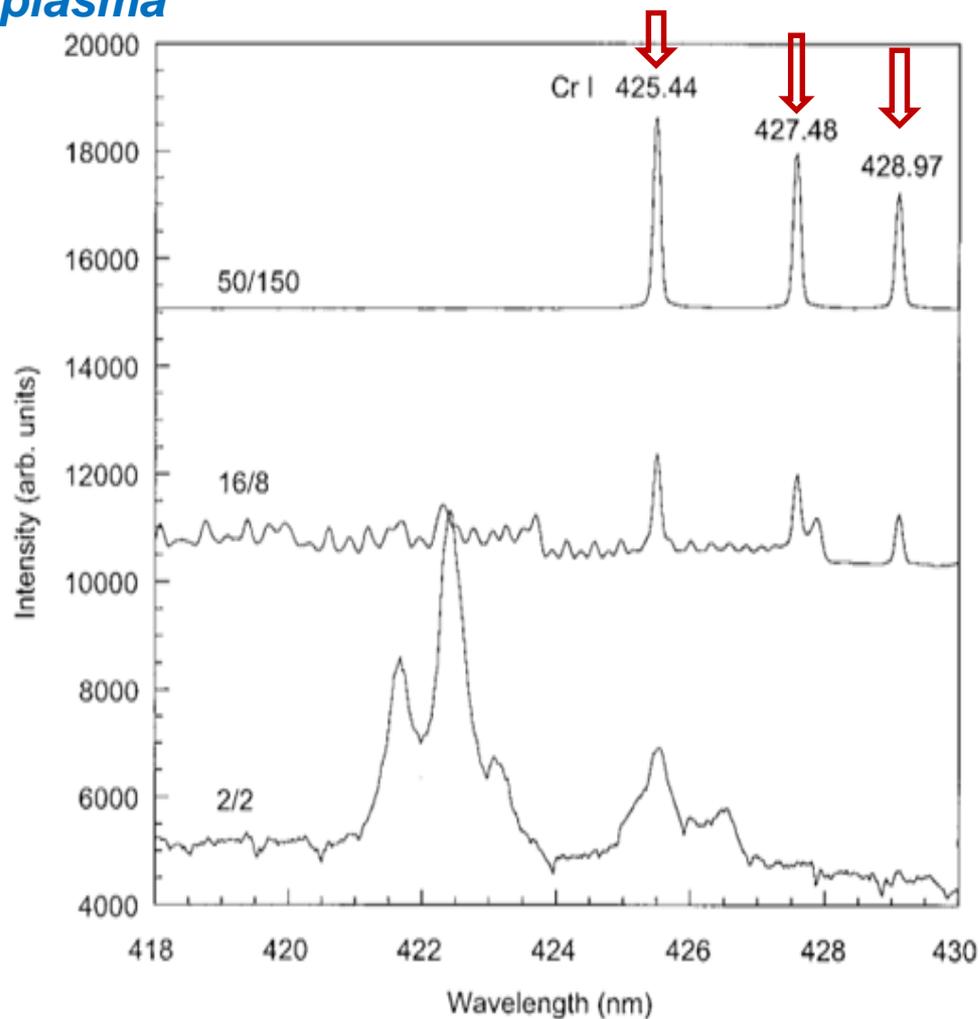
COMPRÉHENSION DES MÉCANISMES PHYSIQUES



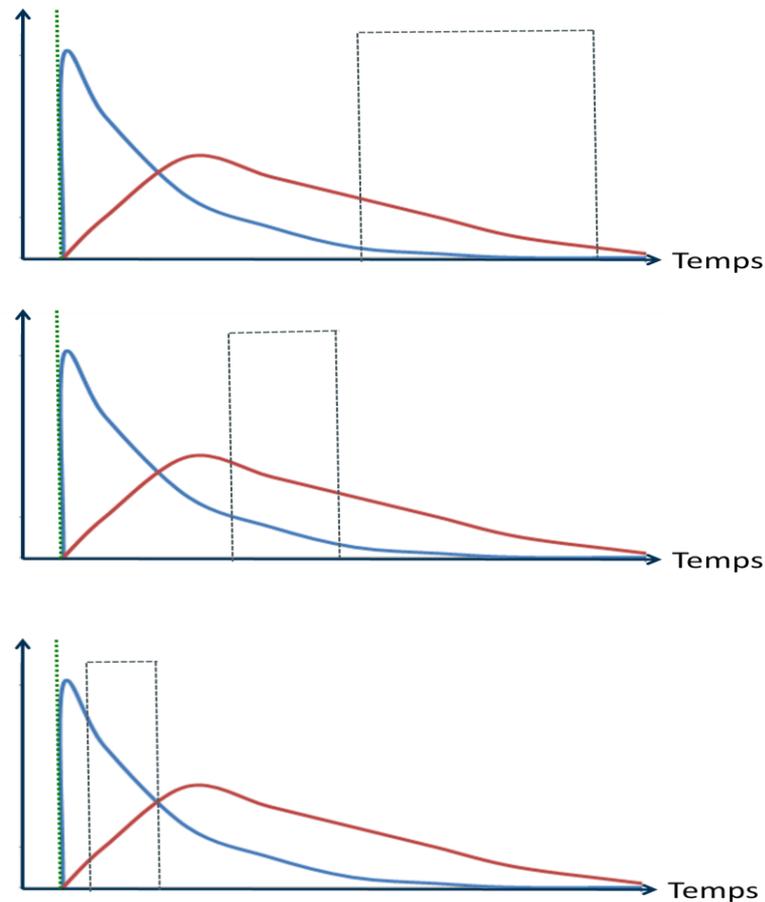
Description de l'émission temporelle du plasma



Description de l'émission temporelle du plasma

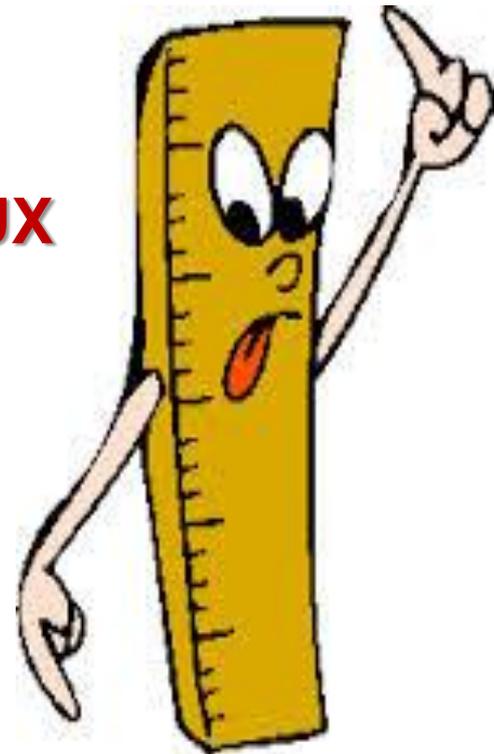


Intervalle temporel



DIMENSION SPECTRALE

**EXPLOITATION SIMULTANÉE DES DEUX
DIMENSIONS DU SIGNAL LIBS EN
UTILISANT DES MÉTHODES
CHIMIOMÉTRIQUES**



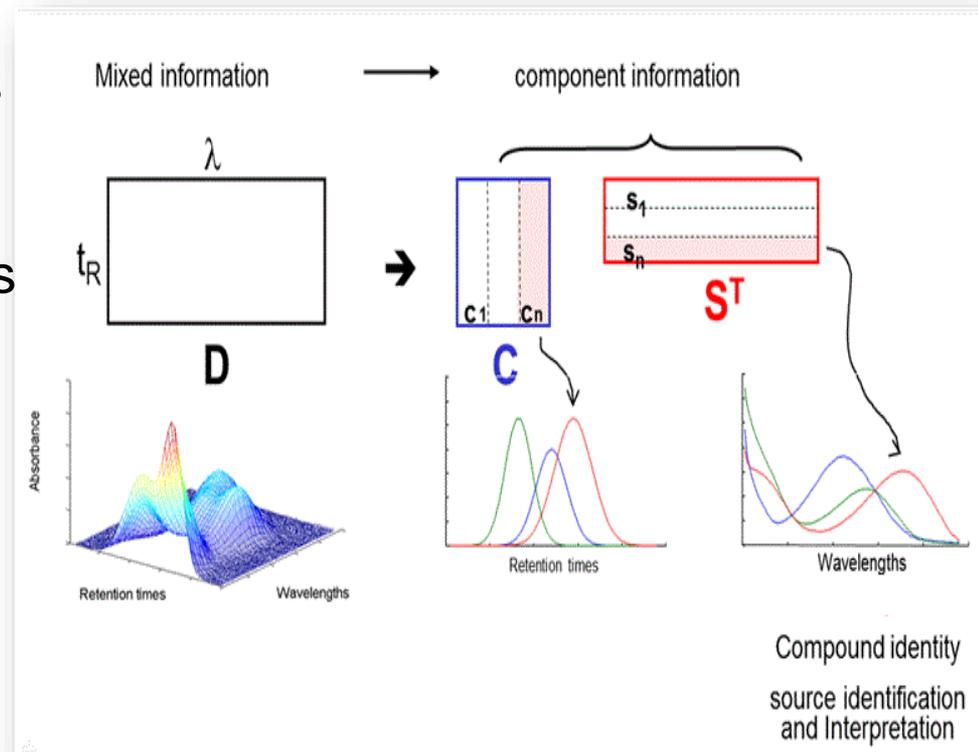
DIMENSION TEMPORELLE

Des spectres d'Aluminium pur résolus temporellement ont été traités par 2 méthodes chimiométriques:

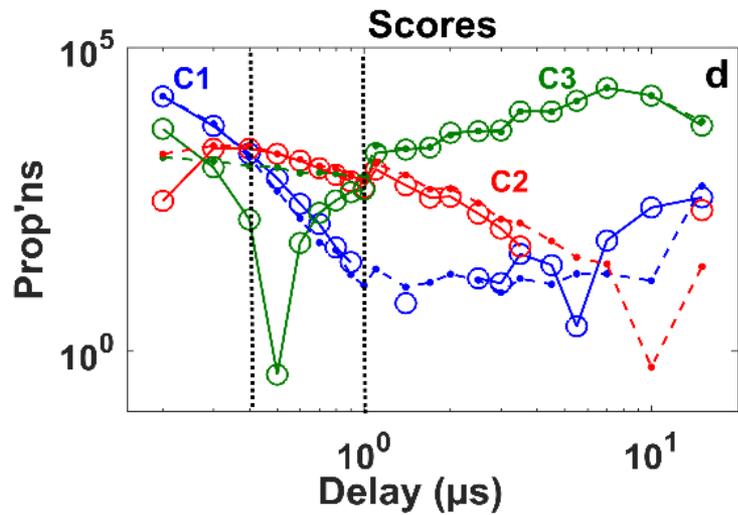
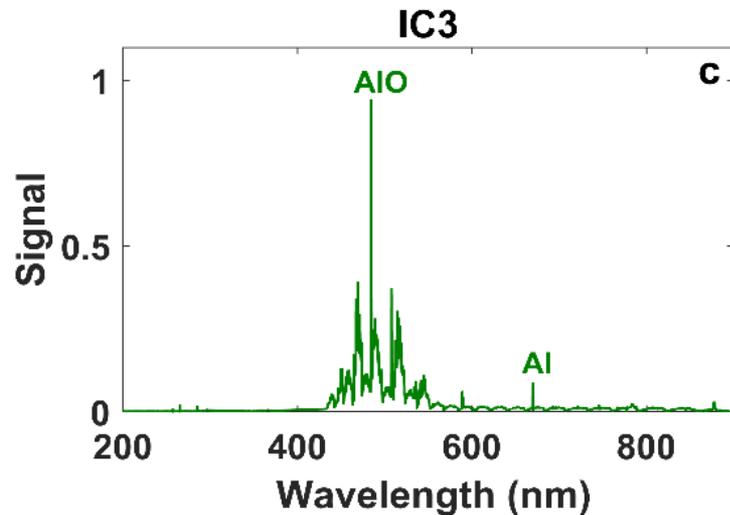
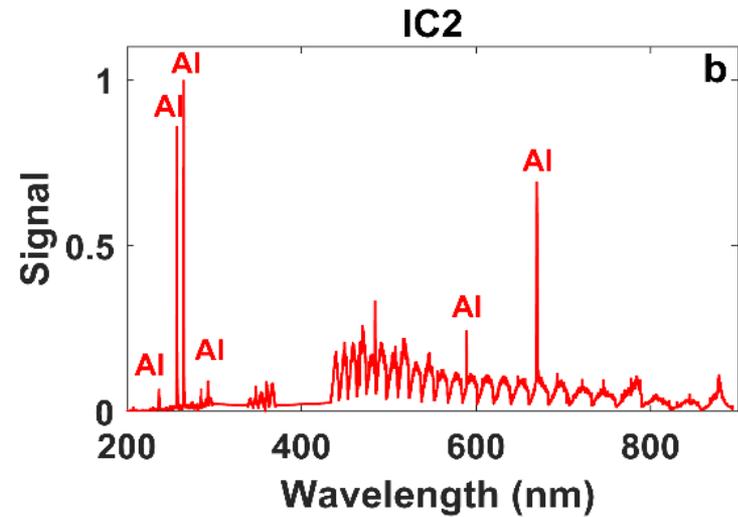
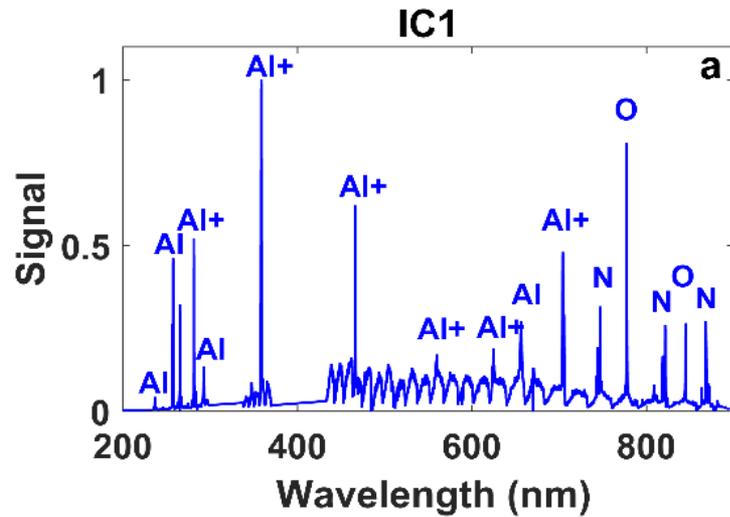
Mean Field-Independent Components Analysis (**MFICA**) → Indépendance des sources.

La non négativité est appliquée sur les scores et les composantes.

Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (**MCR-ALS**) → maximise la variance sous un ensemble de contraintes.

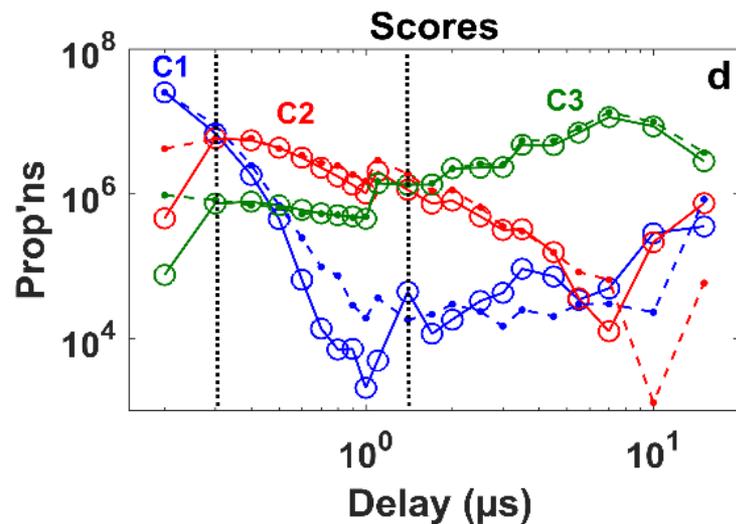
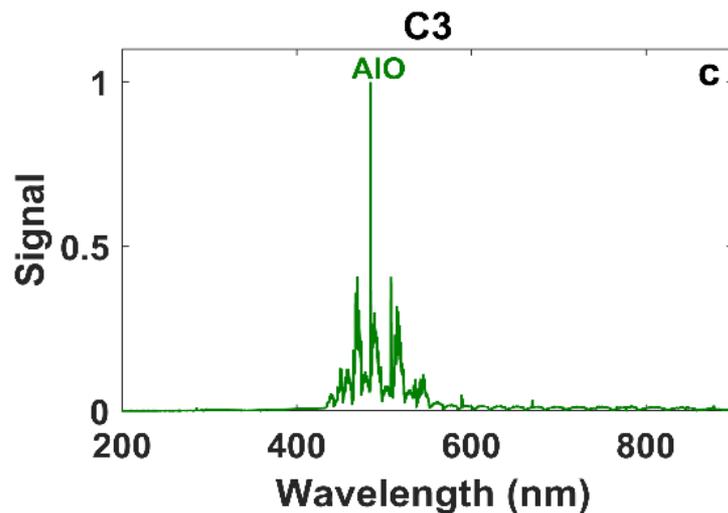
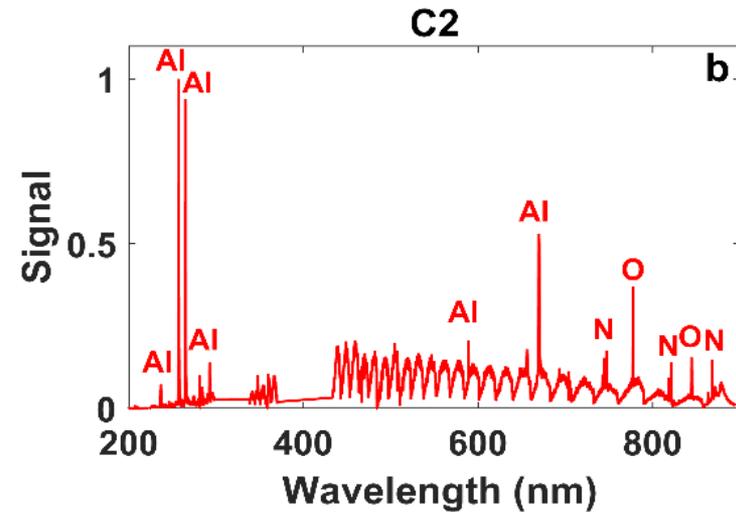
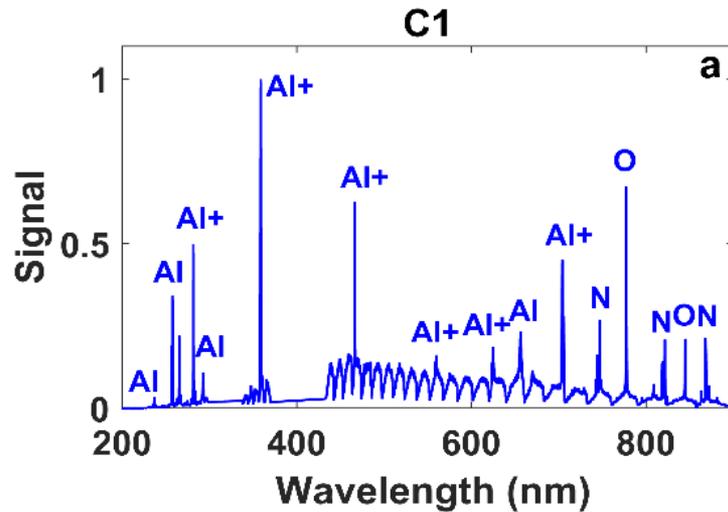


MFICA

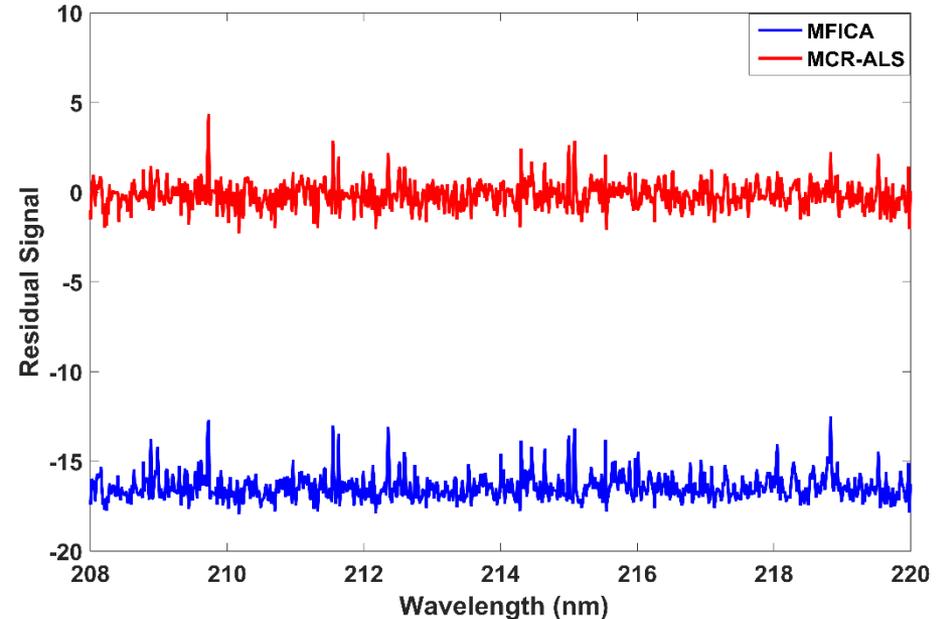
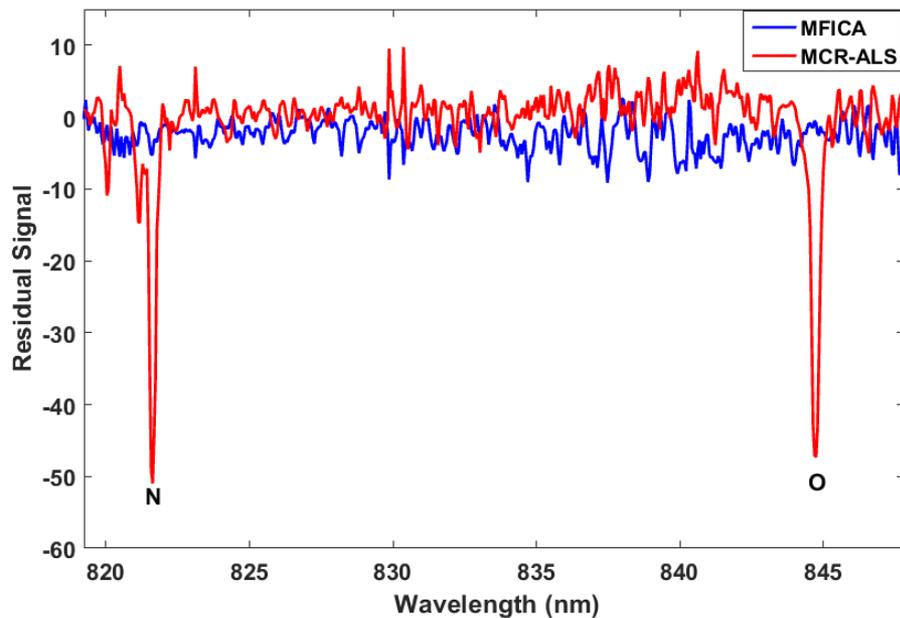


—○— C1 —○— C2 —○— C3 —▲— Al II (281.6 nm) —▲— Al I (265.25 nm) —▲— AlO (484.2 nm)

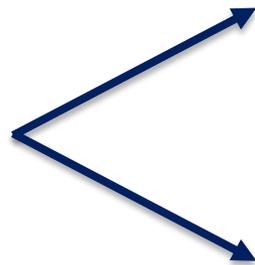
MCR-ALS



—○— C1 —○— C2 —○— C3 —▲— Al II (281.6 nm) —▲— Al I (265.25 nm) —▲— AlO (484.2 nm)



MFICA

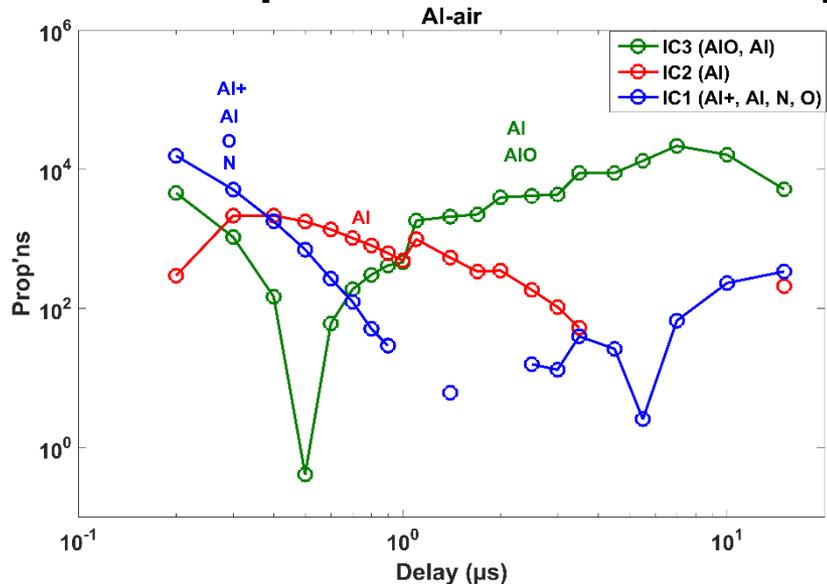


Extraire des informations
physiques des spectres.

Optimisation de la détection
d'un analyte

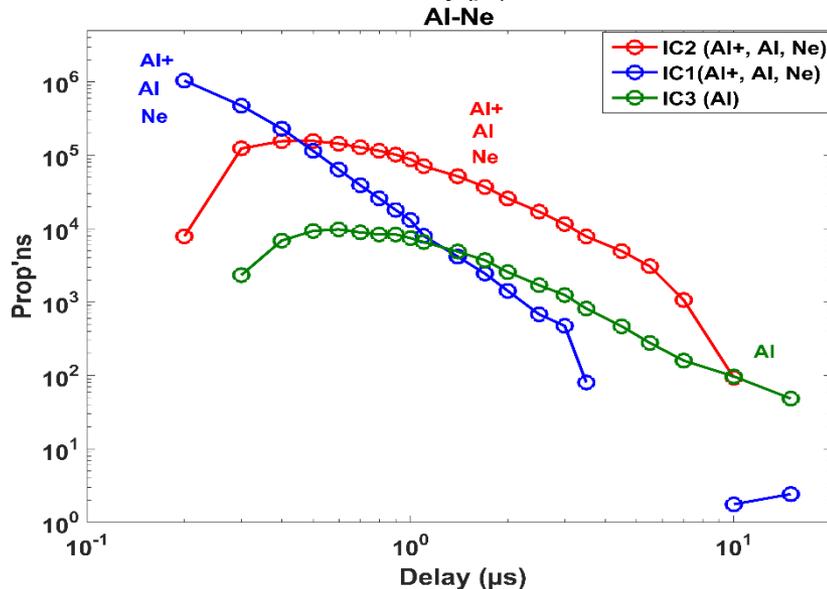
DÉCRIRE L'ÉVOLUTION DU PLASMA SOUS DIFFÉRENTES ATMOSPHÈRES

Données: Spectres d'Al résolus temporellement sous air et sous néon



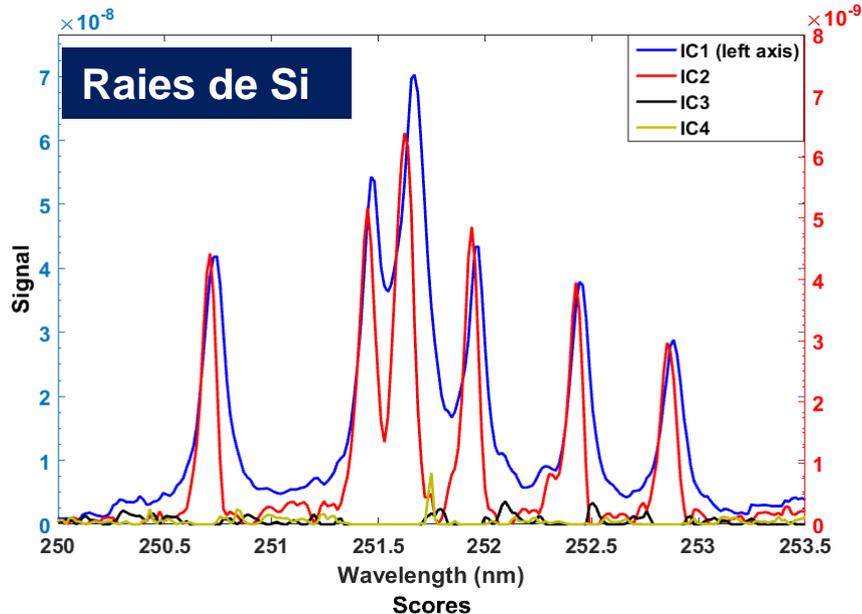
L'émission d'Al+ persiste plus longtemps dans le néon \rightarrow Al⁺/Al plus grand dans le Ne

Potentiel d'ionisation du néon >
 Potentiels d'ionisation d'O et de N

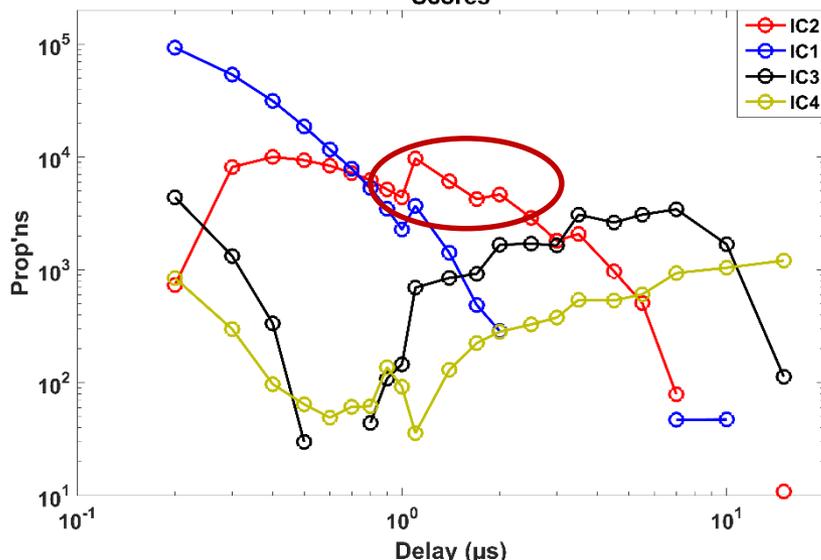


MFICA peut être utiliser pour décrire certaines caractéristiques du plasma (la température ou la densité électronique), les recombinaisons ioniques et la formation de molécules.

Données: Spectres résolus temporellement pour un alliage d'Al avec 10 % Si



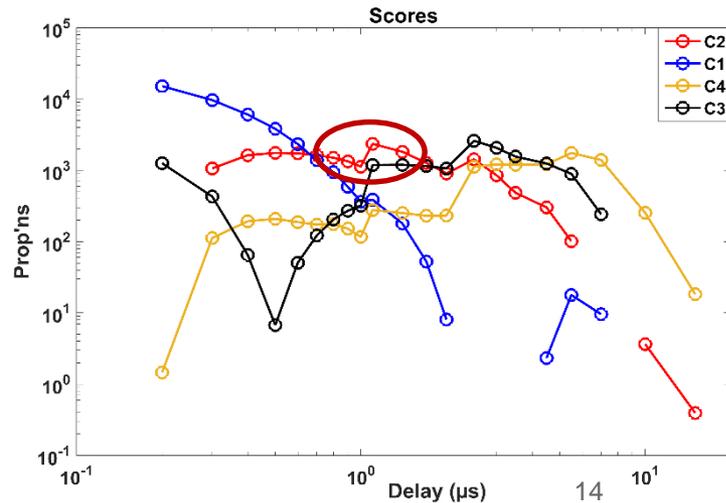
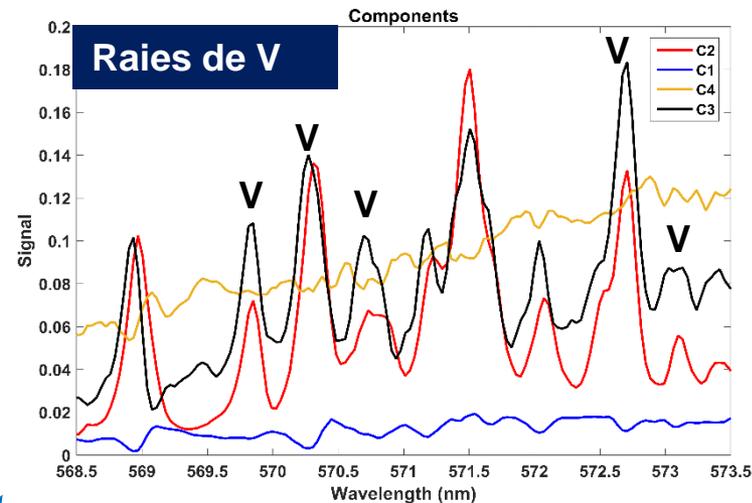
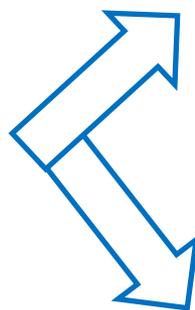
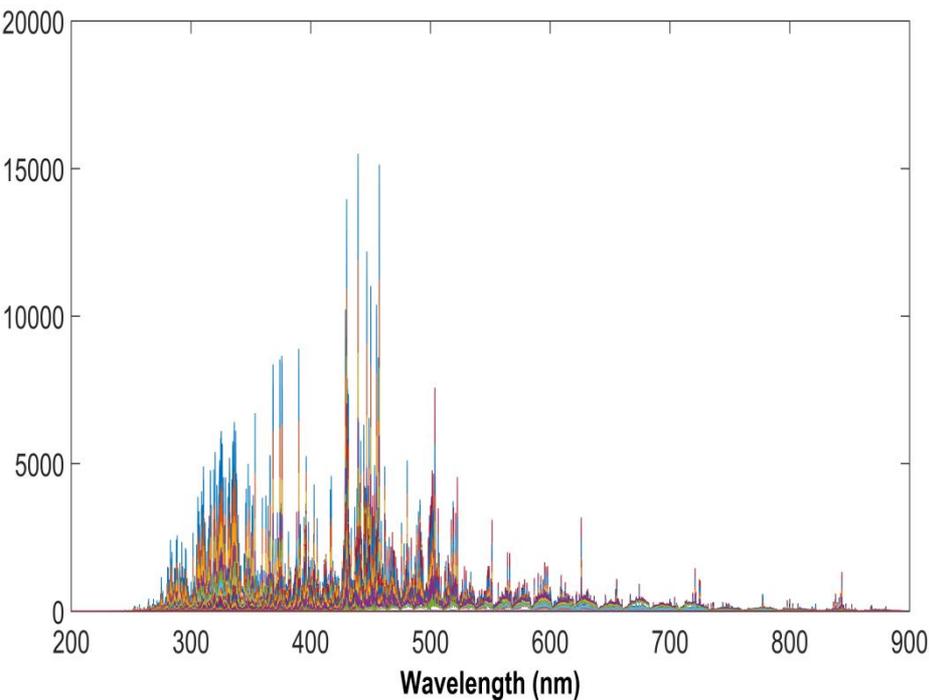
- Les raies de Si sont présentes sur C1 et C2, avec un rapport S/F plus élevé sur C2.
- Les scores de C2 passent par un maximum entre 1 et 3 μs \rightarrow Paramètres temporels optimaux pour l'analyse du Si.
- Les mêmes résultats ont été obtenus avec un échantillon 10 fois moins concentré (1 % Si).



MFICA permet d'optimiser les paramètres temporels pour une analyse quantitative.

APPLICATION À L'OPTIMISATION DES PARAMÈTRES TEMPORELS POUR LA DÉTECTION D'UN ANALYTE DANS UNE MATRICE COMPLEXE

Données: Spectres résolus temporellement pour un alliage de Ti (88.2 % Ti, 4.1 % V)



Les méthodes multivariées sont particulièrement intéressantes à développer pour les spectres complexes.



ELSEVIER

Spectrochimica Acta Part B 62 (2007) 1329–1334

 SPECTROCHIMICA
 ACTA
 PART B

www.elsevier.com/locate/sab

Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy
 for organic material analysis[☆]

Matthieu Baudelet^a, Myriam Boueri^a, Jin Yu^{a,*}, Samuel S. Mao^b, Vincent Piscitelli^b,
 Xianglei Mao^b, Richard E. Russo^b

Détermination de l'origine des liaisons
 CN en étudiant l'évolution temporelle de
 C et de CN sans étudier la corrélation
 entre ces signaux.

Mesure de l'intensité d'AIO sous
 différentes atmosphères afin de
 déterminer si ce signal provient de
 la réaction des atomes d'aluminium
 avec de l'oxygène dans le plasma,
 ou à partir de la couche d'Al₂O₃ à
 la surface de l'échantillon. Mais le
 signal d'O n'est pas pris en
 compte.

**Temporal evolution of the laser-induced
 breakdown spectroscopy spectrum of aluminum
 metal in different bath gases**

Thuvan N. Piehler, Frank C. DeLucia, Jr., Chase A. Munson, Barrie E. Homan,
 Andrzej W. Miziolek, and Kevin L. McNesby

Les méthodes chimiométriques peuvent être utilisées pour décrire physiquement les spectres résolus temporellement .

- ❖ Mise en évidence les mécanismes physiques.
- ❖ Optimisation de l'analyse quantitative.
- ❖ Étude des effets de matrice.





**MERCI POUR VOTRE
ATTENTION**

maria.elrakwe@cea.fr

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019

Direction de l'énergie nucléaire
Direction déléguée aux activités nucléaires de Saclay
Département de physico-chimie
Service d'études analytiques et de réactivité des surfaces
Laboratoire de développement analytique nucléaire,
isotopique et élémentaire