



**HAL**  
open science

## Analyse in situ des solides par LIBS: Enjeux, état de l'art et perspectives

J.-B. Sirven, N. Coulon, M. El Rakwe, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, C. Quere, E. Vors, T. Vercouter

► **To cite this version:**

J.-B. Sirven, N. Coulon, M. El Rakwe, D. L'Hermite, J.-L. Lacour, et al.. Analyse in situ des solides par LIBS: Enjeux, état de l'art et perspectives. Spectr'Atom 2016, May 2016, Pau, France. hal-02442275

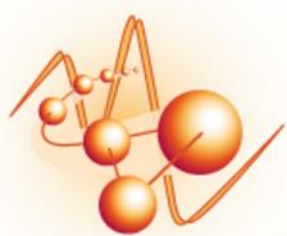
**HAL Id: hal-02442275**

**<https://cea.hal.science/hal-02442275>**

Submitted on 16 Jan 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.



SpectraAtom  
2016

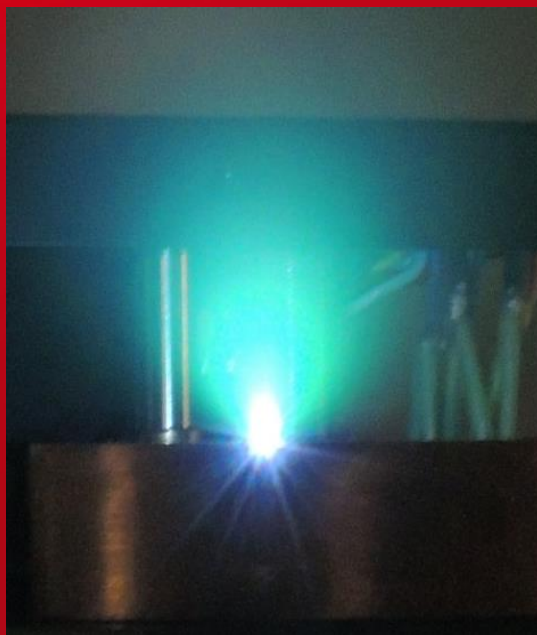
PAU

24 > 27 Mai 2016

Palais Beaumont

FROM RESEARCH TO INDUSTRY

cea den



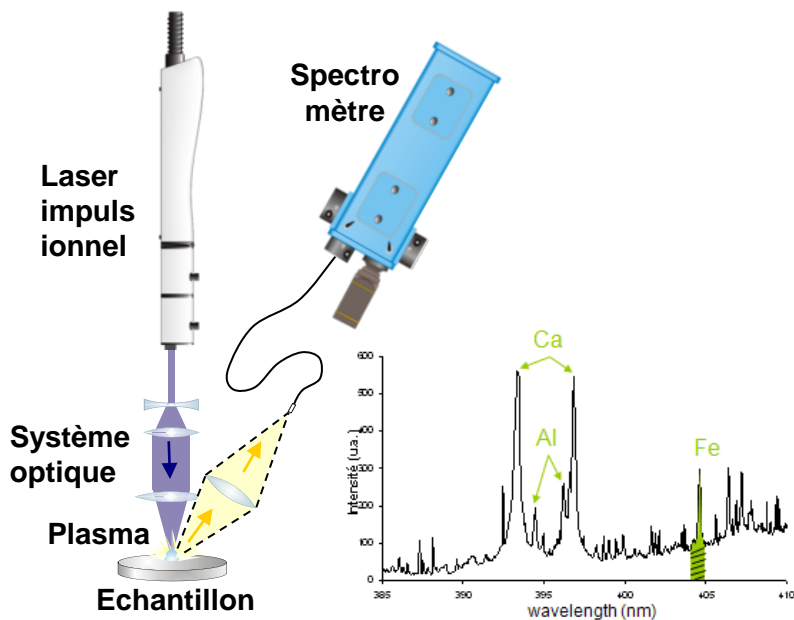
# ANALYSE IN SITU DES SOLIDES PAR LIBS : ENJEUX, ÉTAT DE L'ART ET PERSPECTIVES

J.-B. Sirven, N. Coulon, M. El Rakwe, D. L'Hermite, J.-L.  
Lacour, C. Quéré, E. Vors, T. Vercouter

*Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces  
(SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette,  
France*

[jean-baptiste.sirven@cea.fr](mailto:jean-baptiste.sirven@cea.fr)

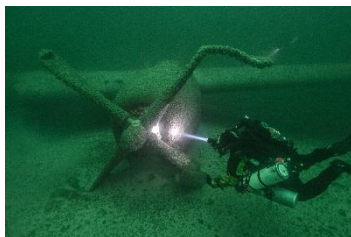
### Spectroscopie d'émission optique de plasma créé par laser



- 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
- Résolution spatiale** → micro-analyse



**Technique adaptée aux mesures hors du laboratoire**



Hahn et al., Appl. Spectrosc. 66 (2012) 347-419.



Hahn et al., Appl. Spectrosc. 66 (2012) 347-419.



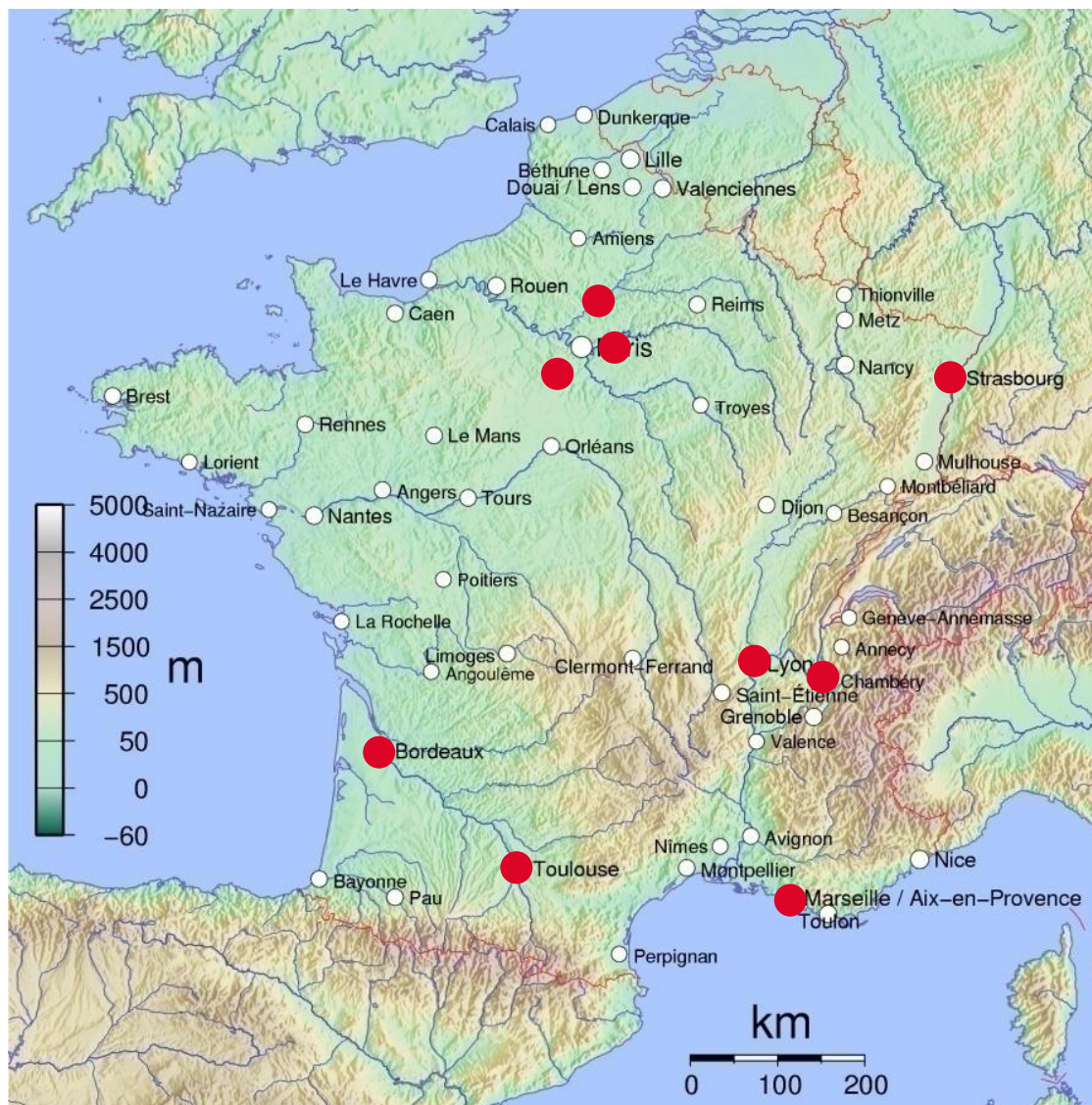
## L'industrie nucléaire : des conditions spécifiques d'analyse élémentaire

- Des matériaux radioactifs manipulables en enceintes confinées



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

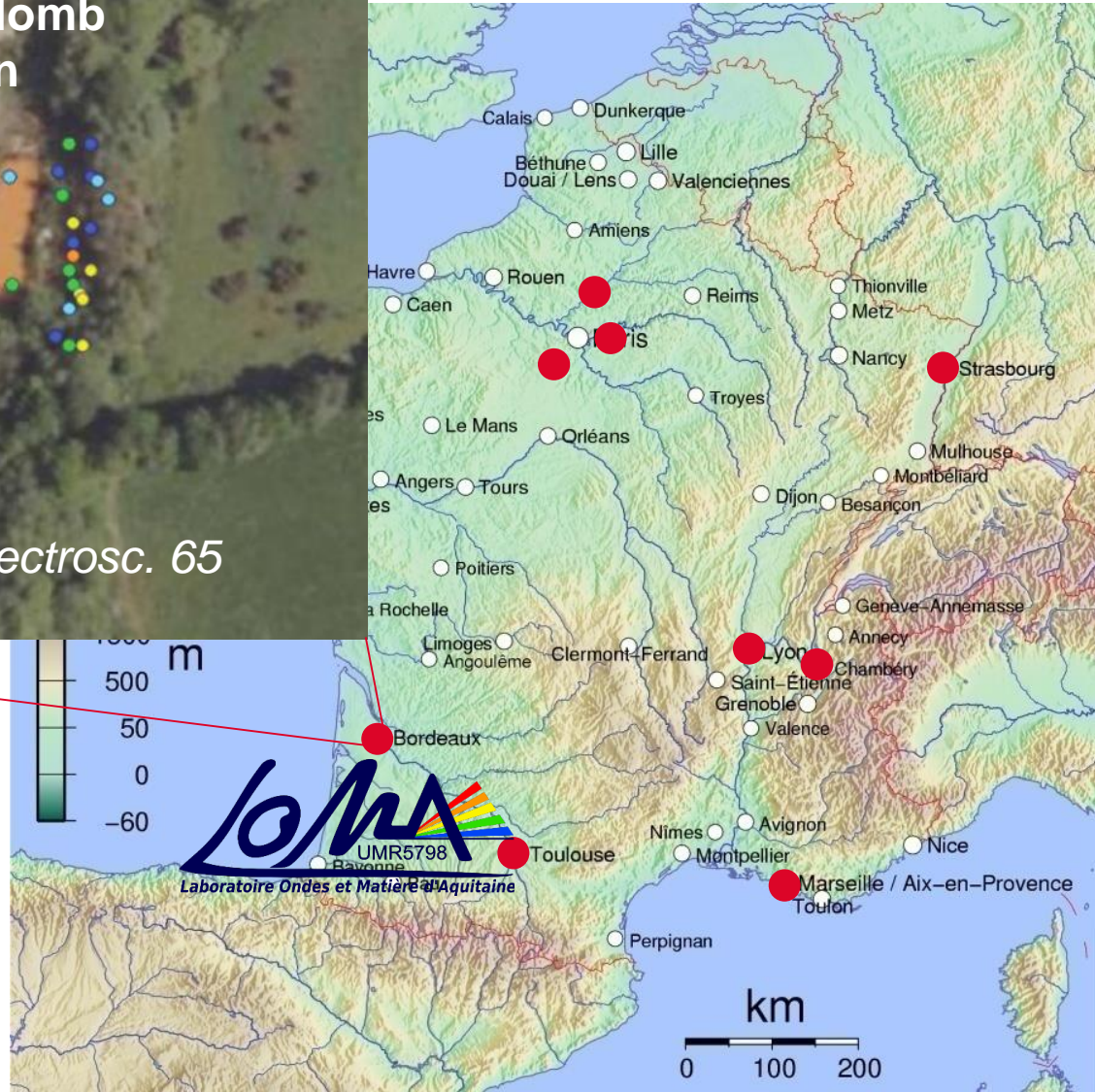






Mesure sur site du plomb dans les sols avec un système LIBS fibré  
*B. Bousquet*

*Ismaël et al., Appl. Spectrosc. 65 (2011) 467-473.*





Analyse en ligne de l'effluent d'un four de métallurgie



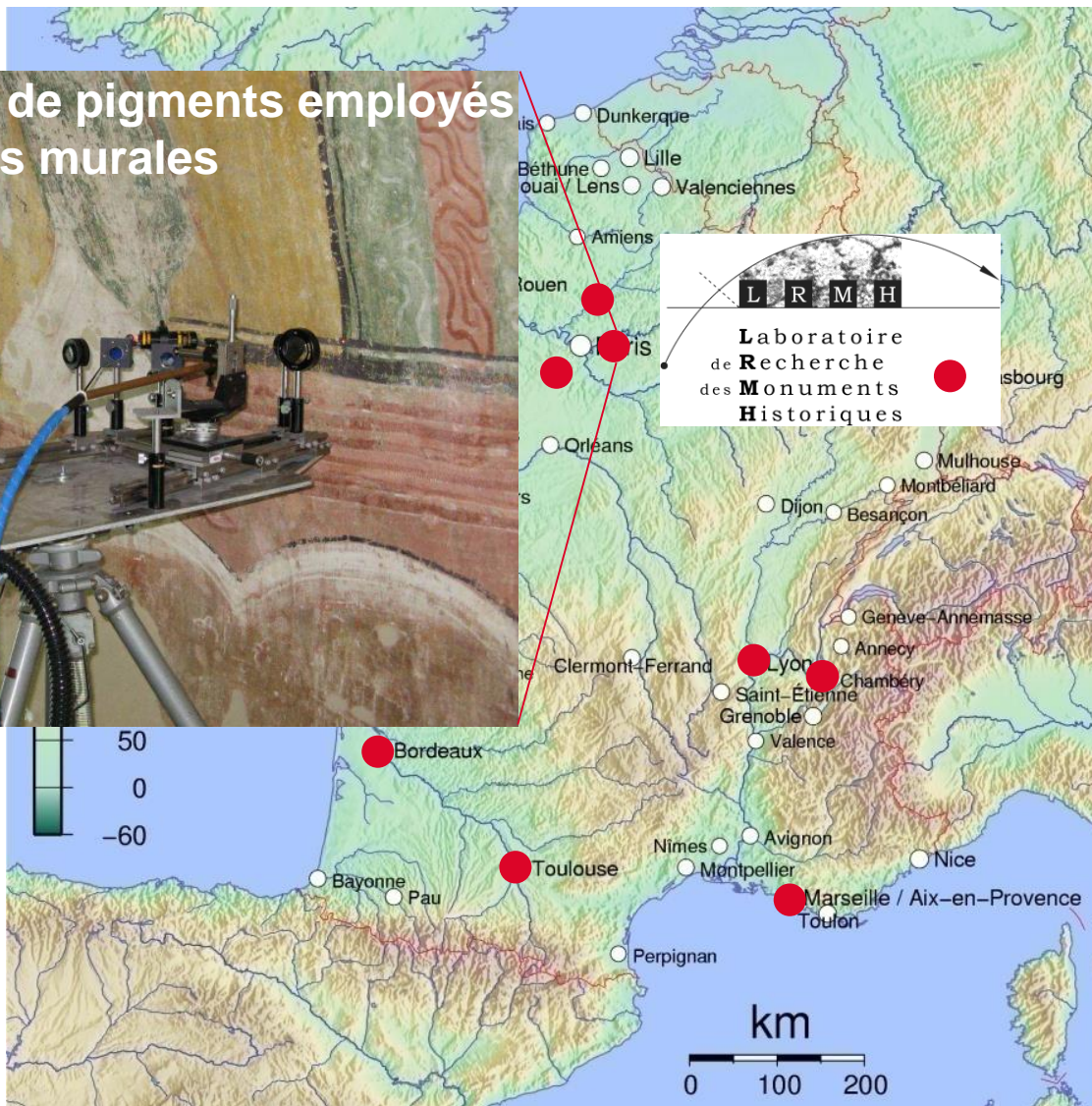
G. Gallou, C. Dutouquet  
*Talanta* 127 (2014) 75-81.



### Analyse sur site de pigments employés sur des peintures murales



V. Detalle



### Analyse sur site de matériaux du patrimoine



F. Surma  
F. Pelascini

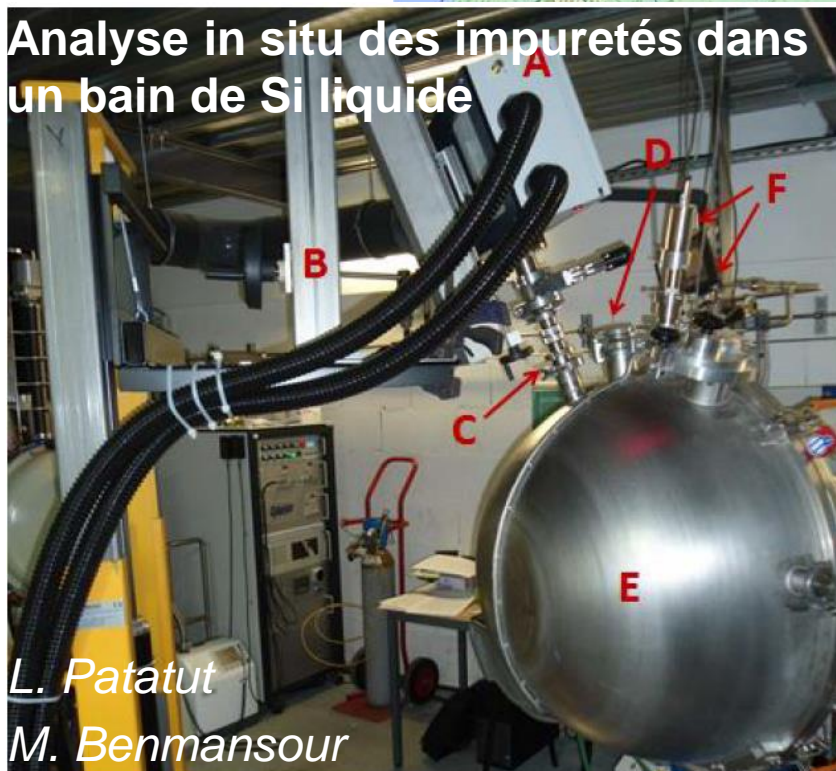


**epitopos**  
analyses in situ

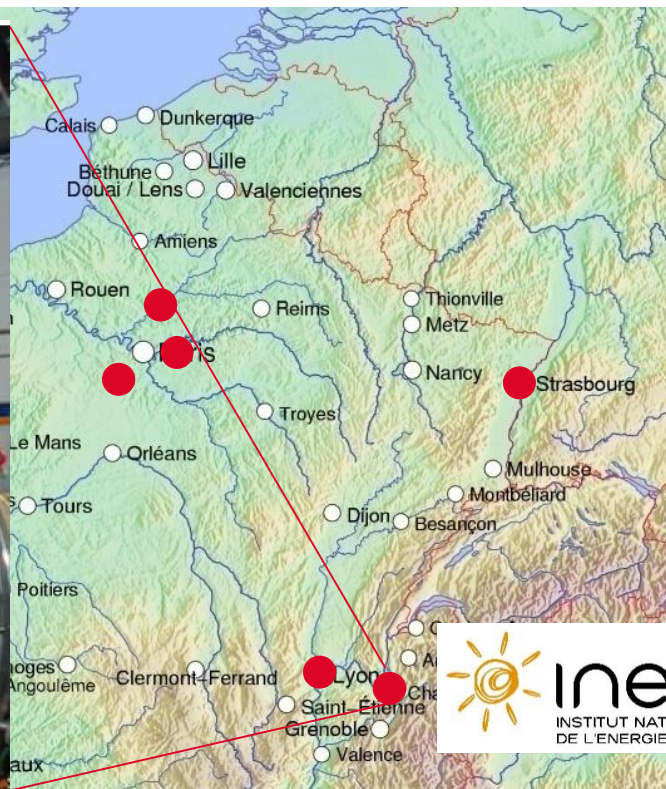
Analyses  
Expertises  
R&D

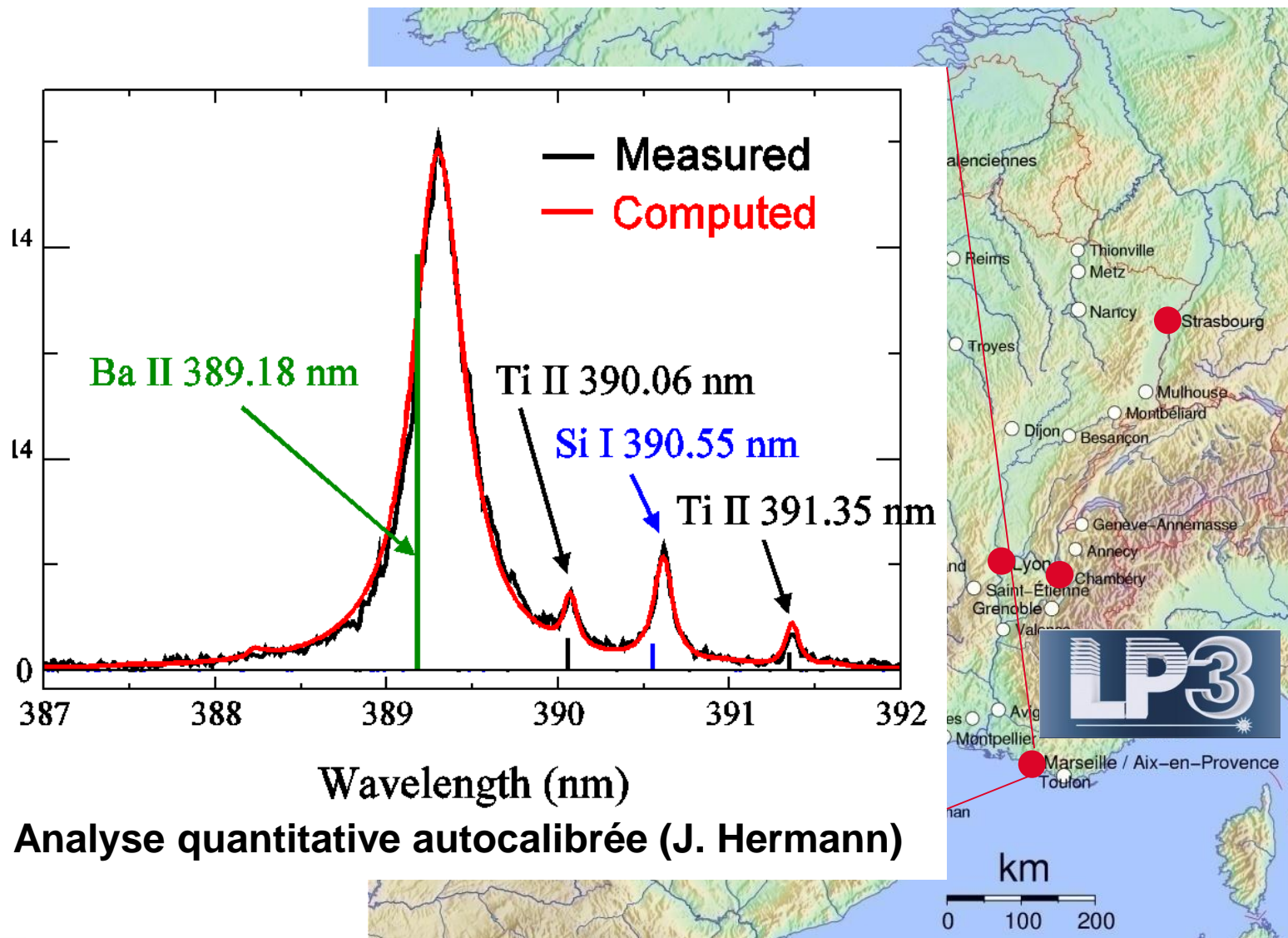
CRIT-MATERIAUX ALSACE

### Analyse in situ des impuretés dans un bain de Si liquide

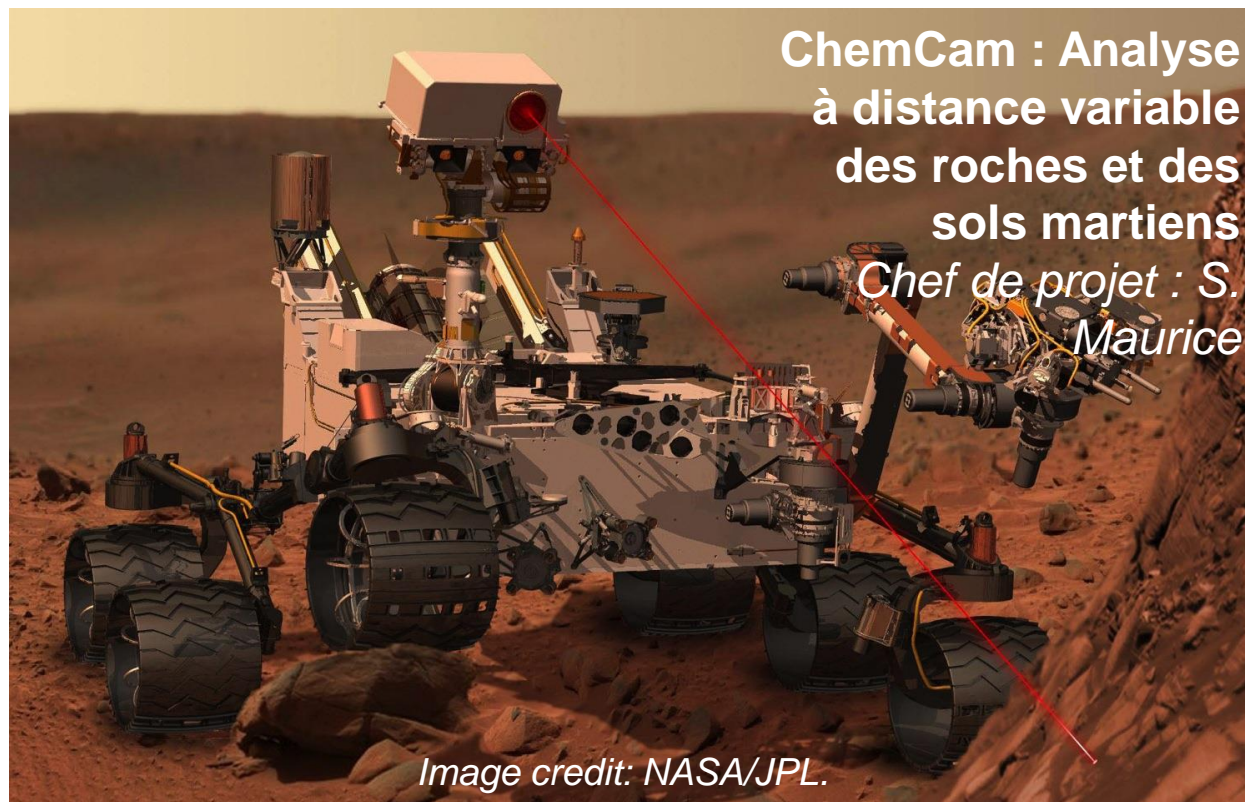


L. Patatut  
M. Benmansour





Analyse quantitative autocalibrée (J. Hermann)



### Applications "exotiques"



**Manque de matériaux de référence**

**Développement analytique dans des conditions différentes des conditions réelles**

**Conditions d'analyse variables**

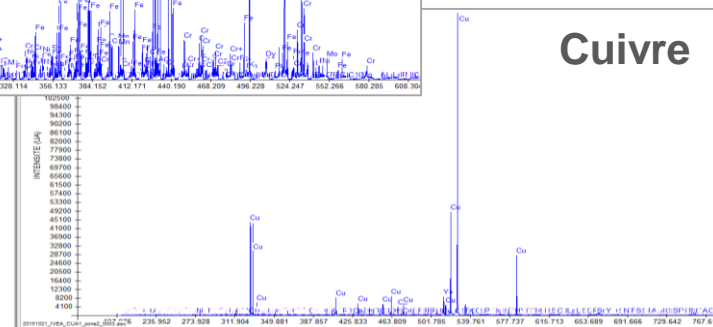
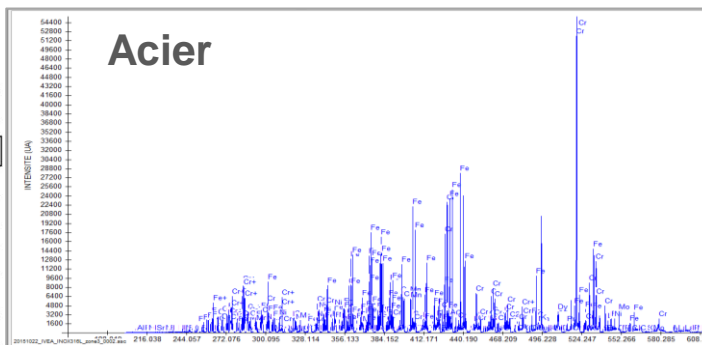
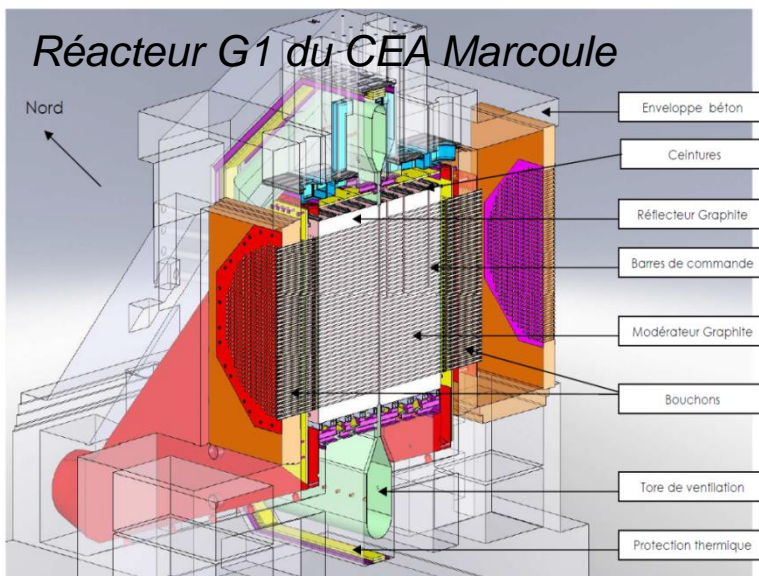
**Pas de protocole standard**

**2 enjeux majeurs : la robustesse des instruments, et les méthodologies de quantification**

*Image credit: NASA/JPL.*

# QUELQUES EXEMPLES





### Système LIBS fibré

**Identification de la nature du matériau** par ACP (analyse en composantes principales) : OK en labo sur la plupart des matériaux testés

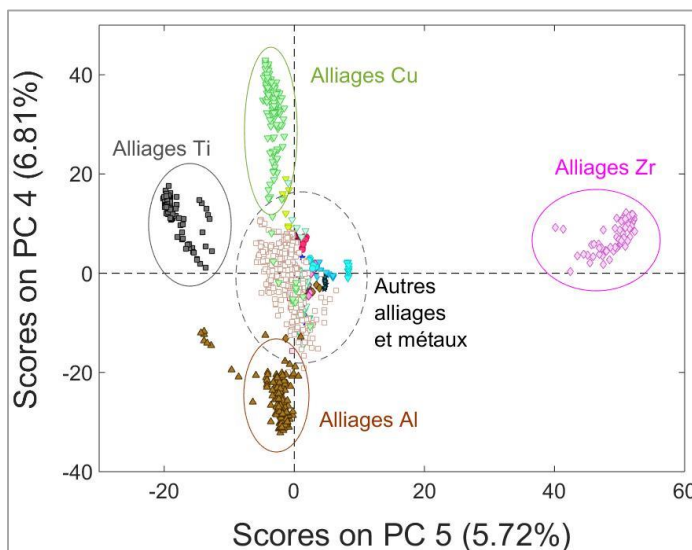
### Problématiques actuelles :

- tenue du système à l'irradiation
- détection du carbone → scénario de démantèlement
- interfaçage sur robot porteur

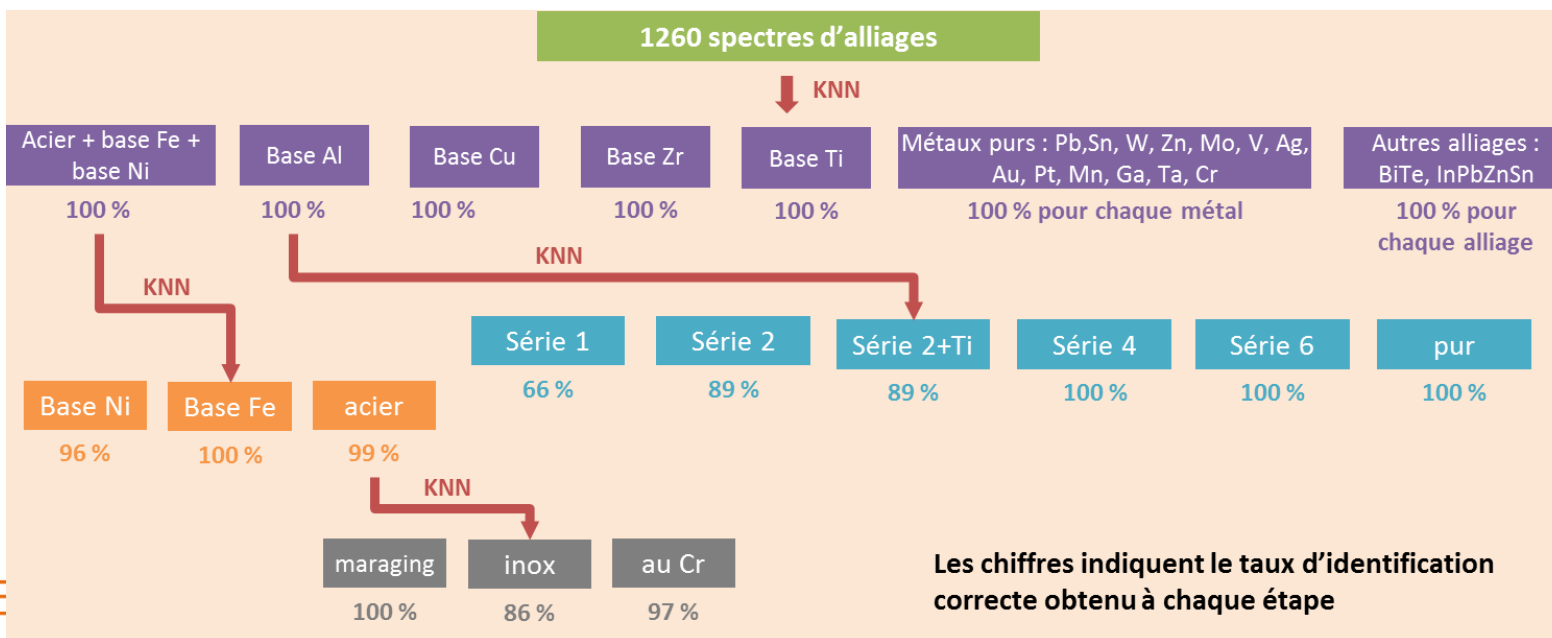
➔ *Essais sur G1 prévus en 2016*



### Analyse sur site rapide par système portable



Traitement des spectres par approches multivariées

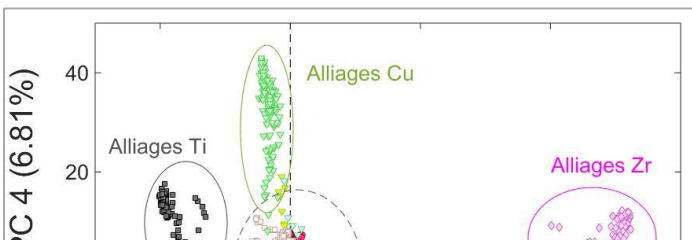


### Analyse sur site rapide par système portable



Traitement des spectres par approches multivariées

| S | Lambda  |  |
|---|---------|--|
| ✓ | 198.372 |  |
| ✓ | 198.486 |  |
| ✓ | 198.599 |  |
| ✓ | 198.713 |  |
| ✓ | 198.826 |  |
| ✓ | 198.940 |  |
| ✓ | 199.053 |  |
| ✓ | 199.167 |  |
| ✓ | 199.280 |  |
| ✓ | 199.393 |  |
| ✓ | 199.507 |  |
| ✓ | 199.620 |  |
| ✓ | 199.734 |  |
| ✓ | 199.847 |  |
| ✓ | 199.961 |  |
| ✓ | 200.074 |  |
| ✓ | 200.188 |  |
| ✓ | 200.301 |  |
| ✓ | 200.415 |  |
| ✓ | 200.528 |  |
| ✓ | 200.642 |  |



| Classe prédite \ vraie | Mar | AuCr | Inox |
|------------------------|-----|------|------|
| Mar                    | 56  | 1    | 0    |
| AuCr                   | 0   | 126  | 8    |
| Inox                   | 0   | 1    | 48   |
| Non Attribué           | 0   | 0    | 0    |



| Classe prédite \ vraie | Mar   | AuCr | Inox |
|------------------------|-------|------|------|
| Mar                    | 100.0 | 0.8  | 0.0  |
| AuCr                   | 0.0   | 96.4 | 5.4  |
| Inox                   | 0.0   | 0.8  | 94.6 |
| Non Attribué           | 0.0   | 0.0  | 0.0  |

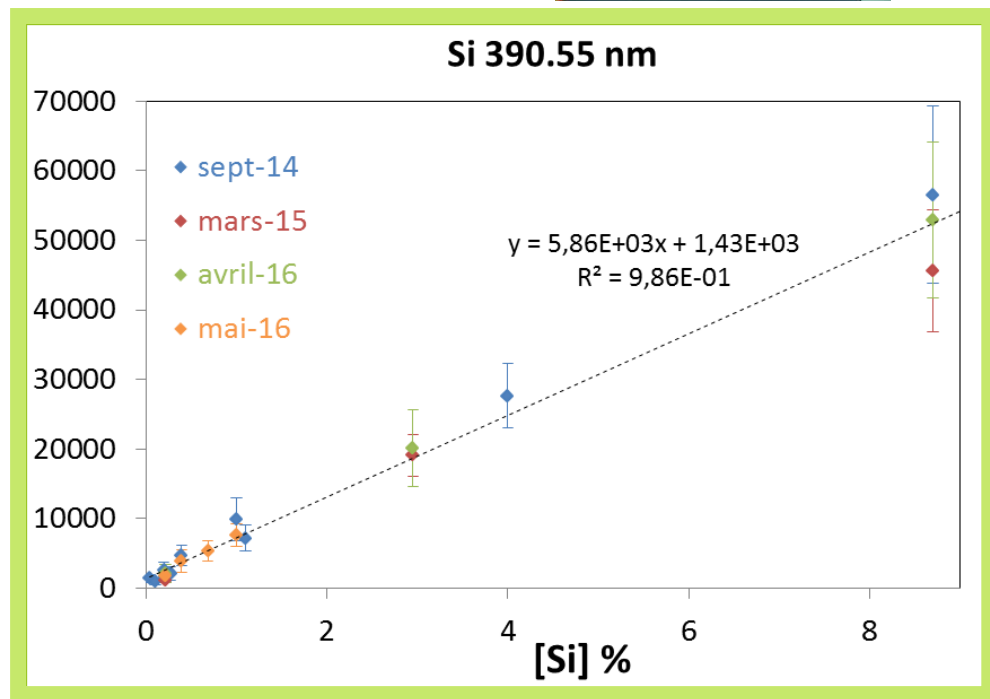
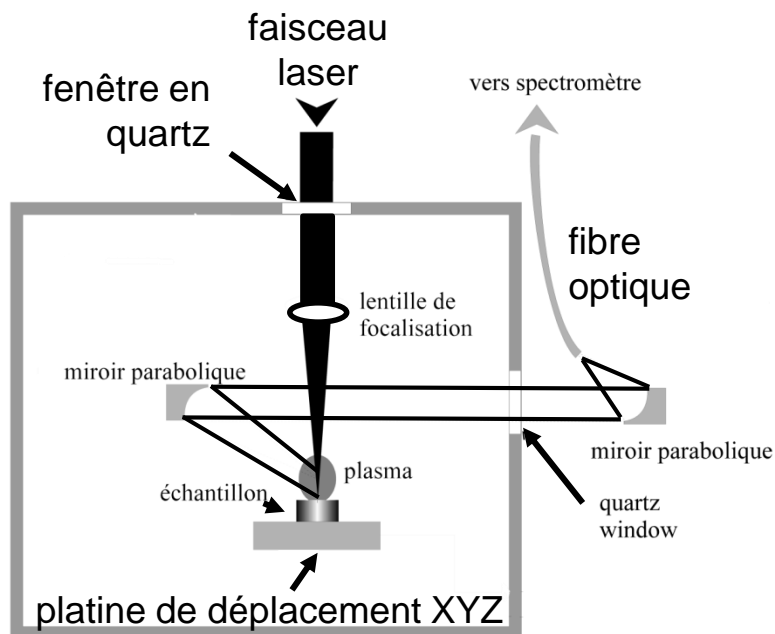
| Echantillon         | Prédiction | No... | Mar | AuCr | Inox |
|---------------------|------------|-------|-----|------|------|
| A.Ac_394_3.asc      |            |       | X   |      |      |
| A.Ac_394_4.asc      |            |       | X   |      |      |
| A.Ac_394_5.asc      |            |       | X   |      |      |
| A.Ac_394_6.asc      |            |       | X   |      |      |
| A.Ac_394_7.asc      |            |       | X   |      |      |
| A.Ac_394_8.asc      |            |       | X   |      |      |
| A.Ac_394_9.asc      |            |       | X   |      |      |
| A.Ac_394_10.asc     |            |       | X   |      |      |
| A.Ac_1155_1.asc     |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_1155_2.asc     |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_1155_3.asc     |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_1155_4.asc     |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_1155_5.asc     |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_1155_6.asc     |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_1155_7.asc     |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_1155_8.asc     |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_1155_9.asc     |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_1155_10.asc    |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_15035_1... |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_15035_2... |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_15035_3... |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_15035_4... |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_15035_5... |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_15035_6... |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_15035_7... |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_15035_8... |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_15035_9... |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_15035_1... |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_C1_1.asc   |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_C1_2.asc   |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_C1_3.asc   |            |       |     | X    |      |
| A.Ac_auC_C1_4.asc   |            |       |     | X    |      |

Alliages :  
pour  
alliage  
r  
%  
on

Laser et spectromètre hors de la BAG – faisceau transmis à travers un hublot dans le plafond

Étalonnage du silicium dans l'aluminium

**Mesures reproductibles sans recalage à 18 mois d'intervalle**



The well-known **Boltzmann equation**:

**analyte concentration**

**ablated mass**  
(depends on the matrix)

**electron temperature**  
(depends on the matrix and on time)

$$I(\lambda_0) = F_{exp} \times C m_{abl} \times \frac{hc}{\lambda_0} \times \frac{g_i A_{ij}}{Z(T_{exc})} e^{(-E_i/kT_{exc})}$$

And for a **singly ionized plasma**:

$$C = C_0 + C_I \propto I(\lambda_0) \times f(T_{exc}, N_e)$$

**electron density** (depends on the matrix and on time)

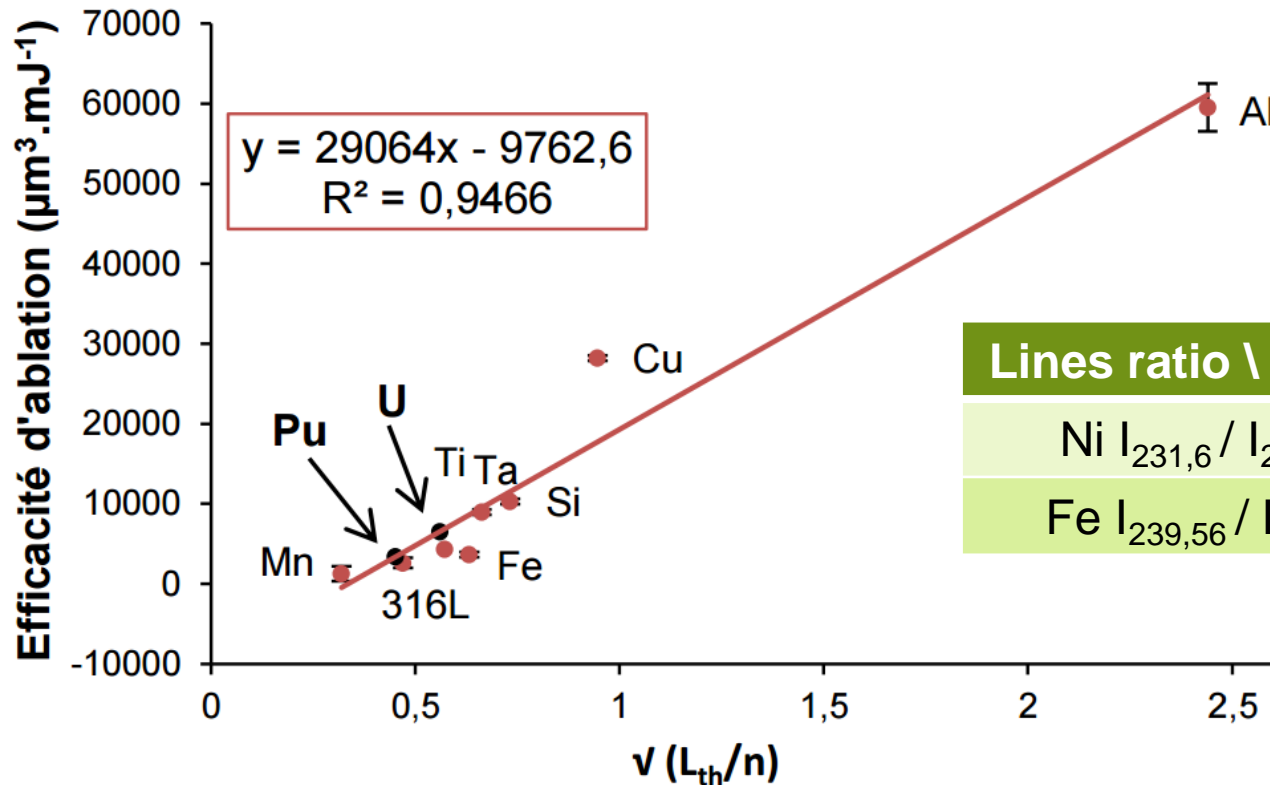
→ **Matrix effect in LIBS** = variation of  $m_{abl}$ ,  $T_{exc}$  and  $N_e$  from one matrix to the other

$$C = a_{matrix} \times I(\lambda_0)$$

Mesure de l'**efficacité d'ablation** de différents métaux

Corrélation avec une grandeur dépendant des prop. thermo-physiques des métaux

**Modèle empirique** pas complètement élucidé... mais opérationnel



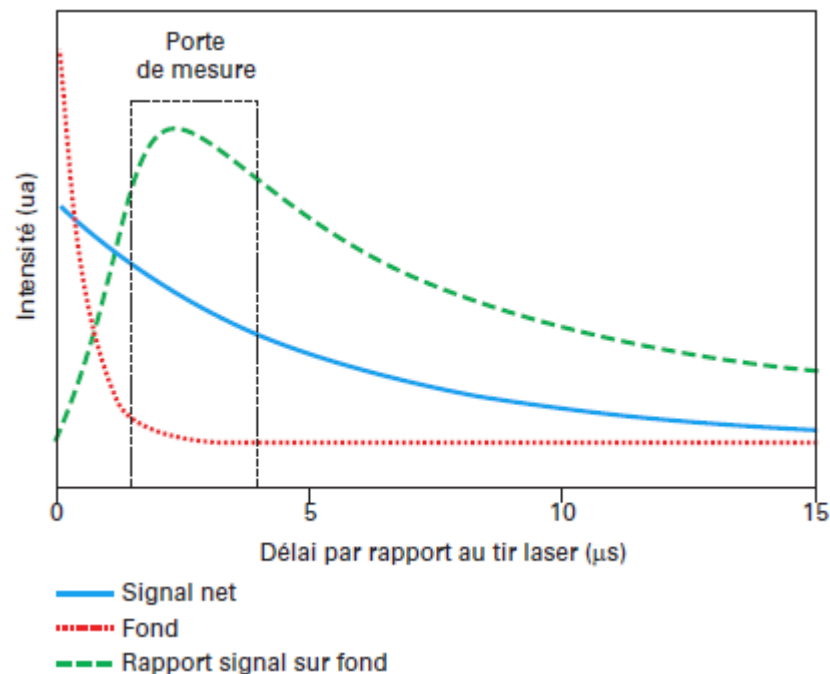
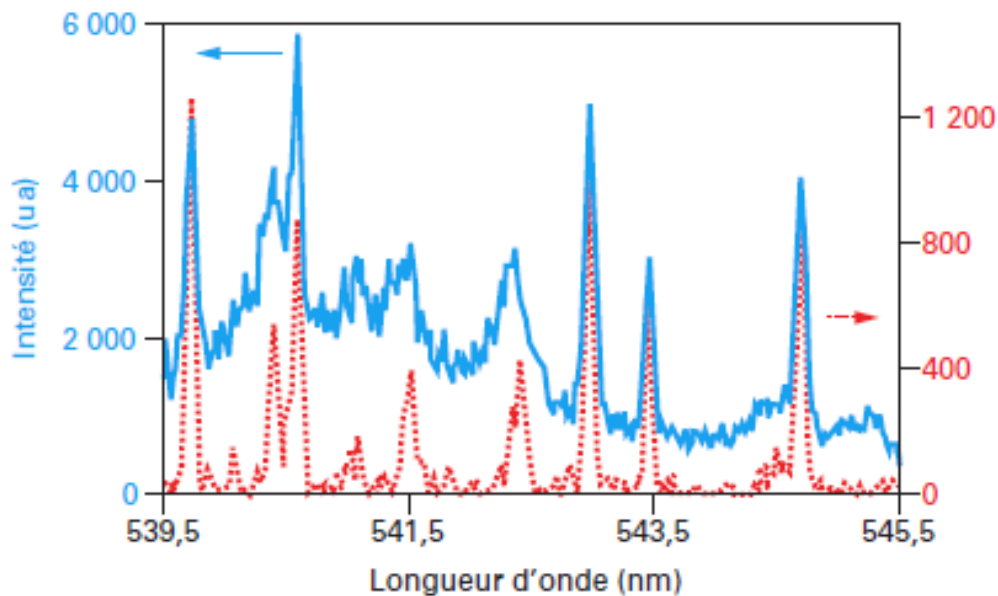
**Prédiction de  $T_{exc}$  et  $N_e$  ?**  
**À suivre...**

| Lines ratio \ Matrix        | Cu   | Ti   | Al   |
|-----------------------------|------|------|------|
| Ni $I_{231,6} / I_{230,3}$  | 1,3  | 1,4  | 1,3  |
| Fe $I_{239,56} / I_{238,2}$ | 0,78 | 0,77 | 0,79 |

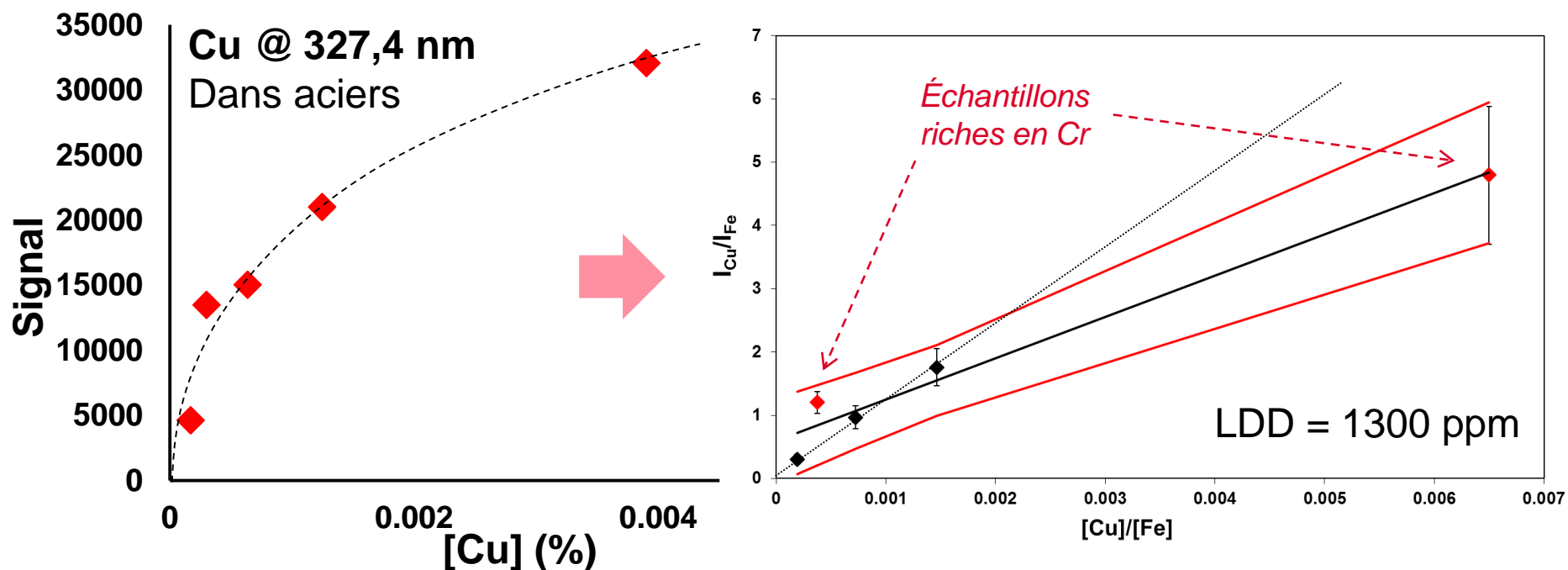
$L_{th}$  : longueur de diffusion thermique ;  $n$  : partie réelle de l'indice de réfraction

Le signal LIBS est transitoire

Les mesures spectroscopiques sont usuellement faites en ajustant le délai de l'acquisition par rapport au tir laser selon un certain critère (ex. RSF)



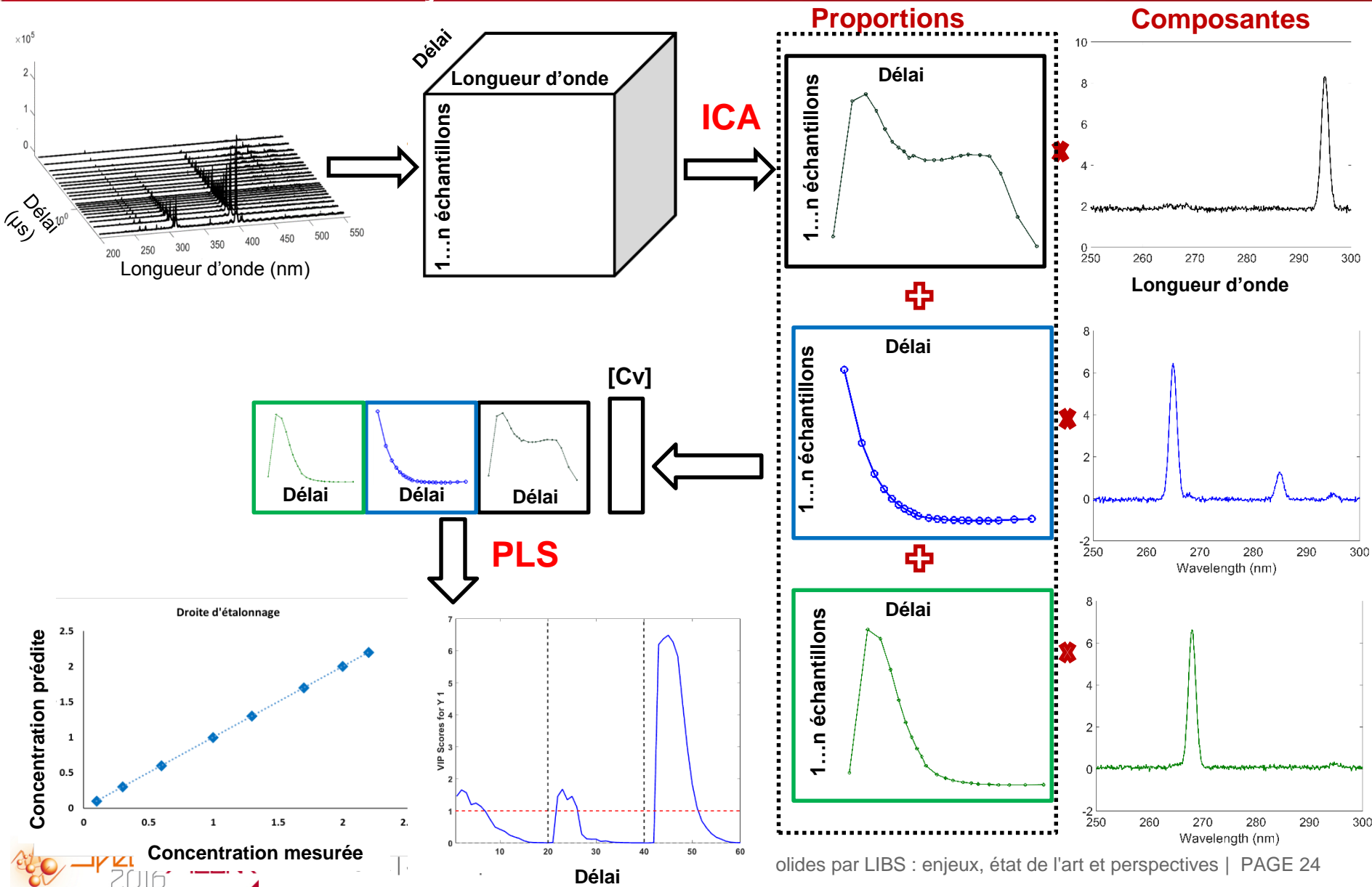
Les tentatives « classiques » de correction des effets de matrice reposent sur la normalisation du signal de l'analyte par un autre signal spectroscopique (ex. étalon interne, fond...)

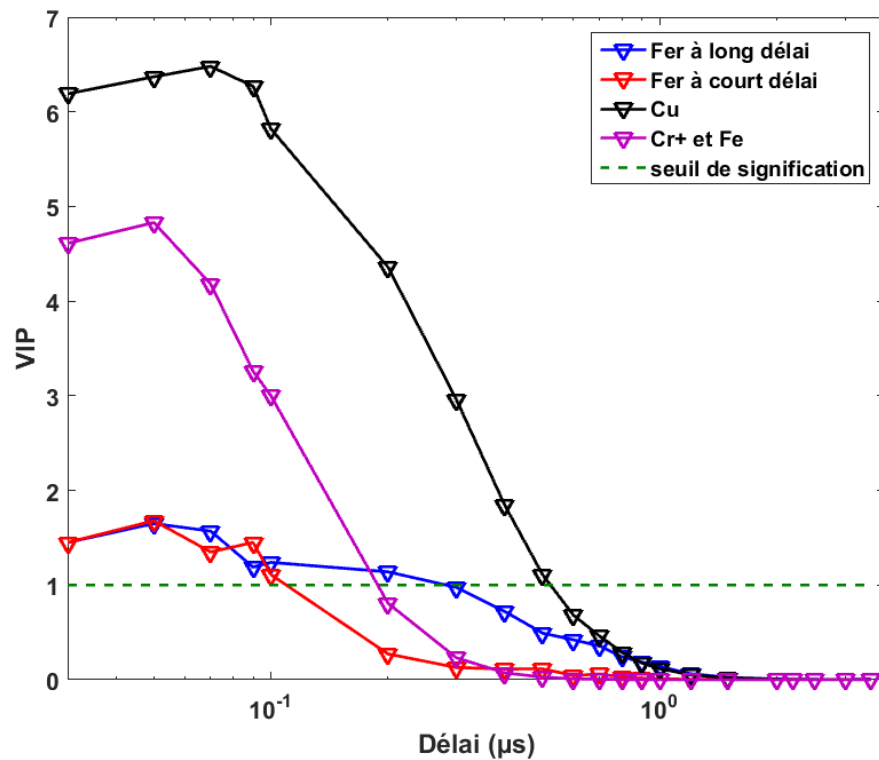
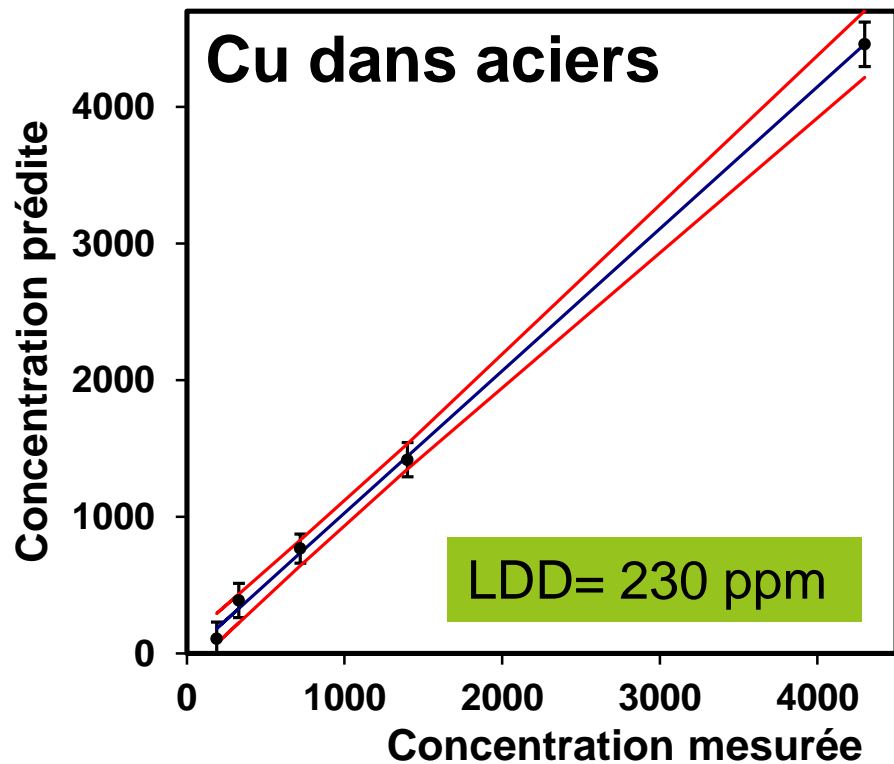


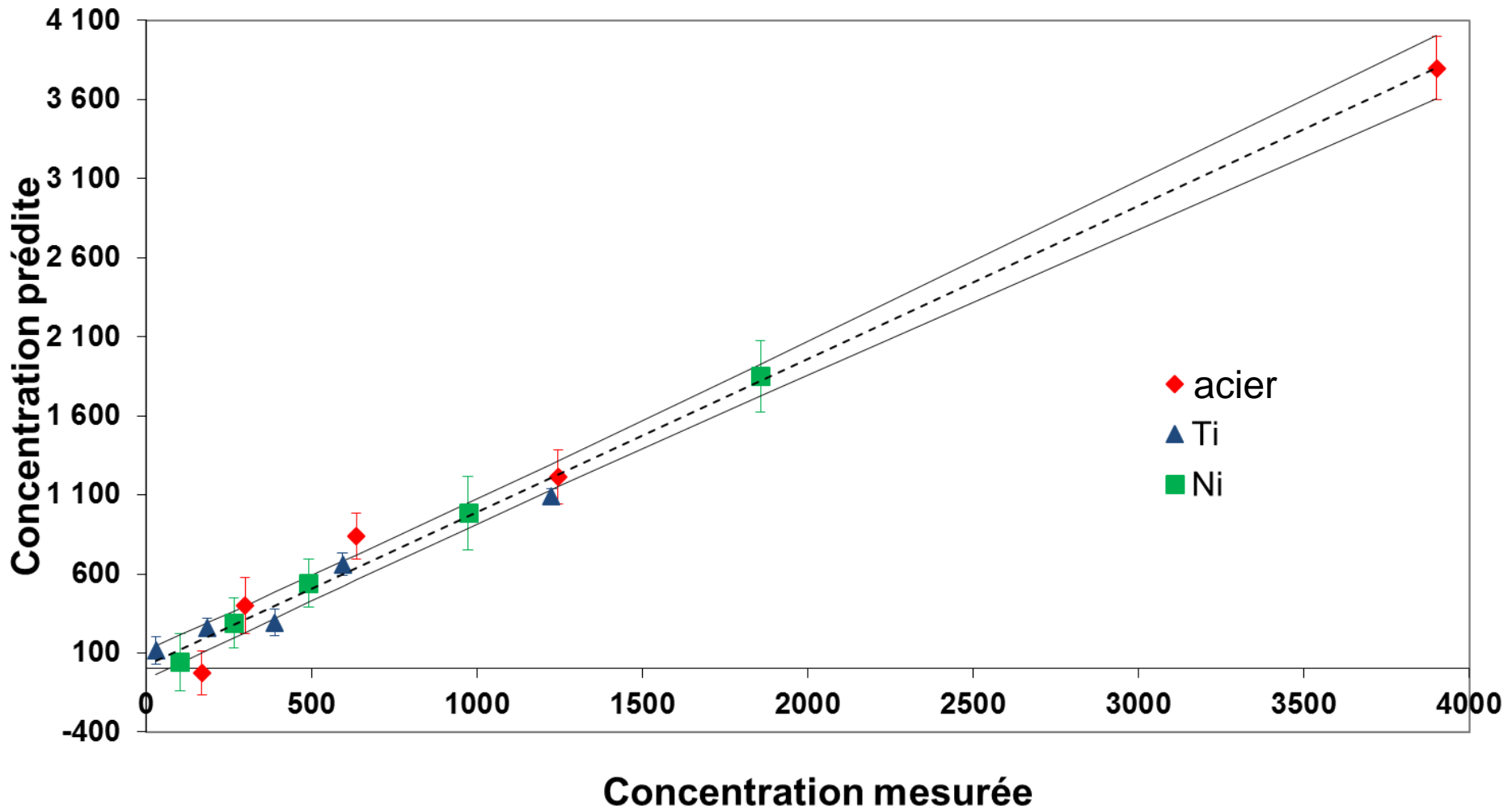
Étalon interne  $\Leftrightarrow$  correction des fluctuations de masse ablatée

Mais cela ne suffit pas : quid de  $T_{exc}(t)$ ,  $N_e(t)$  ?  $\rightarrow$  **approche spectro-temporelle**







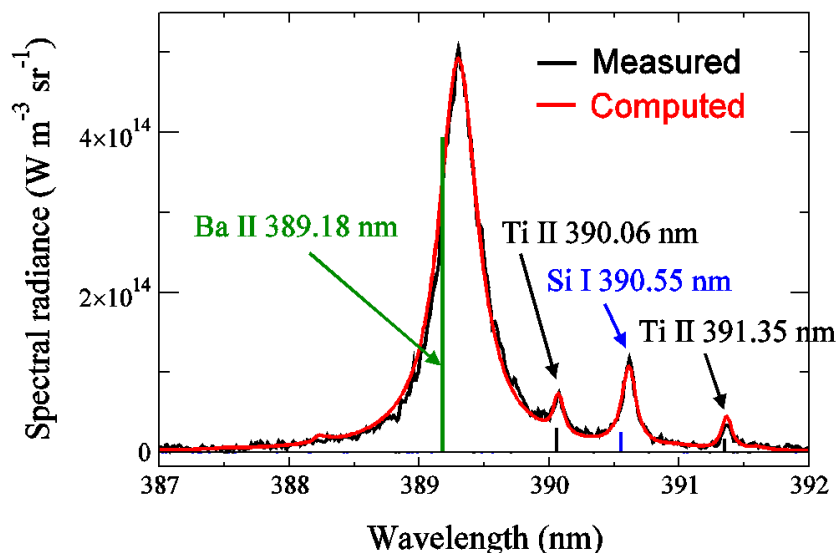


**Principe** : ajustement itératif du spectre avec  $T_{exc}$  et  $N_e$  et  $[C_i]$  comme paramètres, en tenant compte de l'auto-absorption et de l'inhomogénéité du plasma (brevet CNRS 2008, WO 2010/052380)

Erreur de mesure estimée à **10 %**

Exemple d'application à l'analyse de verres

**Une approche très prometteuse pour l'analyse in situ**

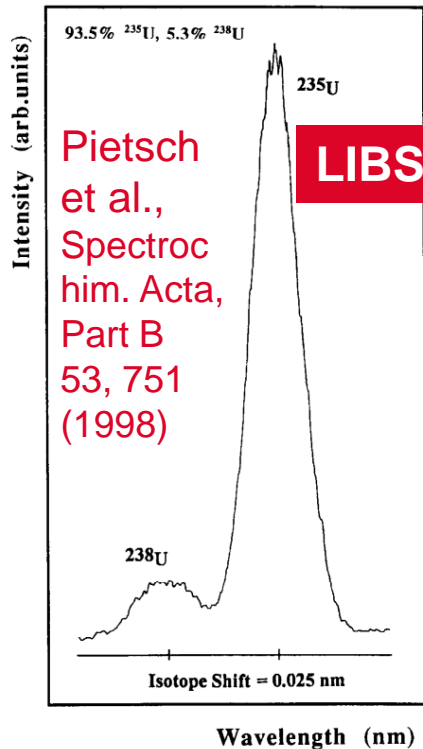


|                   | N-BaK4 |      |       |       | BaK                     | SF5  |      |       |       | SF                      |
|-------------------|--------|------|-------|-------|-------------------------|------|------|-------|-------|-------------------------|
|                   | LIBS   | XPS  | EDX A | EDX B | Literature <sup>a</sup> | LIBS | XPS  | EDX A | EDX B | Literature <sup>a</sup> |
| BaO               | 17.2   | 41.9 | 14.1  | 6.4   | 15-30                   | 0.16 | 0.77 | 0.11  | 0.47  | -                       |
| K <sub>2</sub> O  | 3.5    | 2.3  | 2.5   | 2.2   | 5-10                    | 3.5  | 3.0  | 2.3   | 2.9   | < 5                     |
| Na <sub>2</sub> O | 3.7    | 2.4  | 5.9   | 6.8   | 5-10                    | 1.6  | 2.2  | 1.6   | 2.8   | < 5                     |
| PbO               | -      | -    | -     | -     | -                       | 54.1 | 39.2 | 44.9  | 42.9  | 50-70                   |
| SiO <sub>2</sub>  | 66.0   | 55.8 | 25.5  | 42.7  | 40-60                   | 41.9 | 50.1 | 27.8  | 34.4  | 25-50                   |
| TiO <sub>2</sub>  | 1.3    | 0.66 | -     | -     | -                       | -    | -    | -     | -     | -                       |
| ZnO               | 8.2    | 4.7  | -     | 1.3   | 5-15                    | -    | -    | -     | -     | -                       |
| residual O        | -0.9   | -27  | +75   | +61   | -                       | -5.0 | +13  | +55   | +42   | -                       |

J. Hermann, LP3, Journées LIBS 2014, Paris

**PERSPECTIVE**

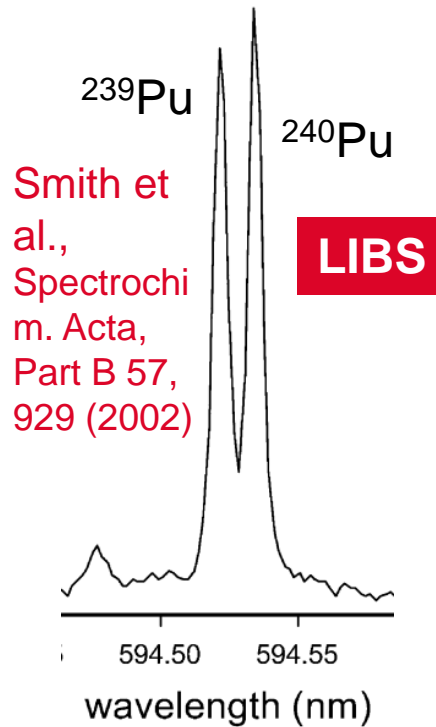
**Analyse isotopique par spectroscopie d'émission** : faisable mais le décalage isotopique est faible. Exemples :



**LIBS**

Pietsch et al.,  
Spectrochim. Acta,  
Part B  
53, 751  
(1998)

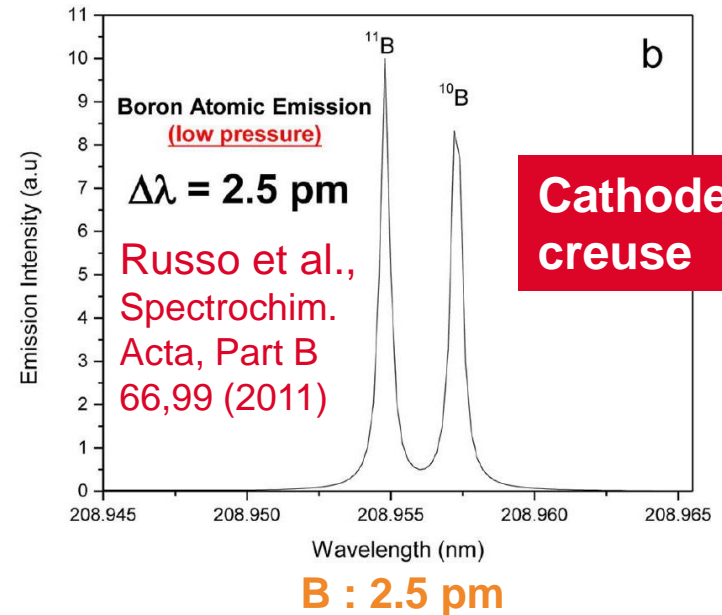
**U : 25 pm**



**LIBS**

Smith et al.,  
Spectrochim. Acta,  
Part B 57,  
929 (2002)

**Pu : 12 pm**



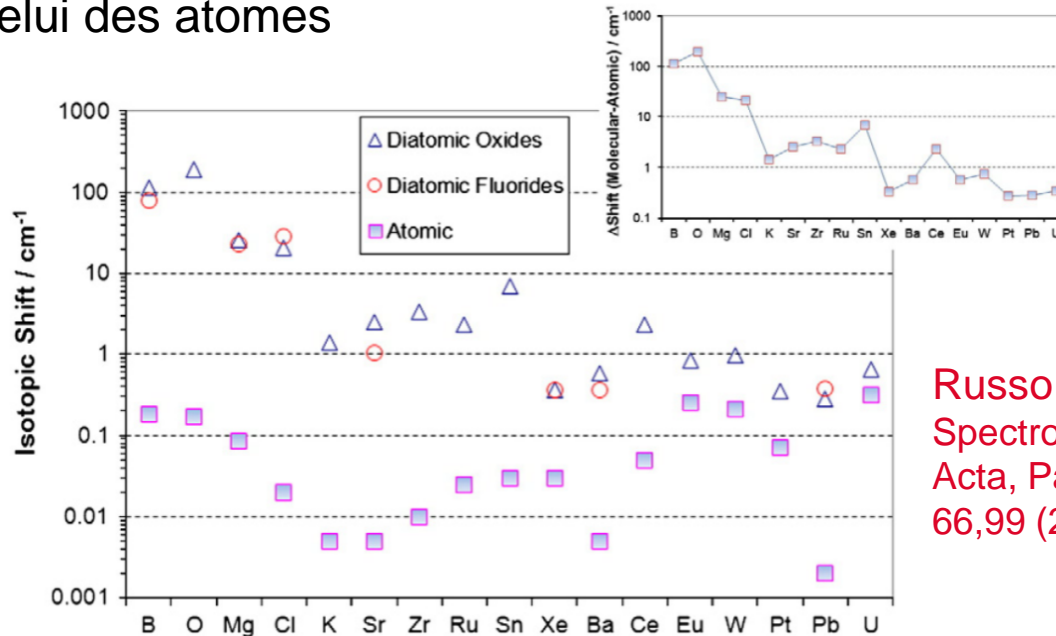
**Cathode creuse**

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

→ Sélectivité nécessaire, soit pour l'excitation (LIF ou absorption) soit pour la détection (basse pression)

→ L'analyse implique 2 lasers et/ou une atmosphère contrôlée  
→ On perd les avantages de la LIBS : une mesure directe, à pression atmosphérique, par des systèmes compacts et robustes

Le **décalage isotopique des molécules** présentes dans le plasma est beaucoup plus grand que celui des atomes



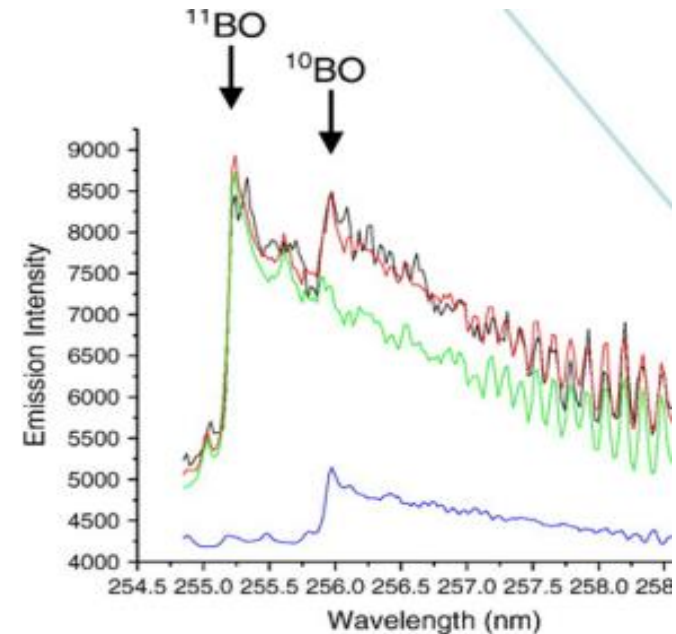
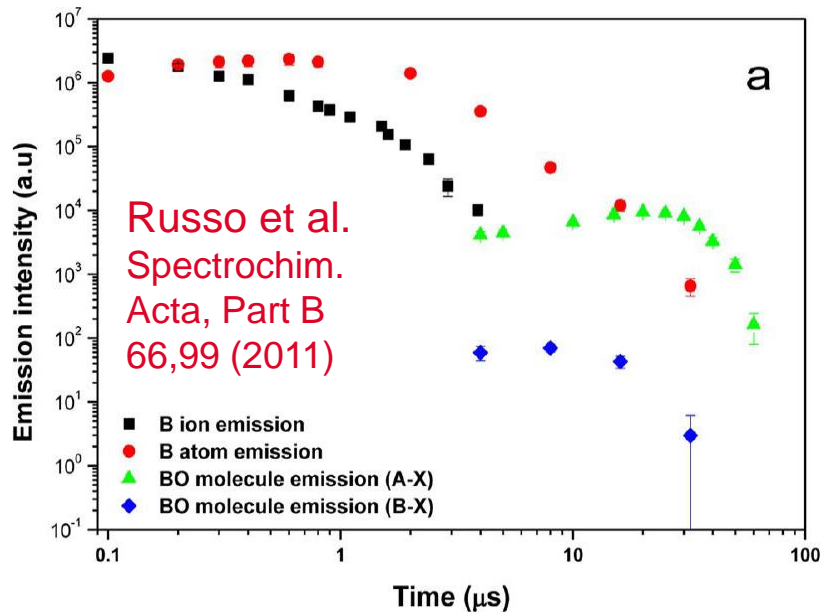
Russo et al.  
Spectrochim.  
Acta, Part B  
66,99 (2011)

Ces molécules peuvent être soit **natives** (fragments issus de l'échantillon ablaté) soit **formées par réaction**, par exemple avec l'oxygène ou l'azote de l'air

Le décalage isotopique est très favorable pour les **éléments légers** (H, Li, B, C, O... → différence relative de masse plus importante pour un écart de 1 ou 2 unités sur la masse atomique)

### Le signal moléculaire :

- Est beaucoup plus faible que le signal des atomes neutres et des ions (jusqu'à plusieurs ordres de grandeur d'écart selon le délai)
- Apparaît à un délai long par rapport au délai habituellement utilisé pour les mesures LIBS (jusqu'à 10 fois supérieur)



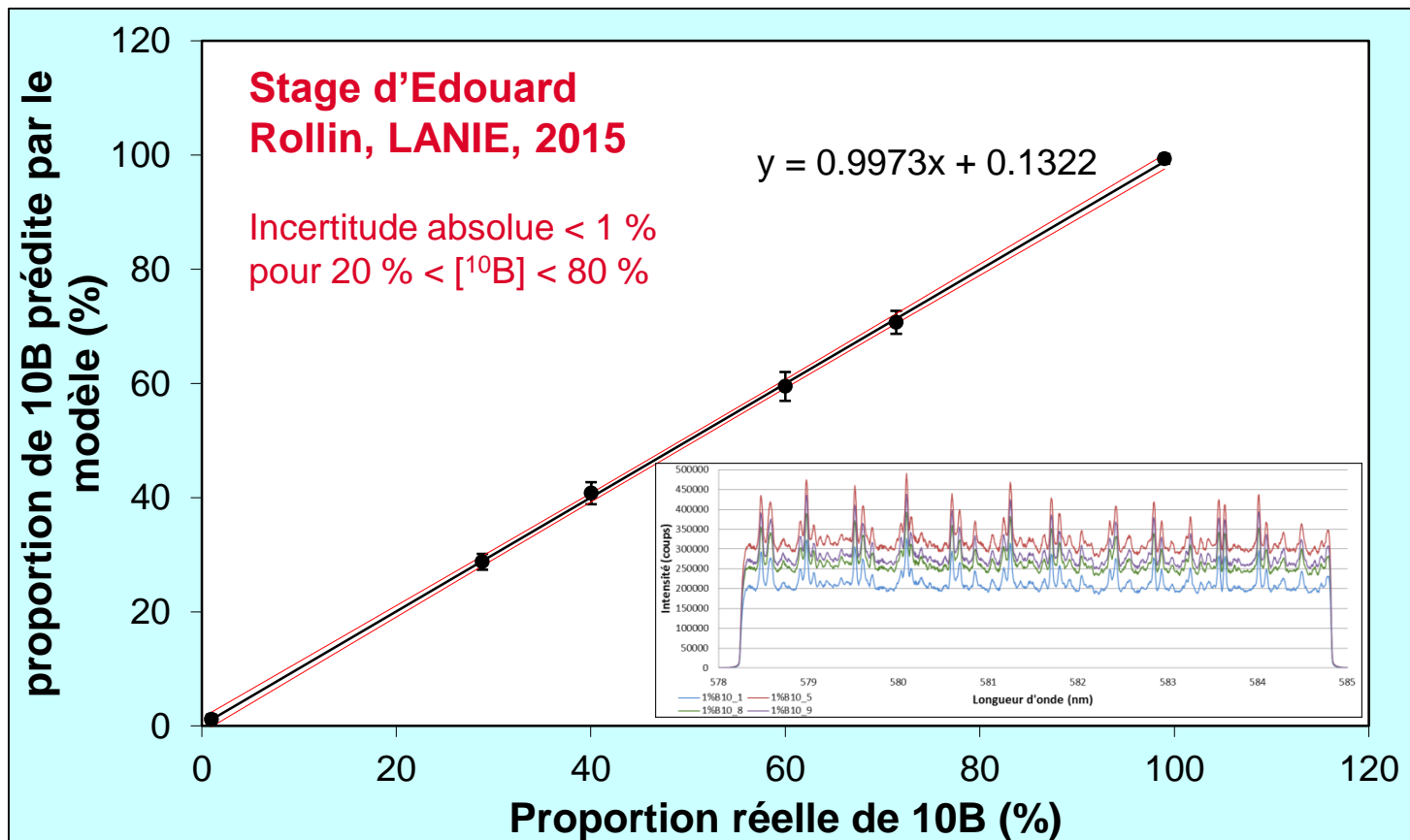
Mais le dispositif de mesure est exactement le **même qu'en LIBS** →  
mêmes avantages



Système Mobilibs à 1064 nm (Ivea), 40 mJ, 200 tirs laser

Échantillons : pastilles d'**acide borique**

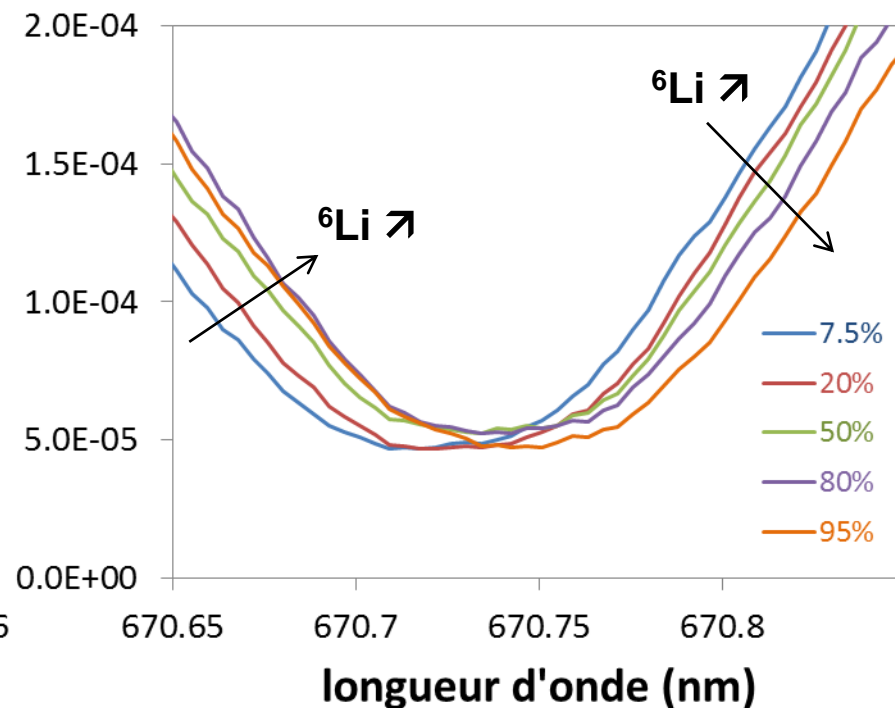
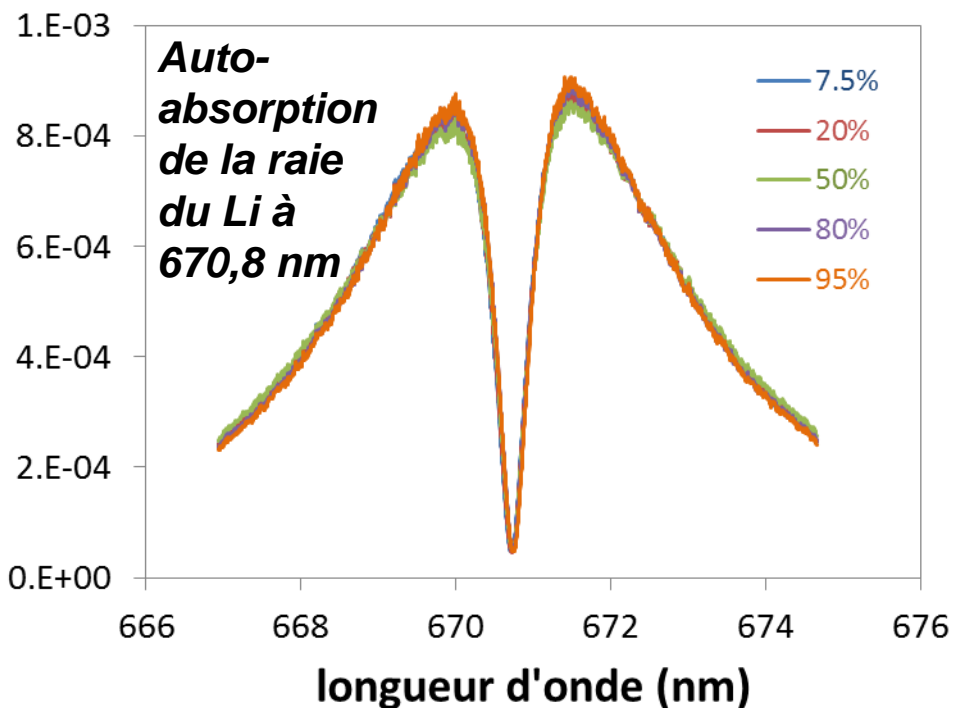
Mesures entre 578 et 585 nm, traitement des données par **PLS**



L'analyse isotopique des raies atomiques est limitée par leur **largeur d'émission**, élevée en raison de la densité du plasma

Mais la **largeur d'absorption** par les couches périphériques, moins denses, du plasma, est beaucoup plus faible

→ peut-on en tirer parti pour l'analyse isotopique ?

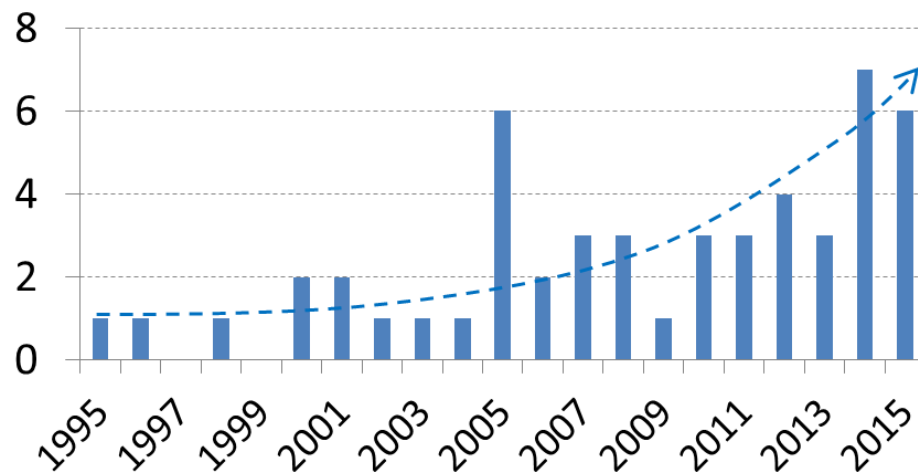


**Enjeux**

- ✓ **Robustesse** de l'instrumentation (constructeurs)
- ✓ Méthodologies de **quantification** (laboratoires)

## État de l'art

Nombre de communications recensées dans Web Of Science comportant "laser-induced breakdown spectroscopy" et "in situ" dans le titre, 1995-2015



+ dvpt des systèmes portables (6 modèles apparus entre 2013 et 2015)

## Perspectives

- ✓ **Analyse isotopique**
- ✓ Approches par **modélisation**
- ✓ Comparaisons inter-laboratoires

# Remerciements

Danièle Cardona  
Christophe Dutouquet  
Guillaume Gallou  
Jörg Hermann  
Jean-Charles Hubinois  
Laury Lopes  
Patrick Mauchien

Olivier Musset  
Antonin Pardon  
Jessica Picard  
Laurie Pontreau  
Sébastien Robino  
Edouard Rollin  
Michel Tabarant



## Laser Induced Breakdown Spectroscopy


La communauté LIBS de France

[www.libs-france.com](http://www.libs-france.com)

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex  
T. +33 (0)1 69 08 43 71

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

DEN  
DANS  
DPC  
SEARS  
LANIE



# LIBS

## 2016

From laser plasmas to analyses

# FRANCE



Chamonix-Mont-Blanc  
September 12 - 16

9th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

[www.libs2016-france.org](http://www.libs2016-france.org)



Welcome



# CHAMONIX *MONT-BLANC*

CEA | Jean-Baptiste Sirven | Analyse in situ  
des solides par LIBS : enjeux, état de l'art et  
perspectives

**Merci pour  
votre attention !**

[jean-baptiste.sirven@cea.fr](mailto:jean-baptiste.sirven@cea.fr)



**Laser Induced Breakdown Spectroscopy**  
La communauté LIBS de France  
[www.libs-france.com](http://www.libs-france.com)

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex  
T. +33 (0)1 69 08 43 71

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

DEN  
DANS  
DPC  
SEARS  
LANIE

La LIBS (*laser-induced breakdown spectroscopy*) est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'ablation laser et la spectrométrie d'émission, qui s'applique à des matériaux de toute nature. Entièrement optique, elle peut être mise en œuvre à distance, et permet en particulier de faire des mesures in situ sur des solides sans prélèvement ni préparation d'échantillon. Ces caractéristiques uniques la distinguent des techniques plus courantes d'analyse du solide, et en font donc une technique de choix pour l'analyse en conditions exotiques et spécialement en milieu difficile. Elle est développée pour ces applications par le CEA/LANIE, notamment en environnement nucléaire. D'autres domaines sont également abordés avec succès par d'autres équipes, tels que l'exploration planétaire, l'analyse environnementale et géochimique, la caractérisation d'objets du patrimoine culturel, ou encore la sécurité civile et militaire. Cependant, si le couplage en un même processus de l'échantillonnage et de l'excitation du matériau est une grande force de la LIBS et rend sa mise en œuvre pratique relativement simple en apparence, il en résulte également une complexité des phénomènes physiques sous-jacents, fortement couplés, non linéaires et transitoires. De plus, la possibilité de réaliser des mesures élémentaires hors du laboratoire se traduit par une très grande variété de problématiques abordées et de conditions expérimentales, et cette diversité impose donc d'adapter l'instrumentation et les méthodes à chaque application.

Par conséquent, l'analyse in situ par LIBS couvre un domaine d'une grande portée dans lequel la compréhension des phénomènes, la maîtrise des paramètres expérimentaux influents, les performances de l'instrumentation et le traitement des données constituent les enjeux les plus importants. La présentation passera en revue ces différents aspects et décrira les avancées récentes en la matière, en particulier dans le domaine nucléaire.