



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. *Chimimétrie 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.

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.

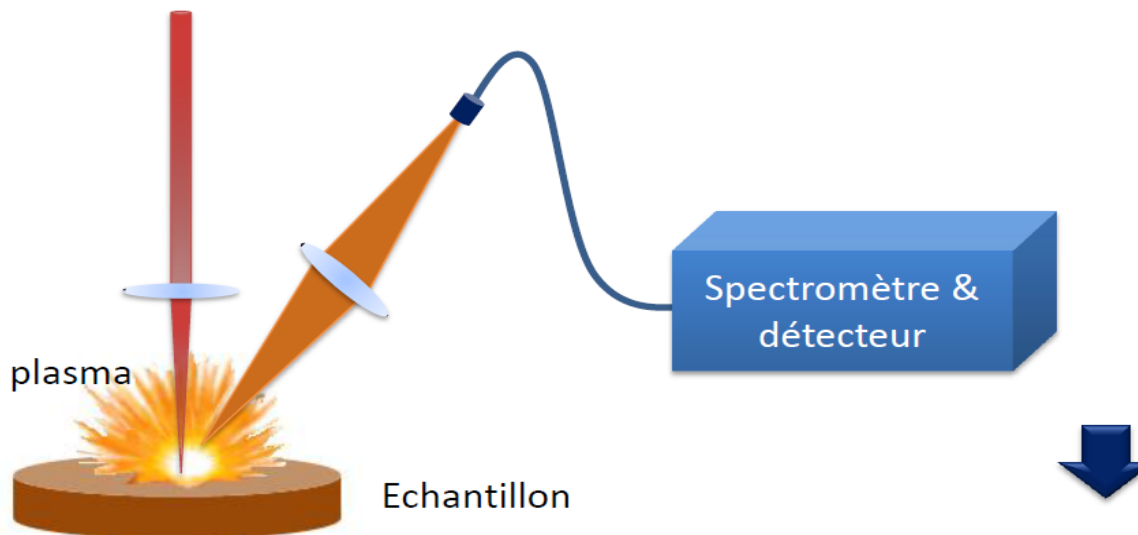
maria.elrakwe@cea.fr



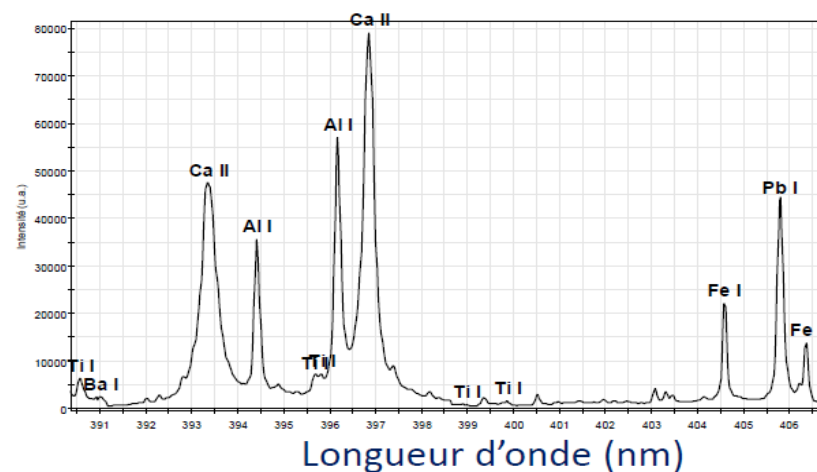
Chimie Métrie XVII, 17-20 Janvier, Namur/Belgique

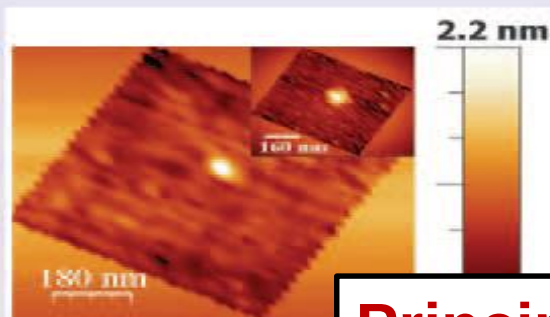
LIBS???

LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy



1	1.008	H	Hydrogène	2	4.003	He	Hélium
3	6.941	Li	Lithium	4	9.012	Be	Béryllium
11	22.990	Na	Sodium	12	24.305	Mg	Magnésium
19	39.098	K	Potassium	20	40.078	Ca	Calcium
27	58.933	Rb	Rubidium	28	63.546	Zn	Zinc
37	85.468	Rb	Rubidium	38	87.62	Sr	Strontium
45	100.906	Rb	Rubidium	46	101.07	Ag	Argent
53	127.46	I	Iode	54	127.60	Xe	Xénon
61	151.964	La	Lanthane	62	151.924	Ce	Cérite
69	174.967	Er	Erbium	70	175.054	Tm	Terbium
77	197.22	Ir	Iridium	78	197.22	Pt	Platine
85	220.177	At	Astatoïde	86	220.177	Rn	Radon
93	244.041	Np	Neptunium	94	244.041	Pu	Pluton
101	262.109	Lr	Lutécium	102	262.109	Hf	Hafnium
109	286.101	Uu	Ununennium	110	286.101	Ds	Darmstadtium
117	304.062	Uus	Unseptennium	118	304.062	Og	Oganesson



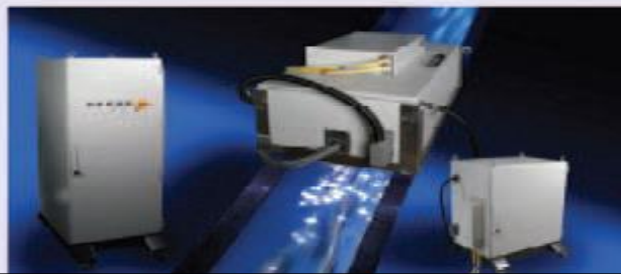


Microanalysis



Geochronology

Industry - Process



Portable Instrumentation



Monitoring

Environmental Monitoring



Principales limitations :

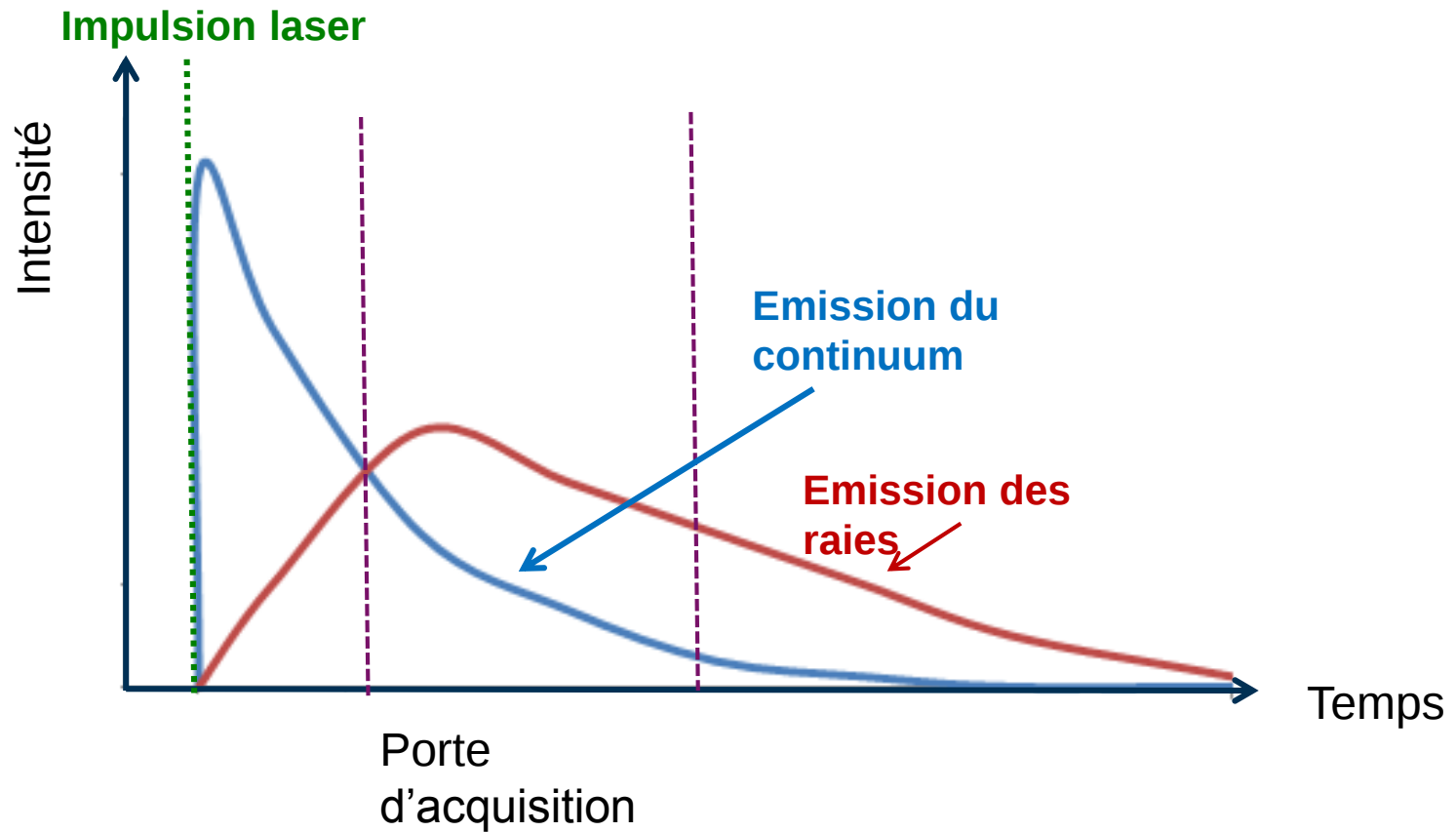
- ❖ Analyse quantitative de terrain (absence d'étalons, variabilité de l'échantillon et des conditions de mesure...)
- ❖ Performances et robustesse de l'instrumentation
- ❖ Conditions environnementales



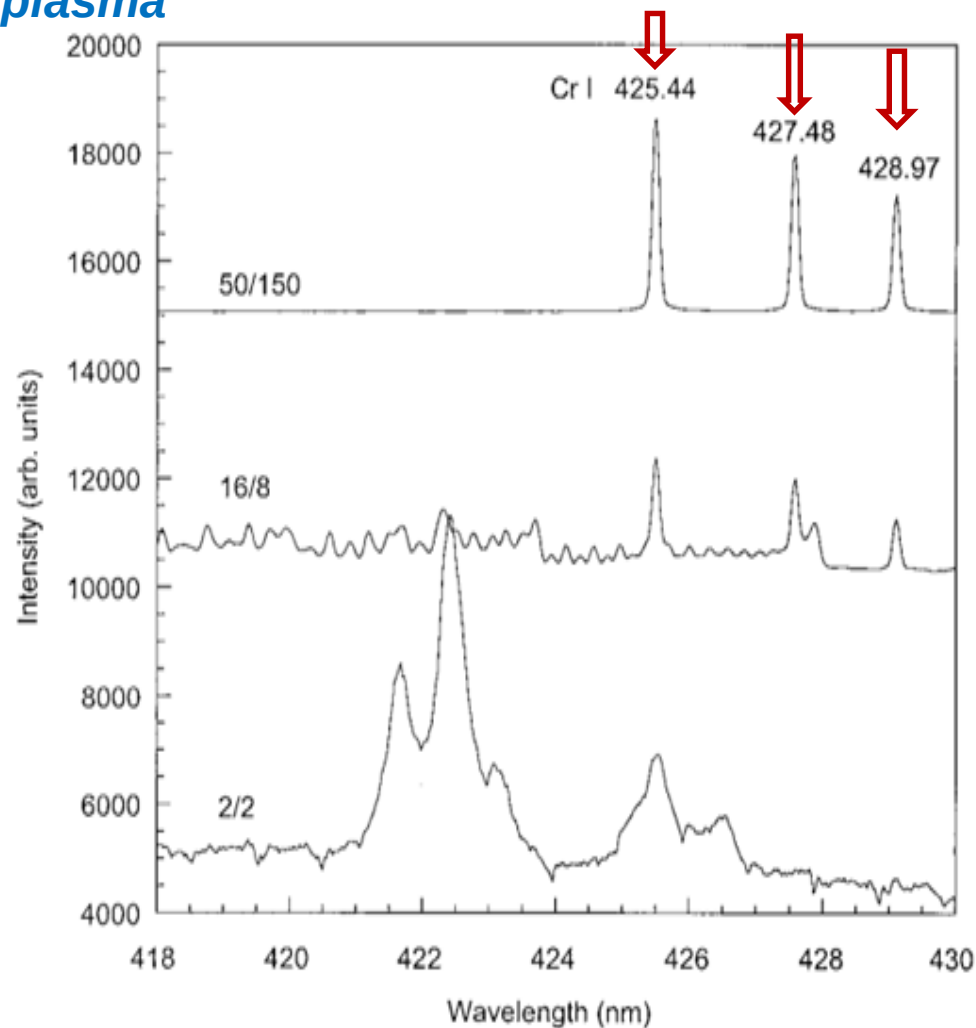
COMPRÉHENSION DES MÉCANISMES PHYSIQUES



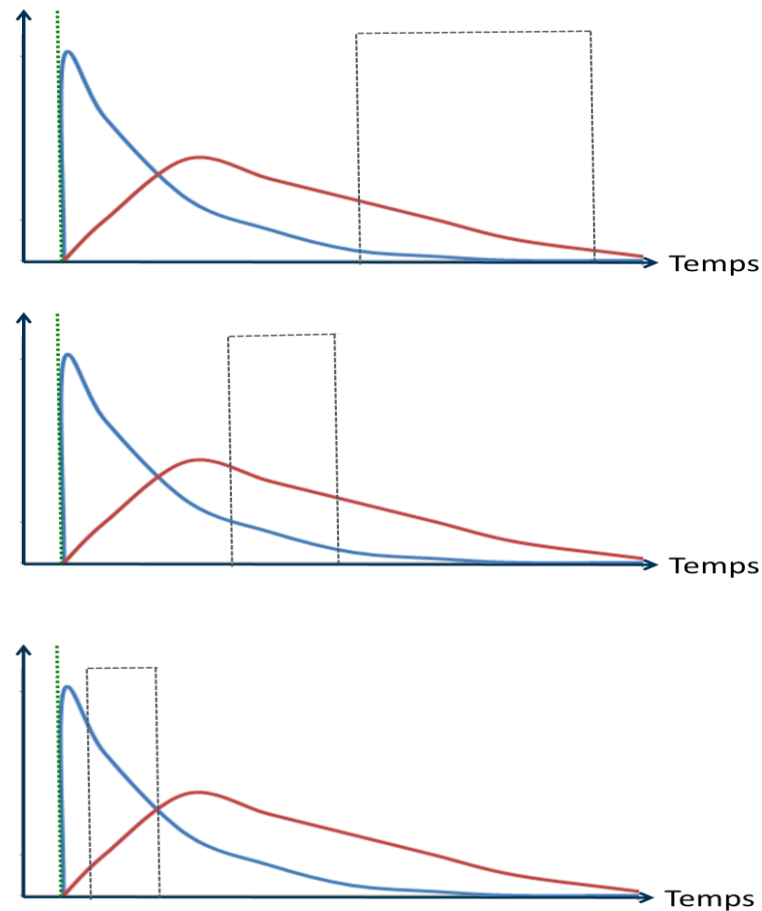
Description de l'émission temporelle du plasma



Description de l'émission temporelle du plasma

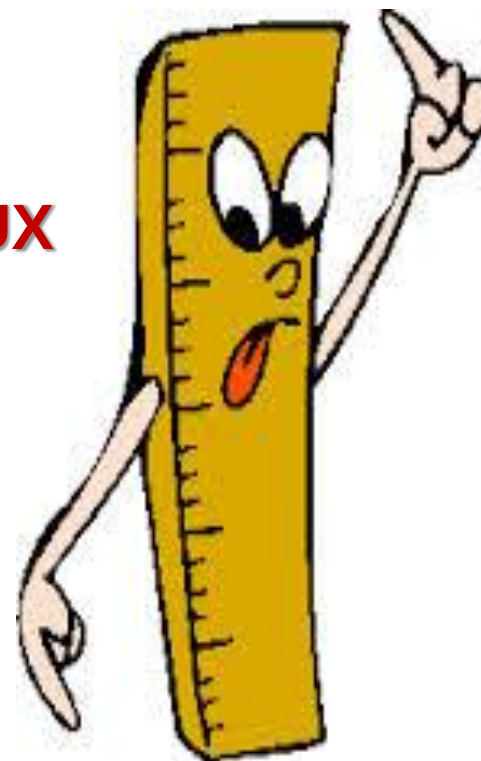


Intervalle temporel



DIMENSION SPECTRALE

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



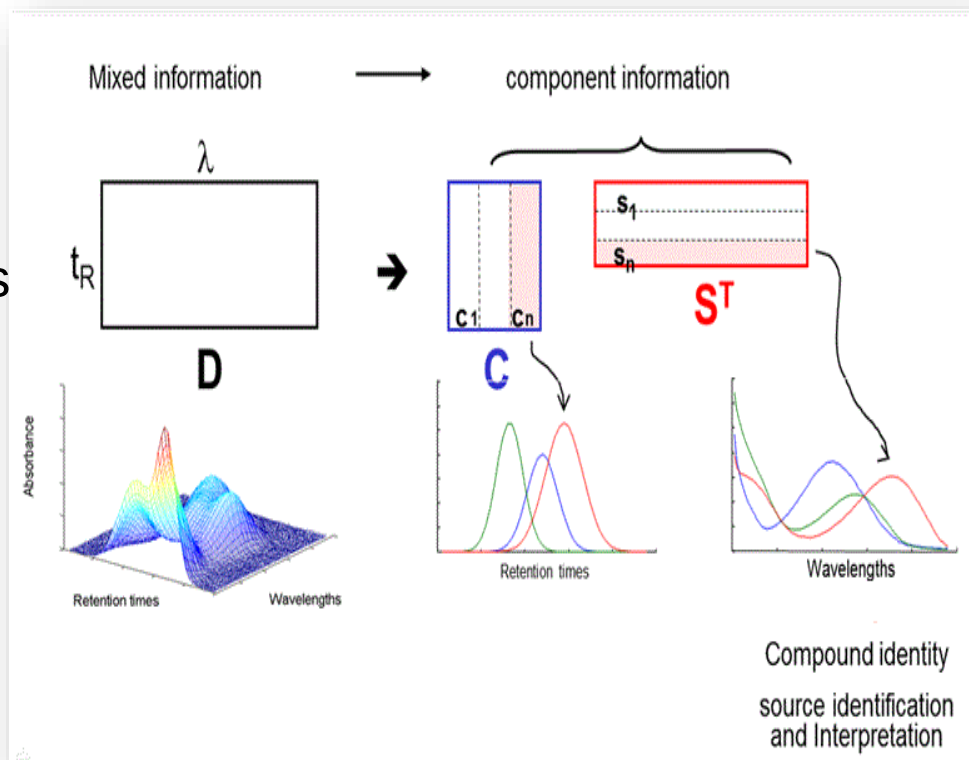
DIMENSION TEMPORELLE

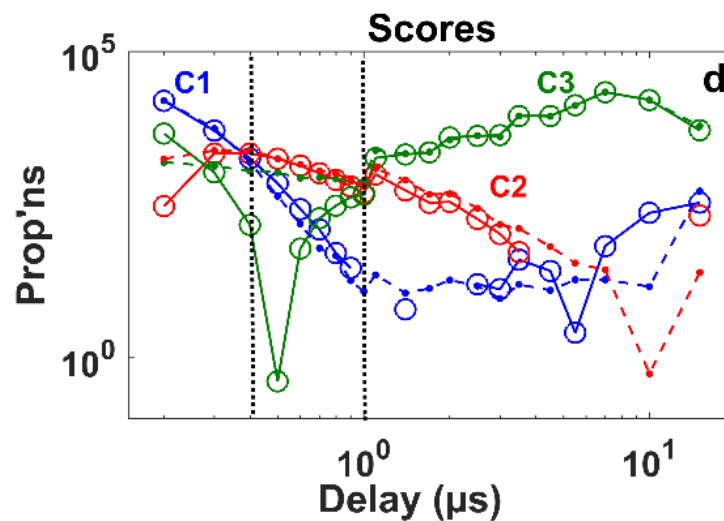
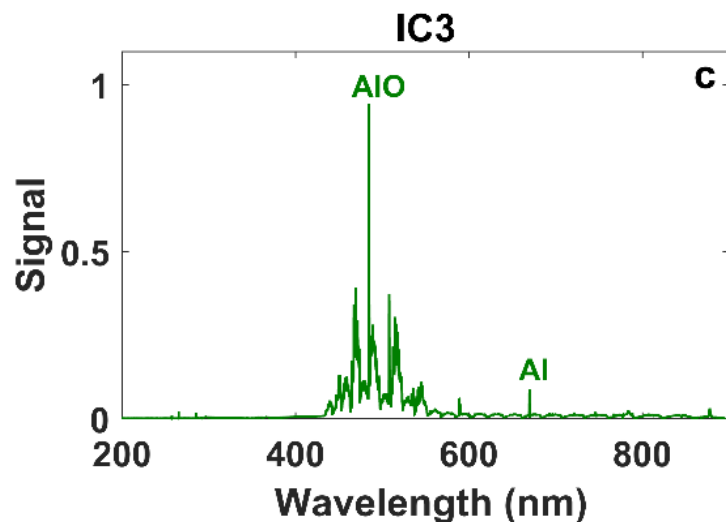
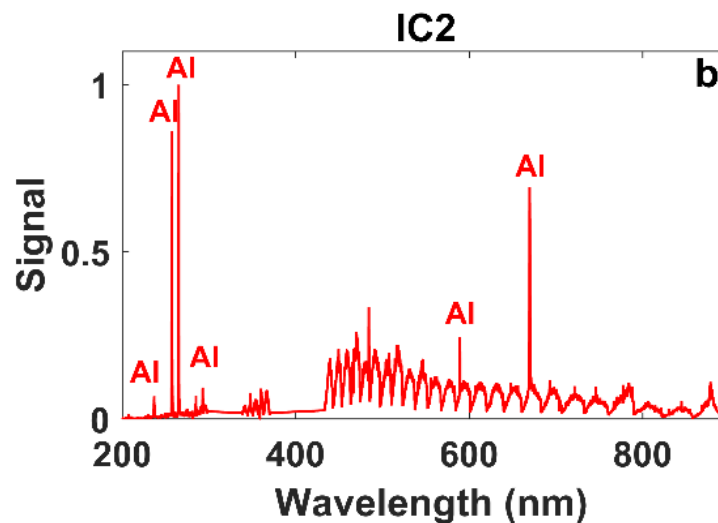
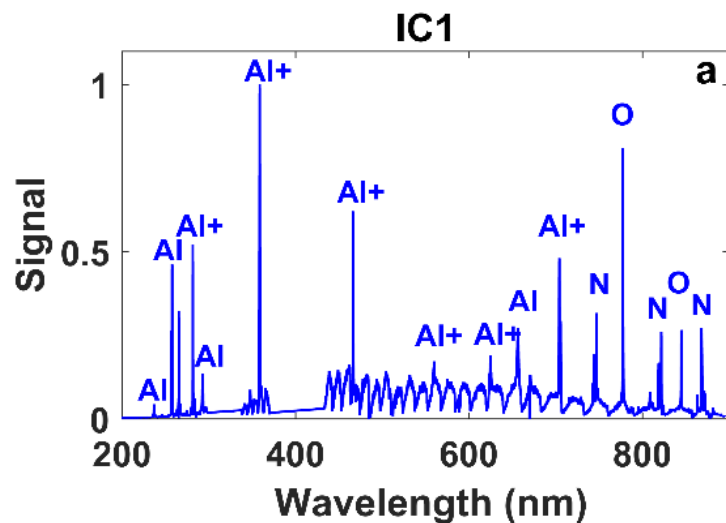
Des spectres d'Aluminium pur résolus temporellement ont été traités par 2 méthodes chimiométriques:

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

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

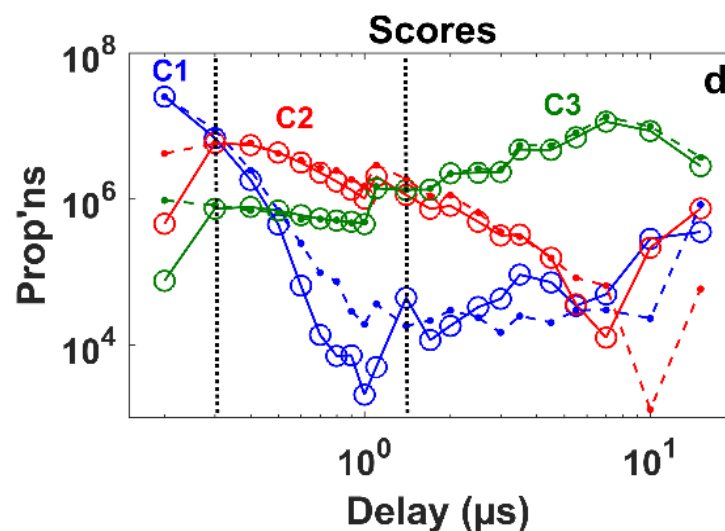
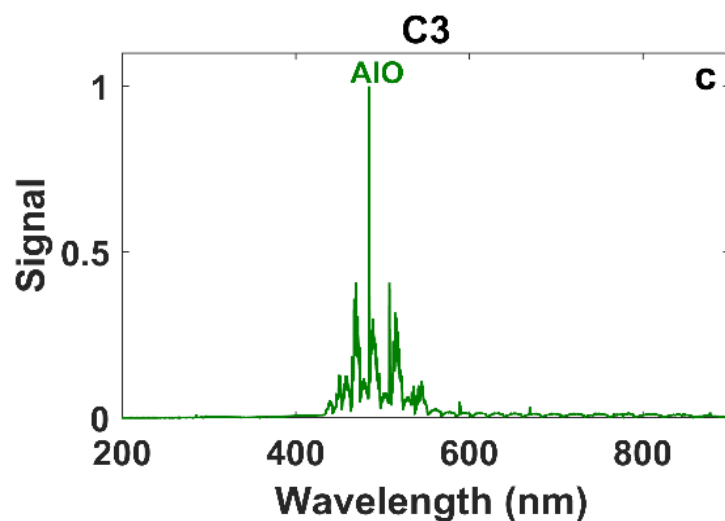
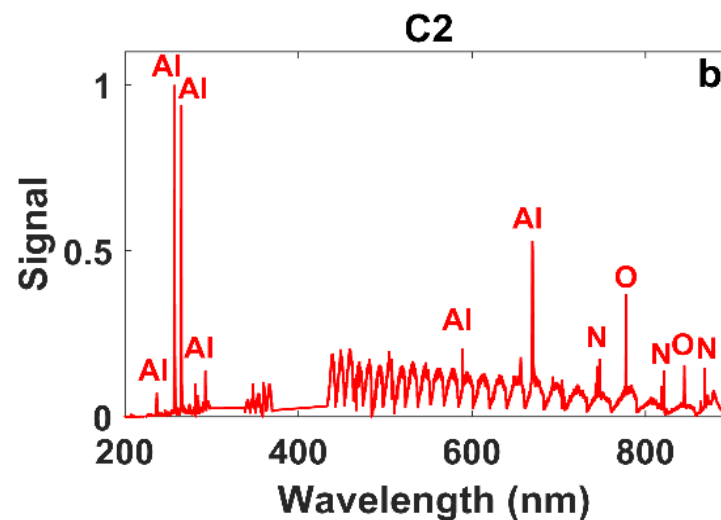
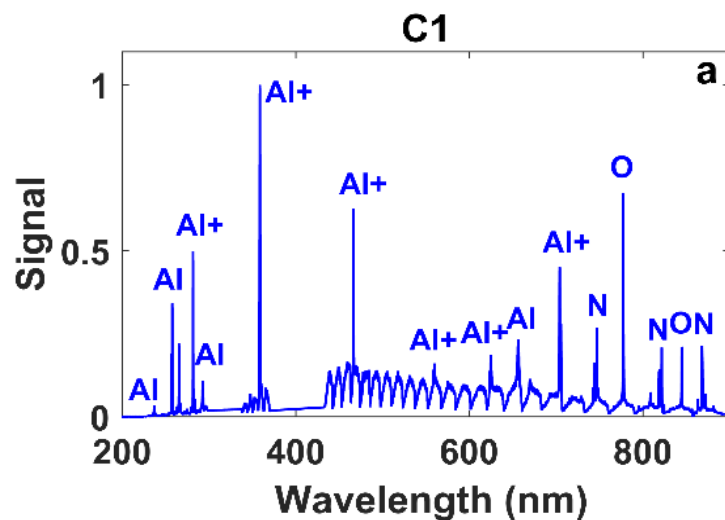
Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (**MCR-ALS**) → maximise la variance sous un ensemble de contraintes.



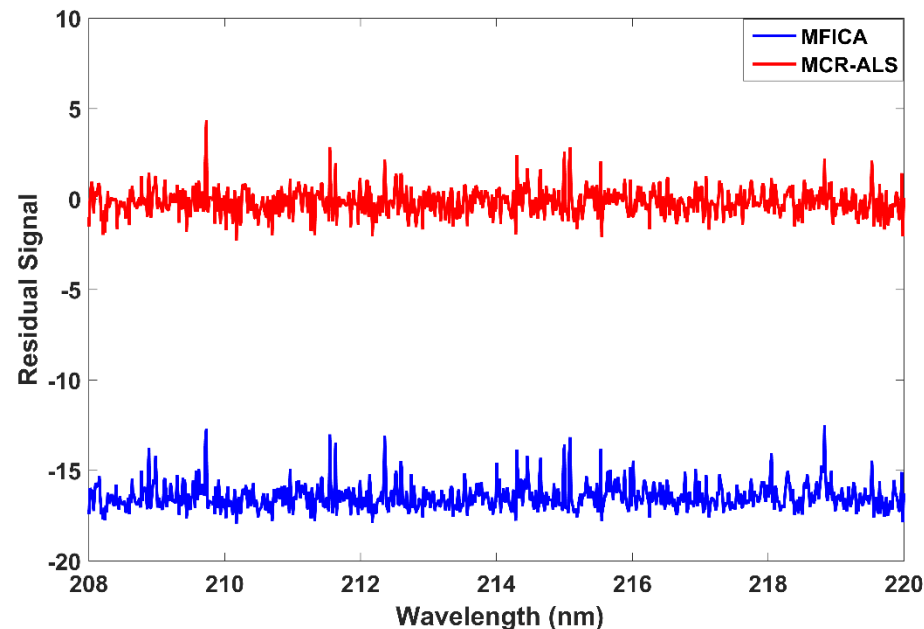
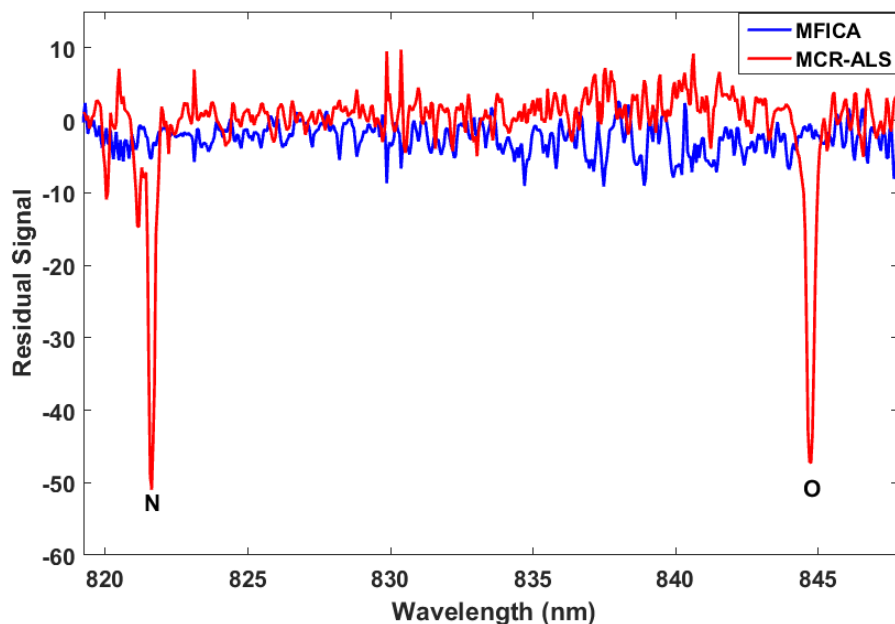


—○— C1 —○— C2 —○— C3 —+— Al II (281.6 nm) —+— Al I (265.25 nm) —+— AlO (484.2 nm)

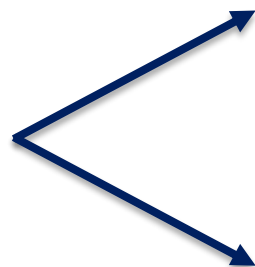
MCR-ALS



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



MFICA

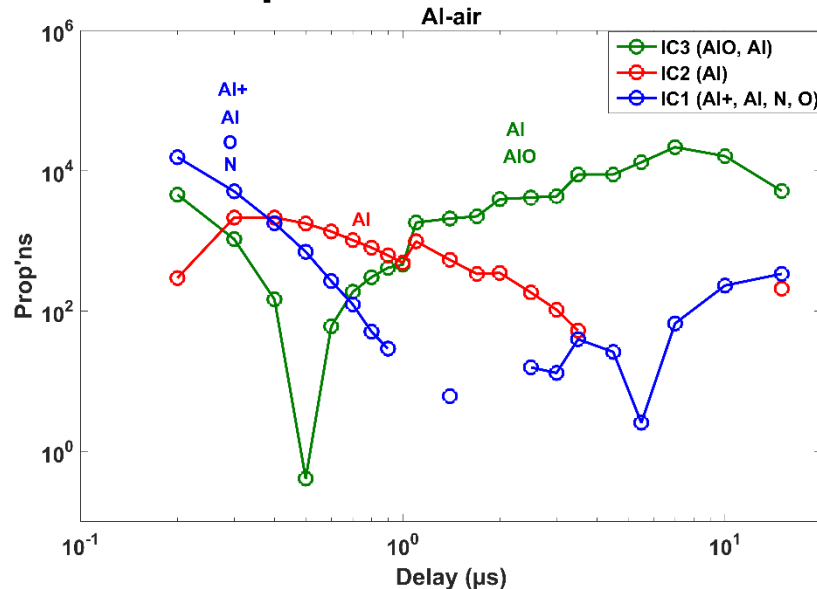


Extraire des informations
physiques des spectres.

Optimisation de la détection
d'un analyte

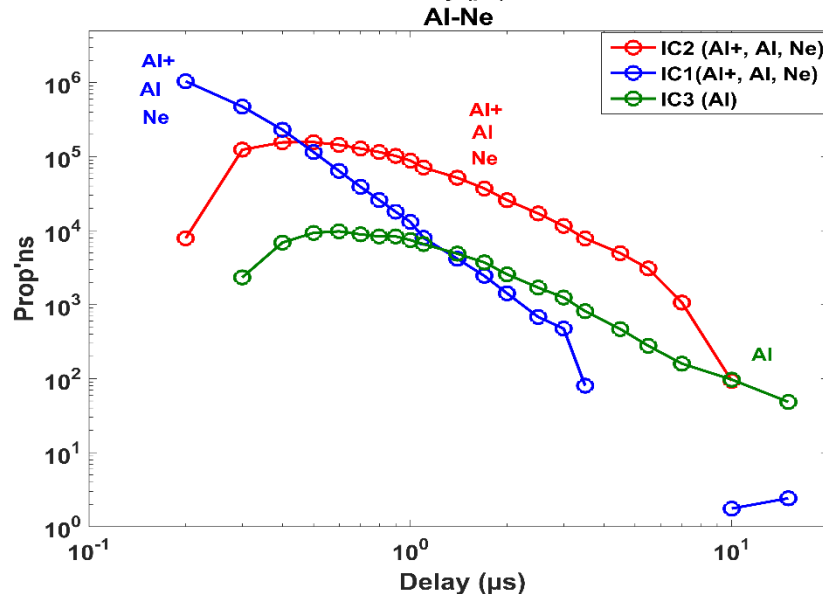
DÉCRIRE L'ÉVOLUTION DU PLASMA SOUS DIFFÉRENTES ATMOSPHÈRES

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



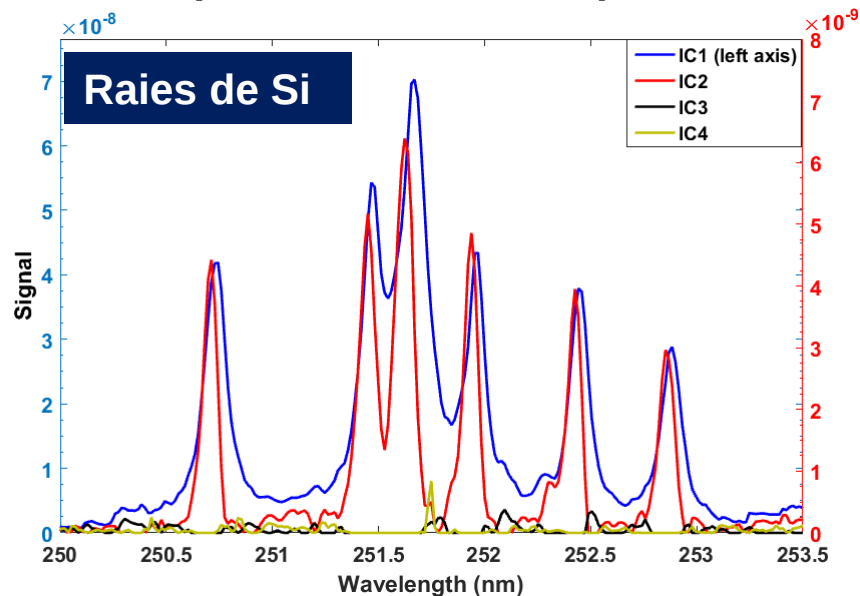
L'émission d'Al+ persiste plus longtemps dans le néon $\rightarrow$ Al⁺/Al plus grand dans le Ne

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

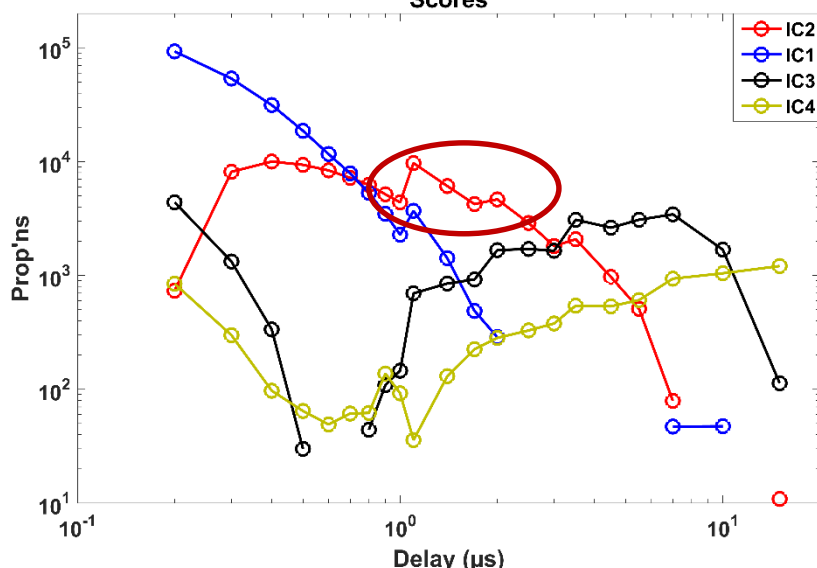


MFICA peut être utiliser pour
décrire certaines caractéristiques
du plasma (la température ou la
densité électronique), les
recombinaisons ioniques et la
formation de molécules.

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



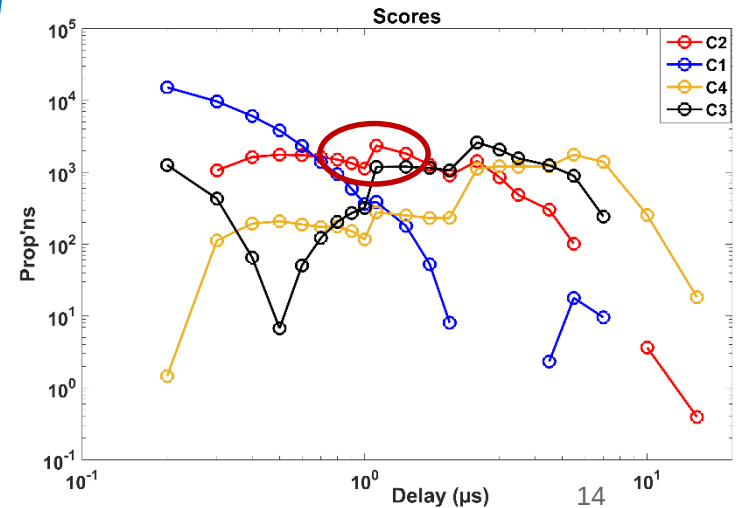
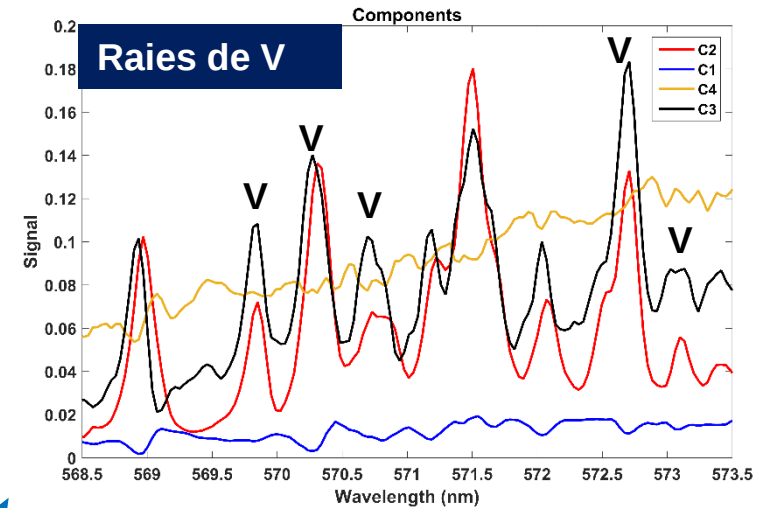
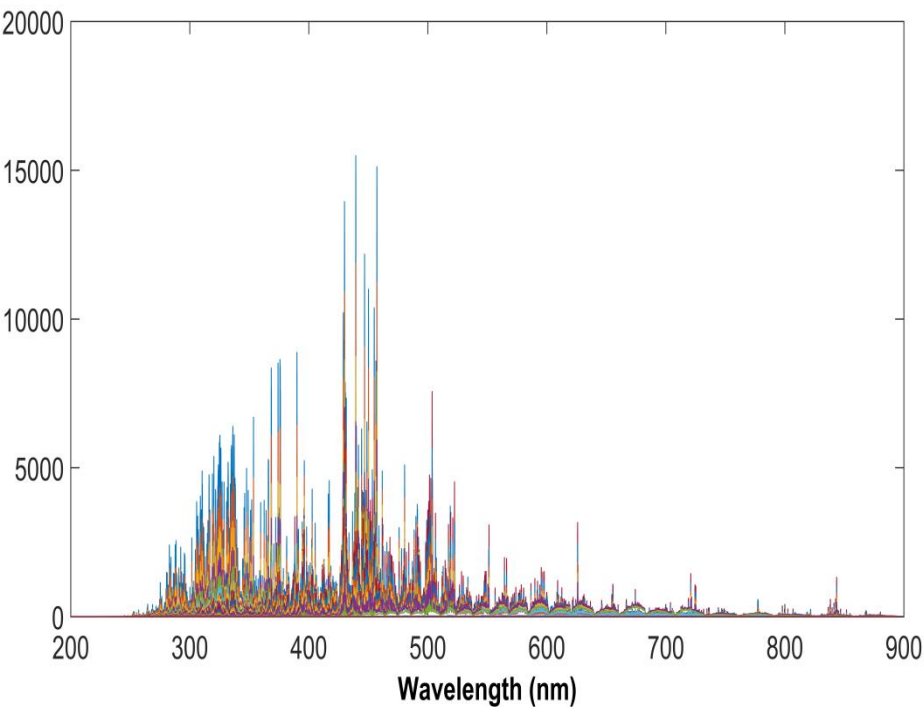
- Les raies de Si sont présentes sur C1 et C2, avec un rapport S/F plus élevé sur C2.
- Les scores de C2 passent par un maximum entre 1 et 3 μ s → Paramètres temporels optimaux pour l'analyse du Si.
- Les mêmes résultats ont été obtenus avec un échantillon 10 fois moins concentré (1 % Si).



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'AlO 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