



Laser Induced Breakdown Spectroscopy
La communauté LIBS de France

Outils LIBS portables

C. Fabre



Groupe de travail

Cécile Fabre – Nancy

Bruno Bousquet – Bordeaux

~~Evelyne Vors – Paris~~

JB Sirven – Paris

Vincent Detalle – Paris

Stéphanie Duchêne - Paris

Olivier Musset – Dijon

~~Léna Bassel – Bordeaux~~

~~Delphine Syvilay – Bordeaux~~

Fabrice Surma – Strasbourg





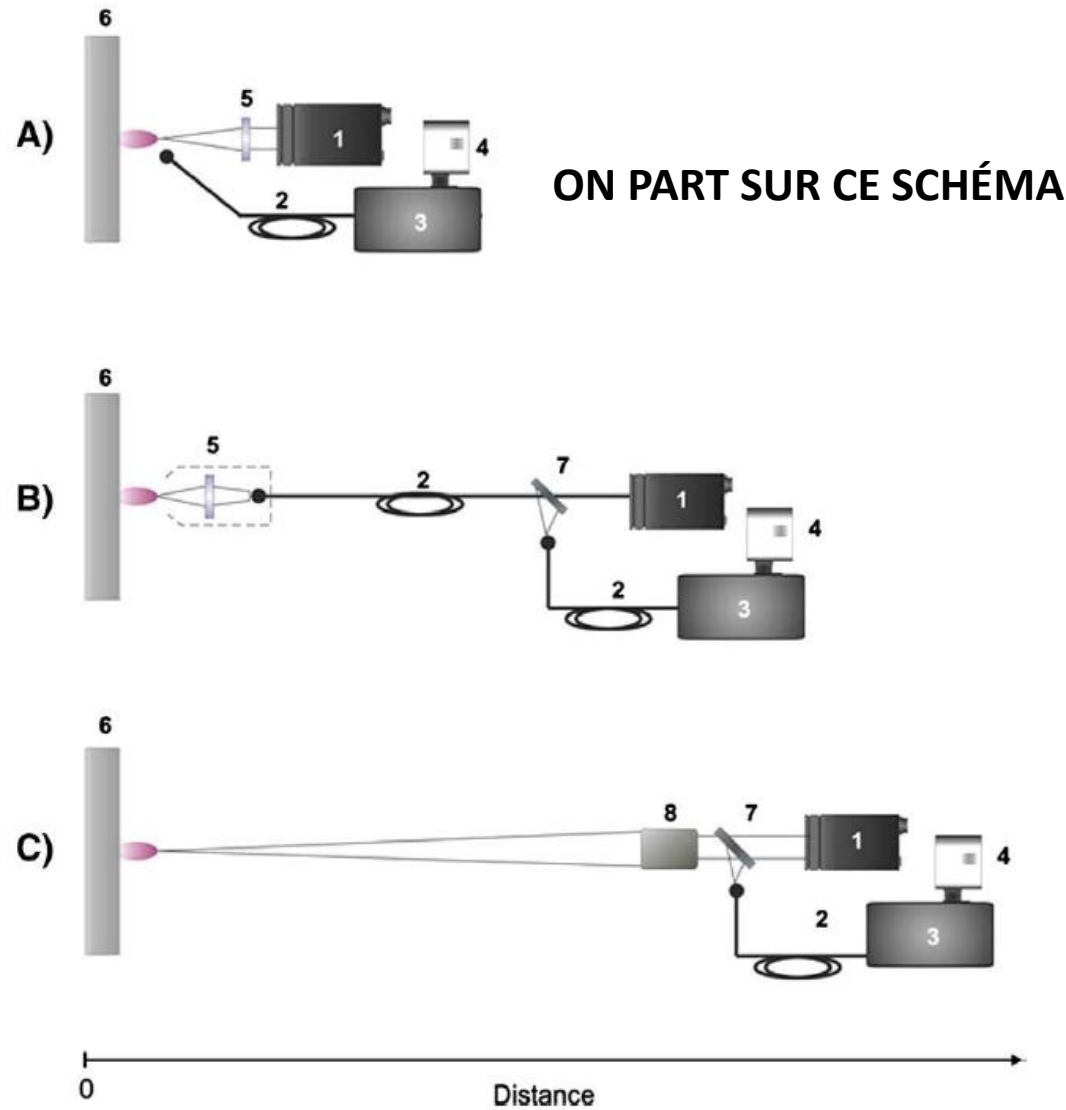
Hahn *et al.*, 2012

Qu'appelle t'on une LIBS portable ?

Tout le système doit être regroupé en un seul ensemble et *transportable* sur le terrain

les systèmes déployés par les constructeurs vont du plus 'transportable' (dans un camion, exemple CALIPSO) au réellement portable (pistolet actuel).

Evolution très importante ces dix dernières années grâce à la miniaturisation des éléments



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Geochemistry 21 (2006) 730–74

Applied
Geochemistrywww.elsevier.com/locate/apgeochem

Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

Laser-induced breakdown spectroscopy – An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications

Russell S. Harmon ^{a,*}, Frank C. DeLucia ^b, Catherine E. McManus ^c,
Nancy J. McMillan ^c, Thomas F. Jenkins ^d, Marianne E. Walsh ^d,
Andrzej Miziolek ^b

Review

The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon

F.J. Fortes, J.J. Laserna ^{*}*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Malaga, Campus de Teatinos s/n, 29071 Malaga, Spain*

Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

Review

A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications



J. Rakovský ^{a,*}, P. Čermák ^b, O. Musset ^c, P. Veis ^b

^a J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 18223 Prague 8, Czech Republic^b Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University, Mlynská dolina F2, 842 48 Bratislava, Slovakia^c Laboratoire interdisciplinaire Camot de Bourgogne, UMR CNRS 6303, Université de Bourgogne, BP 47 870, F-21078 Dijon Cedex, France

Pourquoi la LIBS sur le terrain ?

- Une technique 'nouvelle' par rapport aux techniques rodées (XRF)
- Caractère multi-élémentaire, acquisition très rapide
- Des atouts en termes de limites de détection
- Accès aux légers (#XRF) : C, Li, F...
- Résolution en profondeur (seul outil capable de le faire)
- Facilité de mise en œuvre, pas ou peu de préparation d'échantillons
- Démocratisation dans les labos

	Analytical techniques				
	GC-MS	LIBS	Raman	IMS	XRF
<i>Analytical capabilities</i>					
Selectivity	*****	***	***	**	***
Detection power	*****	**	***	**	***
Absolute analysis	*****	**	*****	**	**
Analytical information	Molecular	Atomic	Molecular	Molecular	Atomic
<i>Operational featuring</i>					
Sample preparation	*****	*****	*****	*****	*****
Sample size	*****	*****	*****	*****	*****
Lateral resolution	-	***	***	-	**
Depth resolution	-	*****	-	-	-
Speed	*****	*****	***	***	***
Simplicity of analysis	****	****	***	****	****
Solid sampling capability	-	*****	*****	-	*****
Instrumentation maturity	****	**	***	***	***
Scalability	**	****	*****	***	*****

***** excellent; **** very good; *** good; ** medium; * poor.



Etat de l'art ? ...il y a une petite dizaine d'années...

1064 nm validée	Poids ↓	Dvpt fibre optique	Appl° variées	De très bonnes l.o.d			
References	λ (nm)	E (mJ/pulse)	Weight (kg)	Instrumentation	Application	Samples	Limit of detection (LOD)
[28]	1064	20	Suitcase – 14.6 kg	Fiber optic bundle – 2 m Spectrograph Oriel 1/8 m (2400 l/mm) CCD Oriel (256×1024 pixels)	Environmental	Soils Paint Particles on filters	Ba (265) ^a , Be (9.3) ^a , Pb (298) ^a and Sr (42) ^a ppm Pb (8000 ppm) ^a Be (21–63 ng/cm ²) ^a , Pb (5.6 µg/cm ²) ^a Pb (0.12%) ^a Mn (0.016%) ^a Ca (0.13%) ^a Pb (100 ppm) ^a
[29]	1064	21	Suitcase – 13.8 kg	Fiber optic – 2 m Spectrometer Ocean Optics S2000	Industrial	Paint Steel Organic	Mn (0.016%) ^a Ca (0.13%) ^a Pb (100 ppm) ^a
[30]	1064	15	Aluminum case	Fiber optic Spectrograph 1/6 m (2400 l/mm) CCD detector	Environmental	Soil	Pb (100 ppm) ^a
[31,32]	1064	50	Backpack – man portable sensor	Fiber optic Spectrometer Ocean Optics LIBS3000	Security	Hazardous material	N/C ^b
[33]	1064	50	Aluminum case	Fiber optic – 2 m Spectrograph 1/8 m (3600 l/mm) ICCD detector	Mineralogical Industrial	Minerals Stainless steel	N/C ^b Cr (0.79%) ^c , Ni (0.18%) ^c , Mn (0.02%) ^c , Ti (0.01%) ^c and Mo (0.1%) ^c
[34]	1064	50	Aluminum case	Fiber optic – 2 m Spectrometer Ocean Optics HR2000	Geological	Speleothems	N/C ^b
[35]	1064 DP-LIBS (Collinear)	50–120	Aluminum case	Fiber optic Echelle spectrometer ICCD detector	Cultural heritage Environmental	Bronze Soils	N/C ^b N/C ^b
[37–39]	1064	50	Backpack – Man portable sensor	Fiber optic – 2 m Spectrometer Ocean Optics 2000	Geological Cultural heritage Environmental	Speleothems Cathedral Road sediments	N/C ^b N/C ^b Pb (190 µgg – 1) ^a
[40]	1064	45	Control box – 3 kg	Fiber optic – 2 m Spectrometer Ocean Optics HR2000	Cultural heritage	Pigments, Metals, ceramic	N/C ^b

^a LOD calculated from the calibration curves.

^b N/C refers to LOD not calculated.

^c LOD calculated as background equivalent concentration (BEC-%).

Etat de l'art – Bilan 1995-2017

Les premiers outils portables

- Des prototypes
 - Depuis Cremers (LANL), Harmon, ... applications 'militaires', communauté américaine
 - Côté Français : LRMH-Paris, CELIA-Bordeaux, Univ. Bourgogne-Dijon, Epitopos-Strasbourg...
 - Côté européen : Espagne, Grèce, (patrimoine, spatial)
- Des outils portables fabriqués par des industriels
 - LRMH, CELIA, GeoRessources, CEA,...

Applications variées

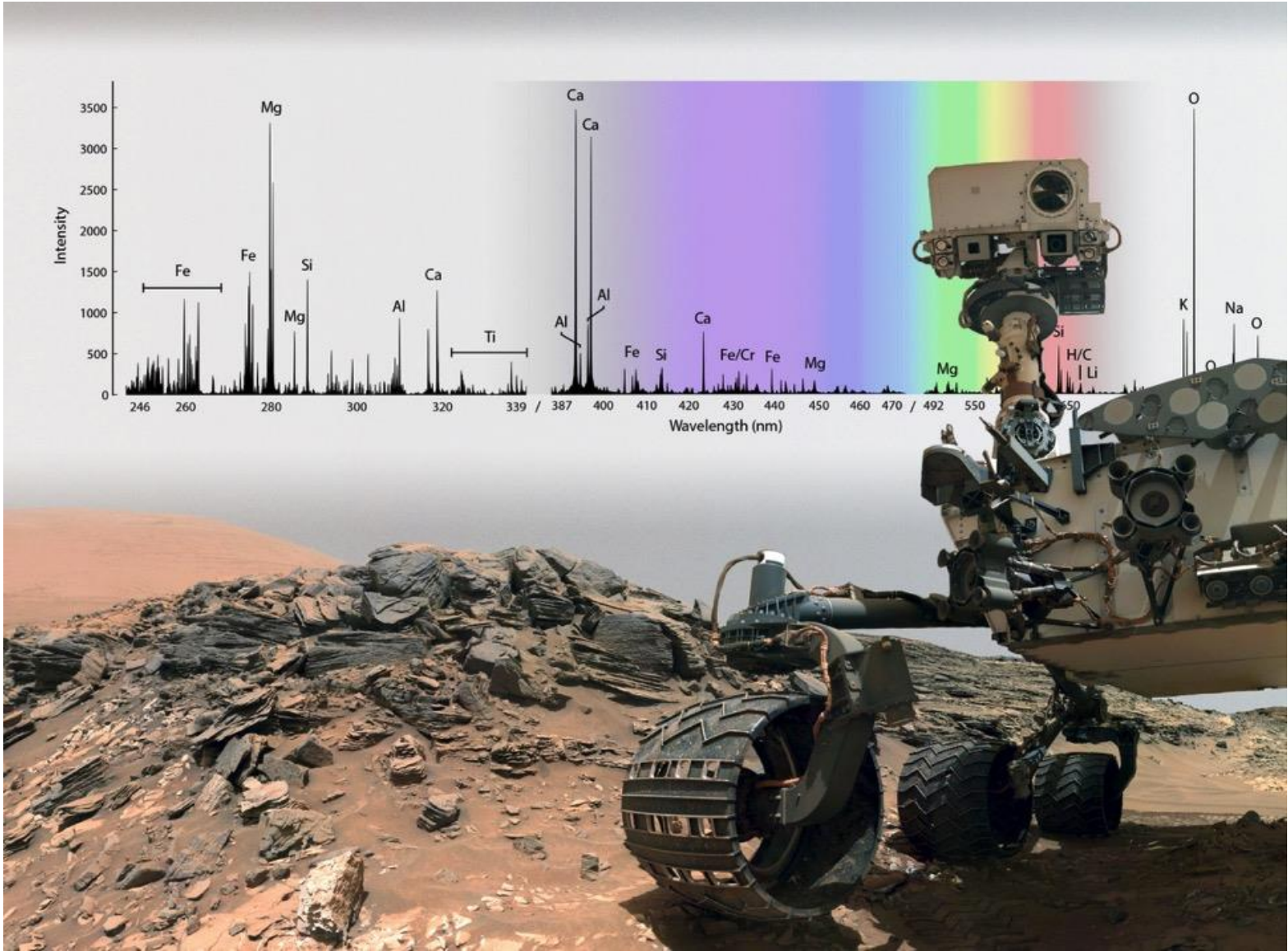
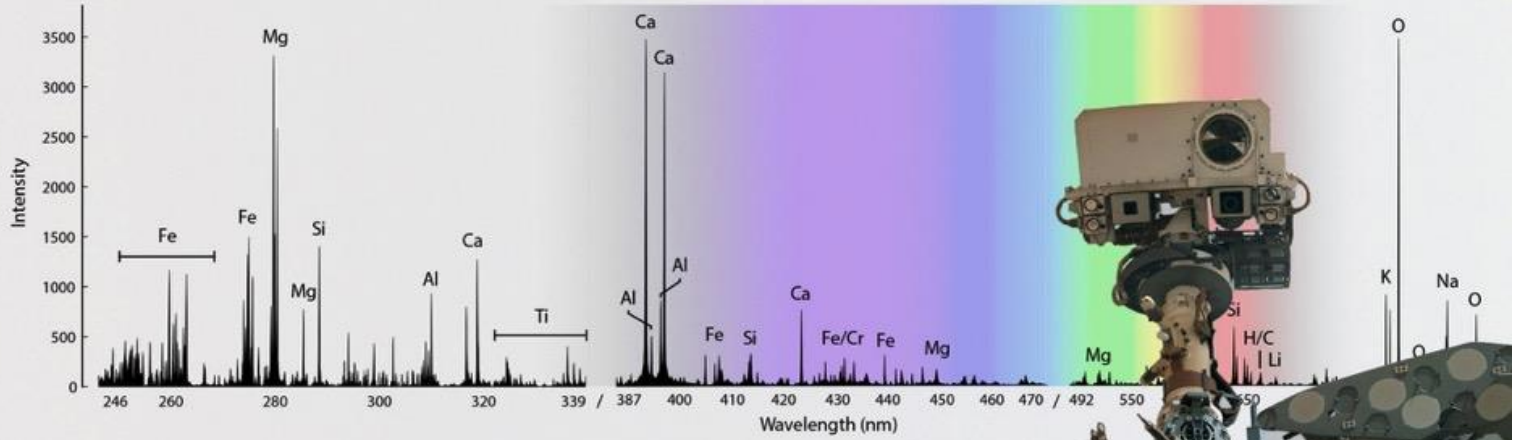
- Sécurité – militaire (milieux sensibles)
- Patrimoine (musées, ministère de la culture, ...)
- Archéologie (sur le terrain et dans les lieux protégés)
- Cas particulier des grottes
- Pollution des sols (sur le terrain et prélèvement de sols pastillés, cartographie et métaux)
- Géologie (pour le terrain, éléments économiquement intéressants, reconnaissance de minéraux, cas du lithium, ...)
- Spatiale (ChemCam et SuperCam)

Cremers le premier portable.



Fig. 3. Photographic detail of the first portable LIBS analyzer designed by Cremers et al. [28]. Published with the permission of the Society for Applied Spectroscopy.

SuperCam



ChemCam

LIBS + Raman + IR

La LIBS portable dans notre recherche

Les programmes impliqués

- Thématiques liés aux outils :
 - 2 Masters 2017 (GeoRessources-LIEC Friches industrielles) et 1 thèse 2018 (GeoR + AREVA)
 - 1 thèse 2017-(CELIA & INRA fertilisants)
- Programmes nationaux (ANR, FEDER...) ?
 - Devons nous regrouper pour monter de tels projets
- Programmes internationaux actuels
 - ERAMIN 2 (GeoRessources, Nancy) en attente de réponse, avec la Portugal et l'Allemagne sur le Lithium
 - EUROCORE (Univ. Lorraine+All.) LIBS (+XRF) sur carottes projet enseignement

Problèmes rencontrés

- Retour de nos SAV
- Stabilité laser et détecteurs
- Utilisation en conditions réelles (sécurité laser, température, humidité...)
- Portabilité
- Batteries et connectiques

Exemple de 2 pistolets LIBS

BWTEK – Nano LIBS



SciAps – Z300



Exemple de 2 pistolets LIBS

BWTEK – Nano LIBS

- Laser 1064 nm
- Sécurité laser Classe 3B
- Puissance ? Fréquence ?
- Gamme spectrale UV - VIS – NIR
- Taille du spot ???
- 3.7" écran tactile couleur
- Logiciel NanoLIBS QOS (intégré)
- Formats .txt, .csv, USB stockage et transfert
- Batterie rechargeable Li, > 4h opération
- Adaptateur AC Sortie: DC 12 V, 2A minimum
- Poids (avec batterie) 1.8 kg
- Taille 26 cm x 10 cm x 30 cm
- Gamme de Température 0 - 40°C
- Pas d'autre gaz
- Uniquement des points.
- Pas de pré décapage laser

SciAps – Z300

- Laser 1064 nm
- Sécurité laser Classe 3B
- 5-6 mJ/pulse jusqu'à 50Hz
- Gamme spectrale 190 nm – 950 nm
- 100 micromètre de spot
- 5" écran tactile couleur
- Logiciel ElementPro ou ProfileBuilder
- Formats .txt, .csv, SD 8Go + Wifi, Bluetooth, USB transfert
- Batterie rechargeable Li, > 4h opération ??
- Adaptateur AC Sortie: DC 12 V, 2A minimum
- Poids (avec batterie) 1.8kg
- Taille 21 cm x 11 cm x 29 cm
- Gamme de Température 0 - 40°C
- Capsules argon
- Grilles (16X16) + lignes + points
- Décapage laser

Vers quoi allons nous ?

- On arrête de construire des prototypes (perte de temps et d'énergie, coût important, pas de retombée ou de brevets...) et ce n'est pas notre cœur de métier
- On se tourne vers les nouveaux constructeurs qui ont mis sur le marché des outils performants et avec un SAV et un réel suivi de nos attentes
- Exception pour les applications particulières (spatial, nucléaire, analyse underwater...)
- Ouvrir la LIBS portable sur des applications plus pointues que les alliages (moins d'effets de matrices, matrices simples et bien connues)

Les constructeurs

- **Oxford instruments** - Hitachi high Technologies (mPulse, VULCAN), *alliages*
- **TSI** (CHEMLITE)
- **Quantum RX /SciAps** (Z500-Z300, Z900+ ...), *alliages et géosciences*
- **BWTEK** (NanoLIBS), *pharmacologie*
- **Rigaku** (KT-100 Katana), *alliages*
- **Bruker** (HH LIBS EOS 500), *alliages*
- **IVEA** (EasyLIBS), tous les domaines

Quelles sont nos exigences en termes d'outil portable ?

En termes de technique

En termes de résultats

En termes de Iod

En termes de maniabilité

En termes de SAV

En termes de versatilité

En termes de ...???

- Une **stabilité de la puissance** du laser (pour des données qualitatives réalistes)
- Une **stabilité avec les variations de température** (décalage en longueur d'ondes)
- Un **contrôle sur les paramètres de mesures** (délai au pulse, temps d'acquisition...)
- La **visualisation des spectres** pendant et/ou l'analyse (pas de boîte noire)
- Une **calibration** qui peut être réalisée avec nos propres standards
- Un **logiciel accessible à tous** et permettant le traitement simple des données (sommés, moyenne, background etc..)
- Un **soft de chimométrie** simple de reconnaissance de groupes de spectres

Les systèmes portables dans nos labos

Discussions à mener

- **Comment (co-)financer** le développement de nos prototypes ou l'achat des outils portables ?
- Pouvons nous envisager des **prêts entre laboratoires** ?
- **Multiplier les collaborations** entre les équipes concernées (cela booste les publications)
- **Partager nos expériences** et nos essais des nouveaux outils

De façon générale

- Ne pas attendre les congrès pour communiquer sur nos travaux
- Partager nos publications LIBS en ligne dès leurs sorties
- Encourager les Travaux Pratiques avec nos étudiants
- Faire connaître la LIBS à nos collègues (séminaires)