



LA LIBS POUR LES NULS

Vincent Motto-Ros

Equipe SpectroBIO

Institut Lumière Matière

vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr



ANF LIBS
15-17 Novembre 2021
Orléans



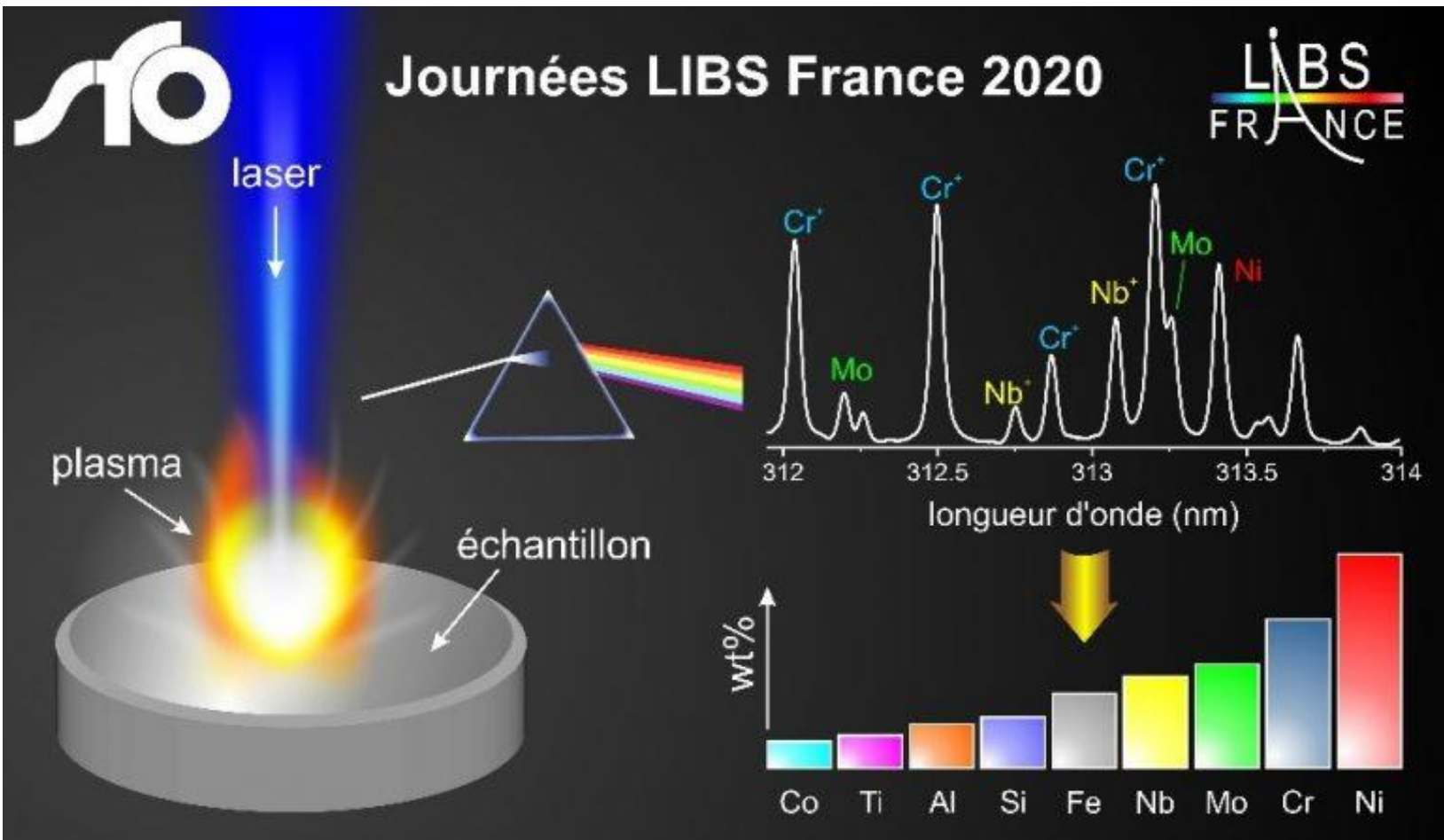
CLUB LIBS FRANCE



27 LABORATOIRES

- Physique
- Chimie
- Applications
- Compagnies





Les prochaines Journées LIBS France auront lieu à Marseille les **1 et 2 juin 2022** dans l'hexagone, 163 avenue de Luminy, sur le campus de Luminy de l'université Aix-Marseille. Cet événement sera l'occasion de réunir les acteurs français et francophones de la spectroscopie du plasma induit par laser, technique connue sous l'acronyme *LIBS* pour « *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* ». En plus des laboratoires de recherche fondamentale et appliquée, des concepteurs et utilisateurs de systèmes de mesure LIBS et des distributeurs sont attendus. Ces journées démarreront par une conférence de Jean-Michel Mermet, ancien Directeur de recherche CNRS au laboratoire des sciences analytiques, Université Claude Bernard Lyon 1 intitulée « *Une histoire (inachevée) de l'analyse par spectrométrie d'émission atomique* ».

La LIBS pour les nuls

- *Préambule*
- *Le plasma induit par laser*
- *Avantages et inconvénients*
- *Quelques applications de la LIBS*
- *Conclusion*



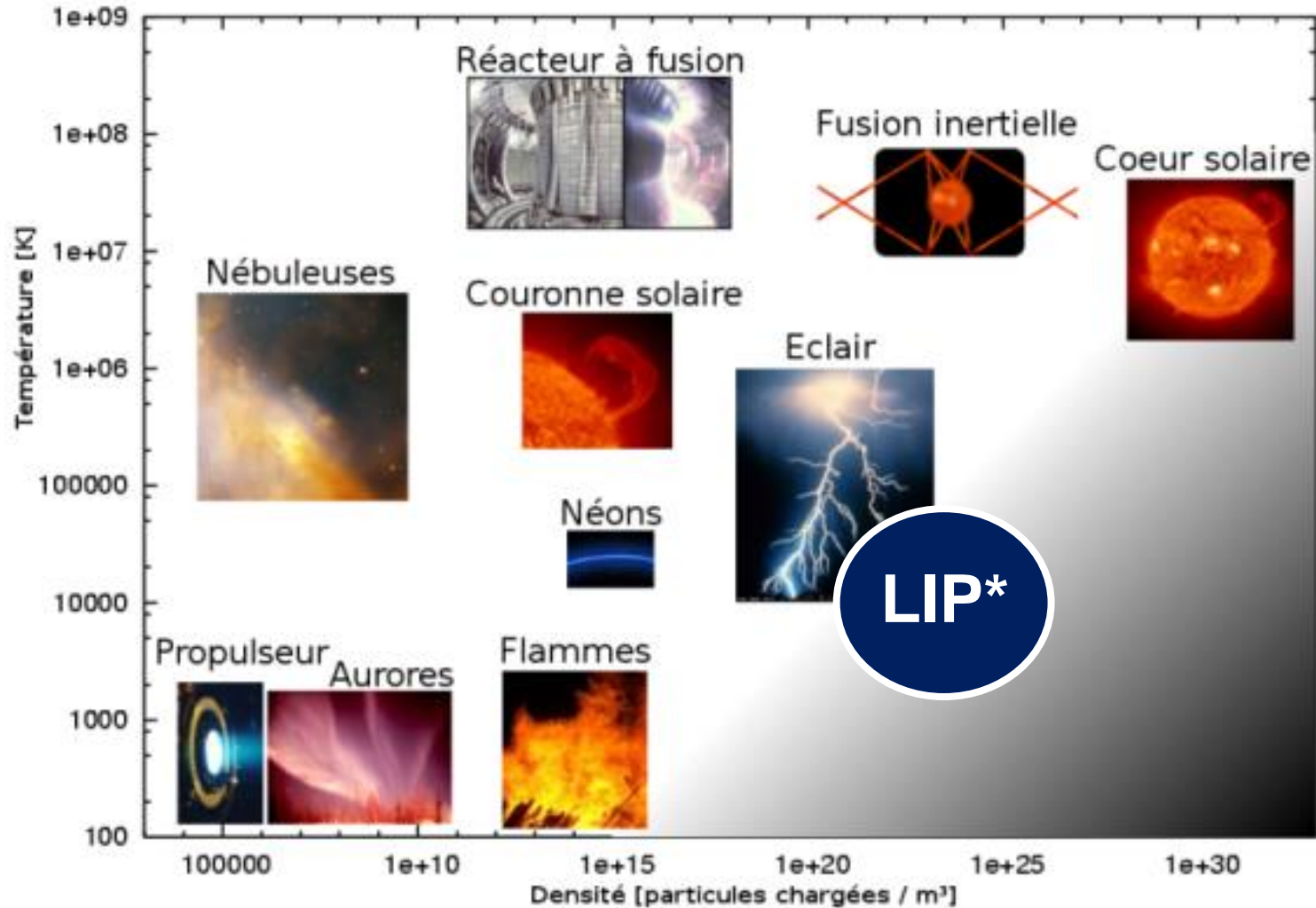
LES PLASMAS

- En physique - chimie, un plasma est un état de la matière similaire à un gaz dans lequel une certaine portion de particules sont ionisés.
- Les plasmas sont extrêmement répandus dans l'Univers (99% de la matière connue) mais ils passent presque inaperçus dans notre environnement proche, car leurs conditions d'apparition sont très éloignées des conditions de température et de pression de l'atmosphère terrestre.
- Ainsi, on distingue les plasmas naturels :
 - les étoiles,
 - les nébuleuses gazeuses,
 - les aurores boréales,
 - les éclairs,
 - la queue des comètes,
 - la traînée des étoiles filantes...



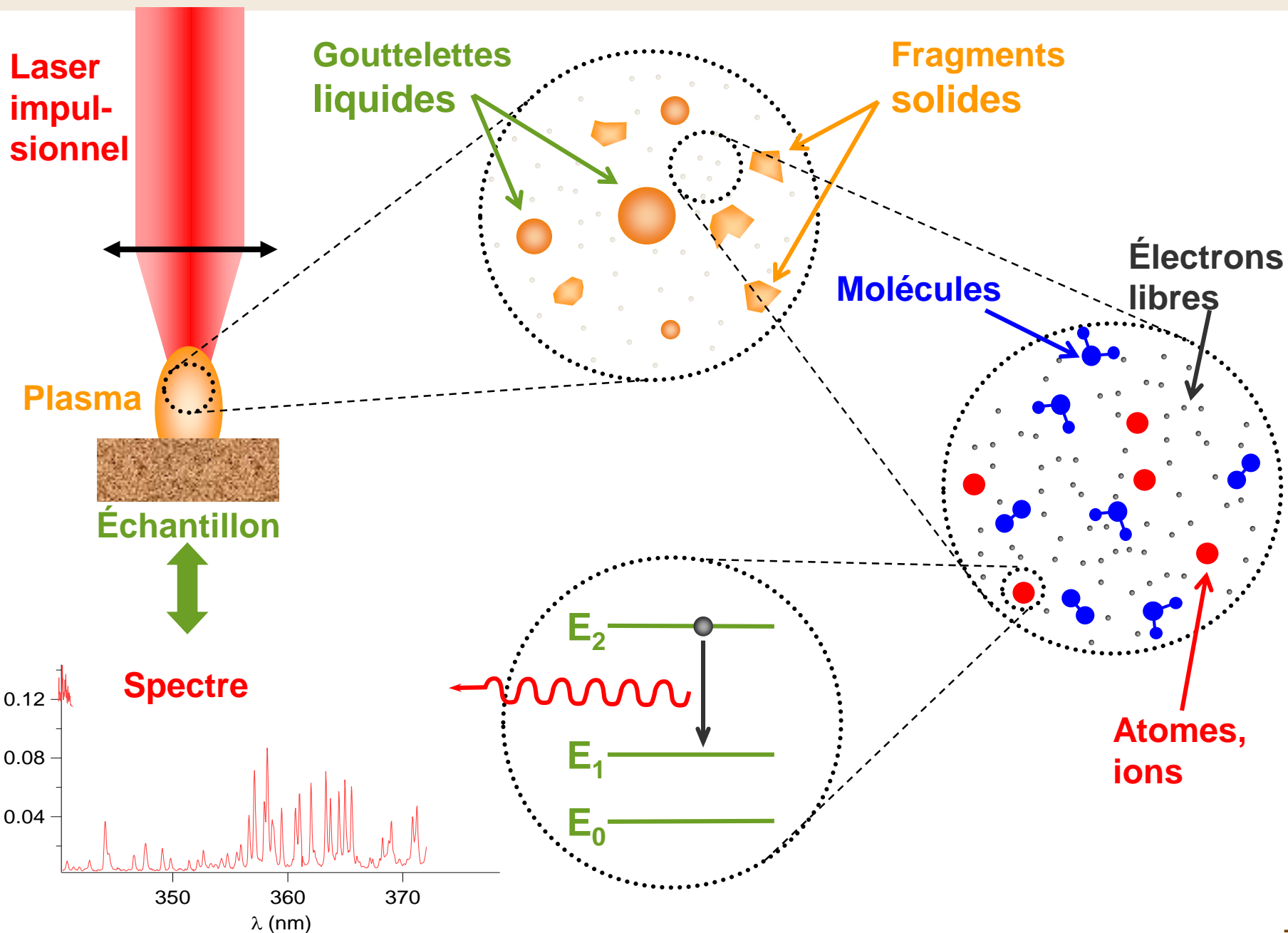
UN AUTRE TYPE DE SOURCES LUMINEUSES : LES PLASMAS

Les différents types de plasmas



***LIP : Laser Induced Plasma**

SOURCES LUMINEUSES : LE PLASMA INDUIT PAR LASER



UN TRAVAIL PIONNIER ...

Compte-rendu de l'Académie des Sciences, Séance du 25 Novembre 1963

SPECTROSCOPIE. — *De l'utilisation du faisceau issu d'un amplificateur à ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments.* Note (*) de M^{me} JEANNINE DEBRAS-GUÉDON et M^{me} NICOLE LIODEC, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

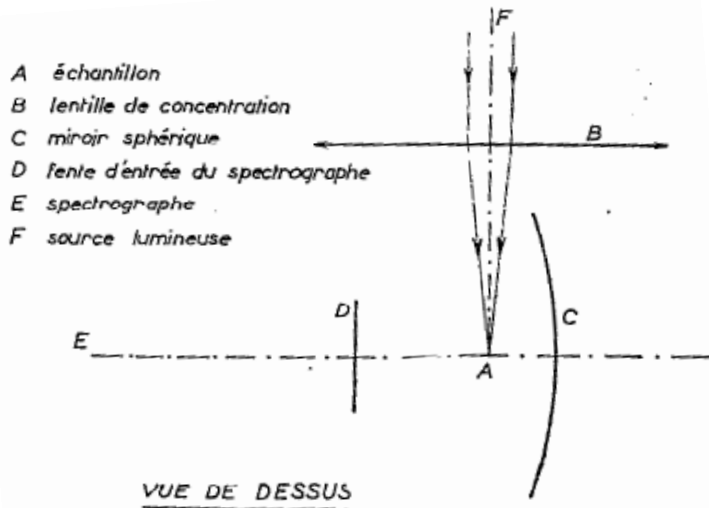


Fig. 1.

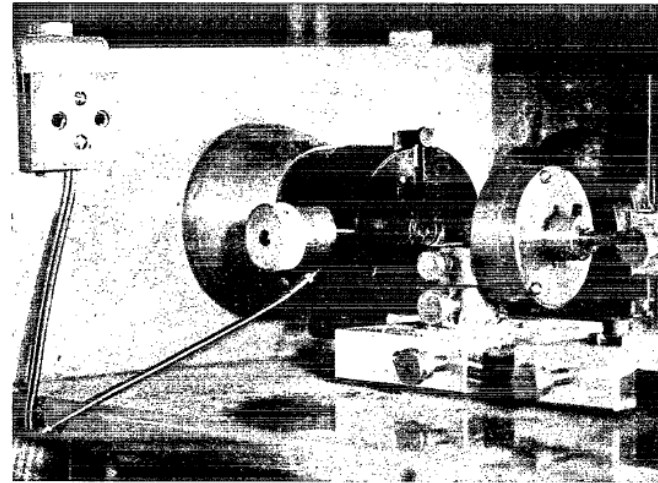
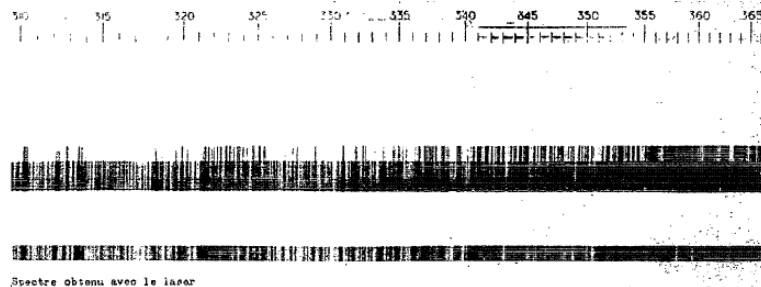


Fig. 2.



LA LIBS ET SES SYNONYMES

- **LIBS** : **LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY**
- **LIPS** : **LASER-INDUCED PLASMA SPECTROSCOPY**

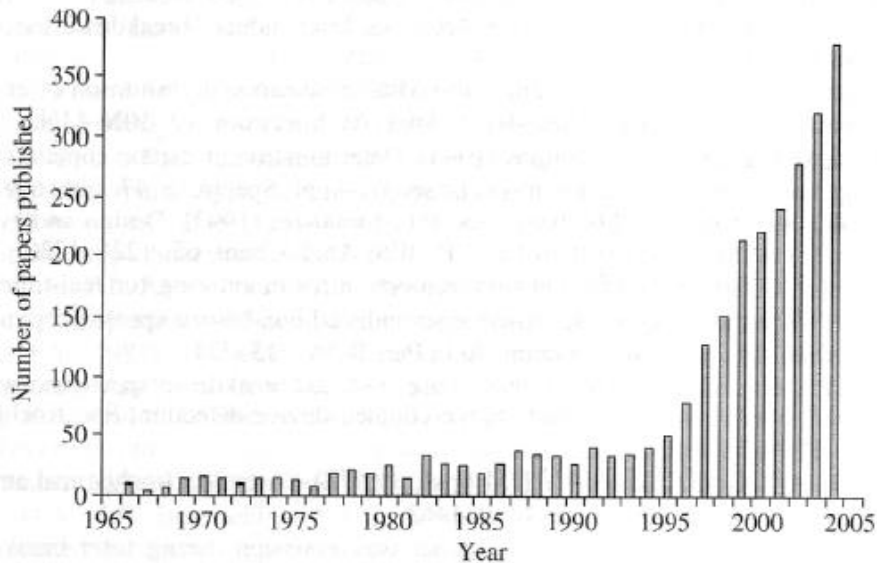
LES MOINS CONNUS

- **LSS** : **LASER SPARK SPECTROSCOPY**
- **LOES** : **LASER OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY**

EN FRANÇAIS

- **SPECTROSCOPIE DE PLASMA INDUIT PAR LASER**
- **ABLATION LASER COUPLÉE À LA SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION OPTIQUE (AL/SEO)**

Publications scientifiques consacrées à la LIBS par an



The most significant series of events occurring in the past four decades in the field of analytical atomic spectroscopy have been the **invention of laser** and the development of array detectors. These events have led in the past 25 years to the **emergence of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)**, ... This technique has **dominated the analytical atomic spectroscopy scene in the last decade** much like atomic absorption spectroscopy dominated in the 1960-1970s, ICP atomic emission spectroscopy in the 1970-1980s, and ICP mass spectroscopy in the 1980-1990s...

in the Foreword of Handbook of LIBS

Professor J.D. Winefordner, University of Florida.

DU LASER À LA LIBS...

Invention du laser
Naissance de la LIBS
Etincelles laser
Gaz, liquide et solide

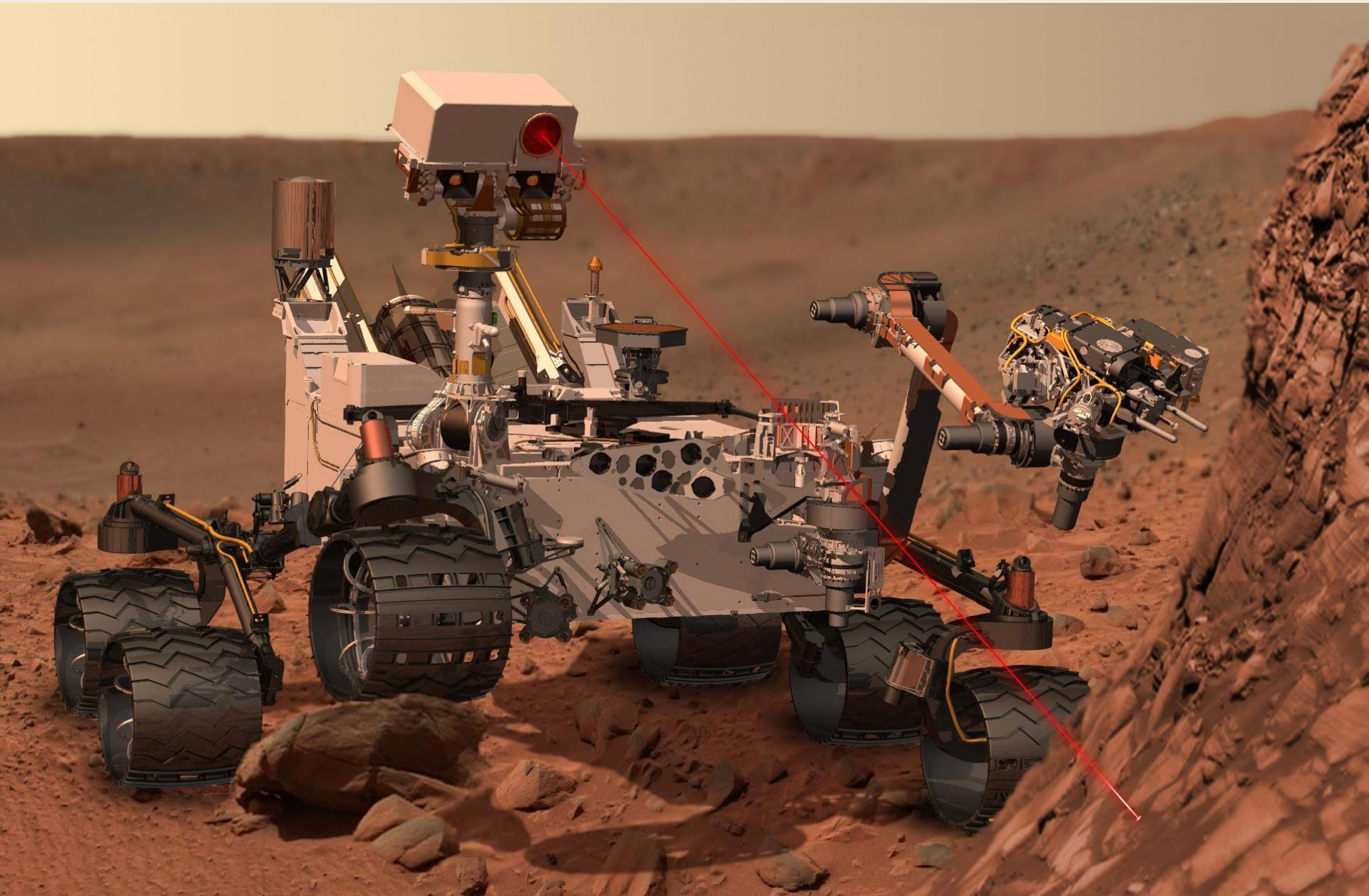
Laser à Q-switch
Début des applications
bio, acier, aérosol,
nucléaire

Instrumentation pour LIBS
Portable, stand-off, underwater
Fibre optique
Echelle spectromètre
Calibration-Free LIBS

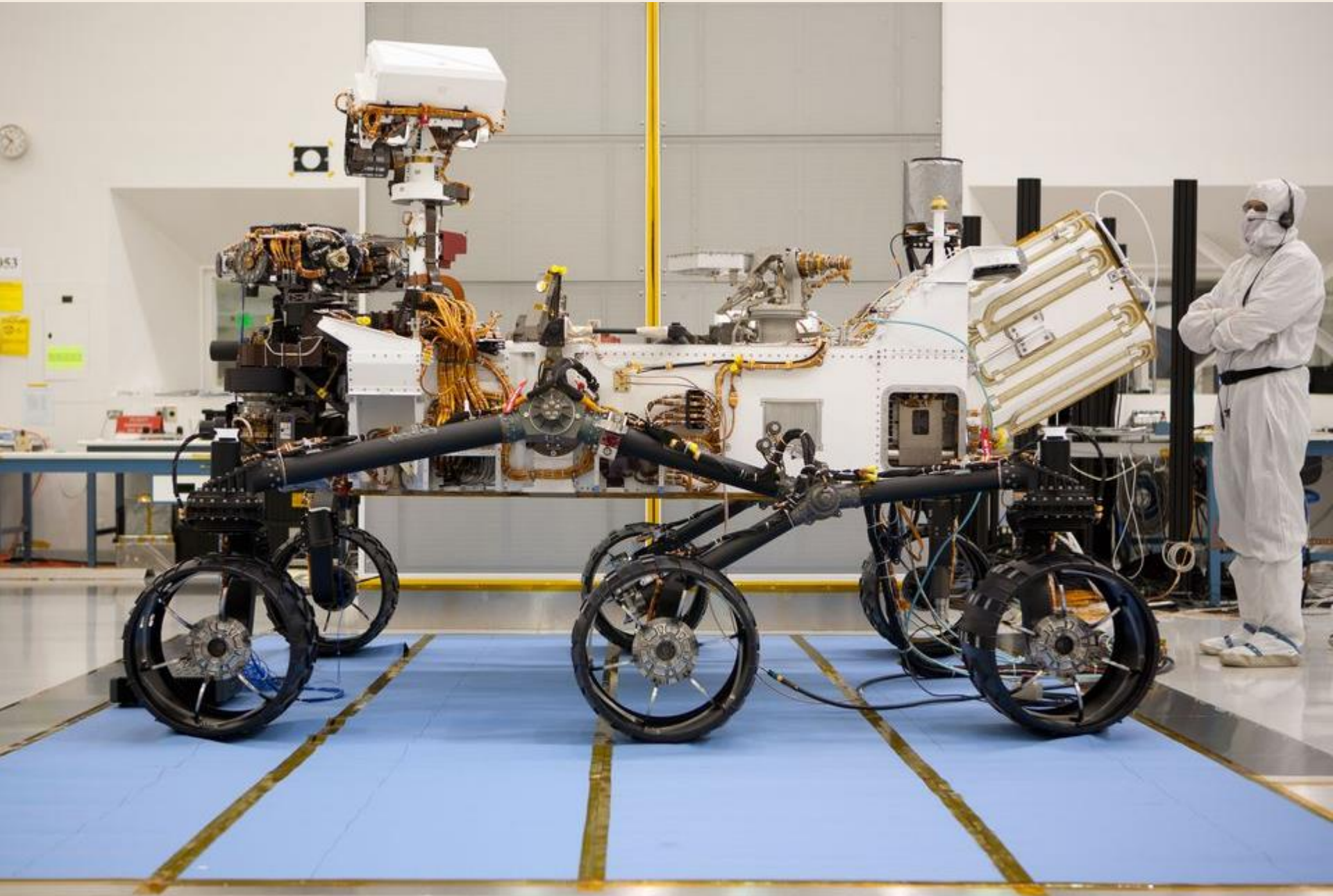
Instrument commercial
NASA Mars mission
LIBS conférence

-
- 1960 Ted Maiman develops the first pulsed laser
 - 1963 First analytical use of a laser-plasma on surfaces, hence the birth of laser-induced breakdown spectroscopy
 - 1963 First report of a laser plasma in a gas
 - 1963 Laser micro-spectral analysis demonstrated, primarily with cross-excitation
 - 1963 Laser plasmas in liquids were initially investigated
 - 1964 Time-resolved laser plasma spectroscopy introduced
 - 1966 Characteristics of laser-induced air sparks studied
 - 1966 Molten metal directly analyzed with the laser spark
-
- 1970 Continuous optical discharge reported
 - 1970 Q-switched laser use reported, results compared with normal laser pulses
 - 1971 Biological materials investigated with LIBS
 - 1972 Steel analysis carried out with a Q-switched laser
 - 1978 Laser spectrochemical analysis of aerosols reported
 - 1980 LIBS used for corrosion diagnostics in nuclear reactors
 - 1982 Initial use of the acoustic properties of the laser-induced spark
 - 1984 Analysis of liquid samples and hazardous aerosols demonstrated
 - 1988 Attempts made to enhance intensities through electric and magnetic fields
 - 1989 Metals detected in soils using laser plasma method
-
- 1992 Portable LIBS unit for monitoring surface contaminants developed
 - 1992 Stand-off LIBS for space applications demonstrated
 - 1993 Underwater solid analysis via dual-pulse LIBS demonstrated
 - 1995 Demonstration of fiber optic delivery of laser pulses
 - 1995 Multiple-pulse LIBS reported for use on steel samples
 - 1997 LIBS use in applications in painted works of art and illuminated manuscripts
 - 1998 Subsurface soil analysis by LIBS-based cone penetrometers shown
 - 1998 Reports on the use of echelle spectrometers coupled with CCD detectors
 - 1999 Trace metal accumulation in teeth observed with LIBS
 - 1999 Pulses from different lasers used to enhance LIBS performance
 - 1999 Calibration-free LIBS introduced
-
- 2000 Report on commercial instrument for coal analysis
 - 2000 Demonstration of LIBS on a NASA Mars rover
 - 2000 First International conference on LIBS – Pisa, Italy
 - 2002 Second International Conference on LIBS – Orlando, FL
 - 2004 Third International Conference on LIBS – Malaga, Spain
 - 2004 LIBS approved for 2009 Mars mission
-

MARS SCIENCE LABORATORY : CURIOSITY ROVER



MARS SCIENCE LABORATORY : CURIOSITY ROVER

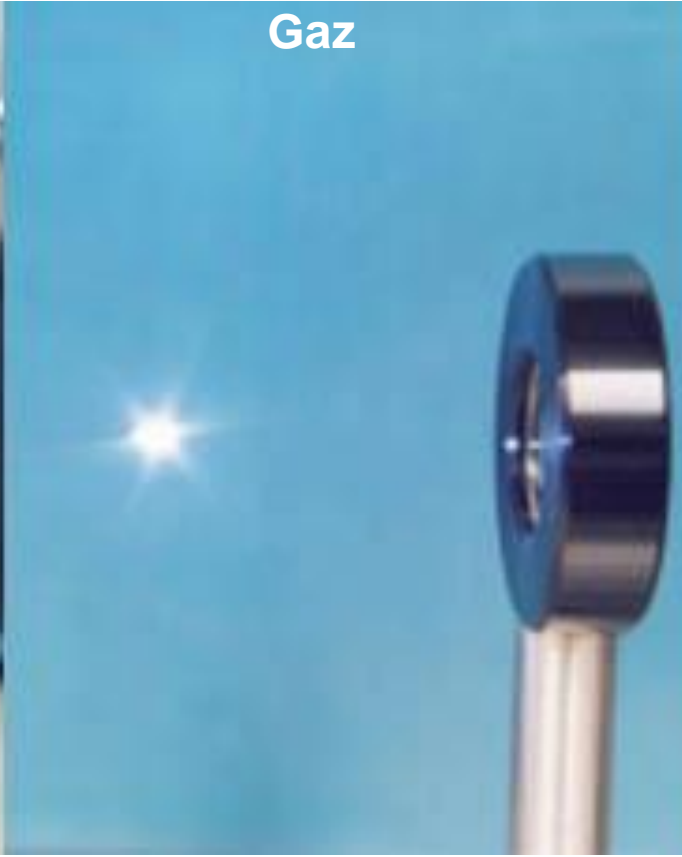


L'ABLATION LASER : MÉTHODE D'ÉCHANTILLONNAGE UNIVERSELLE

Solide



Gaz



Liquide



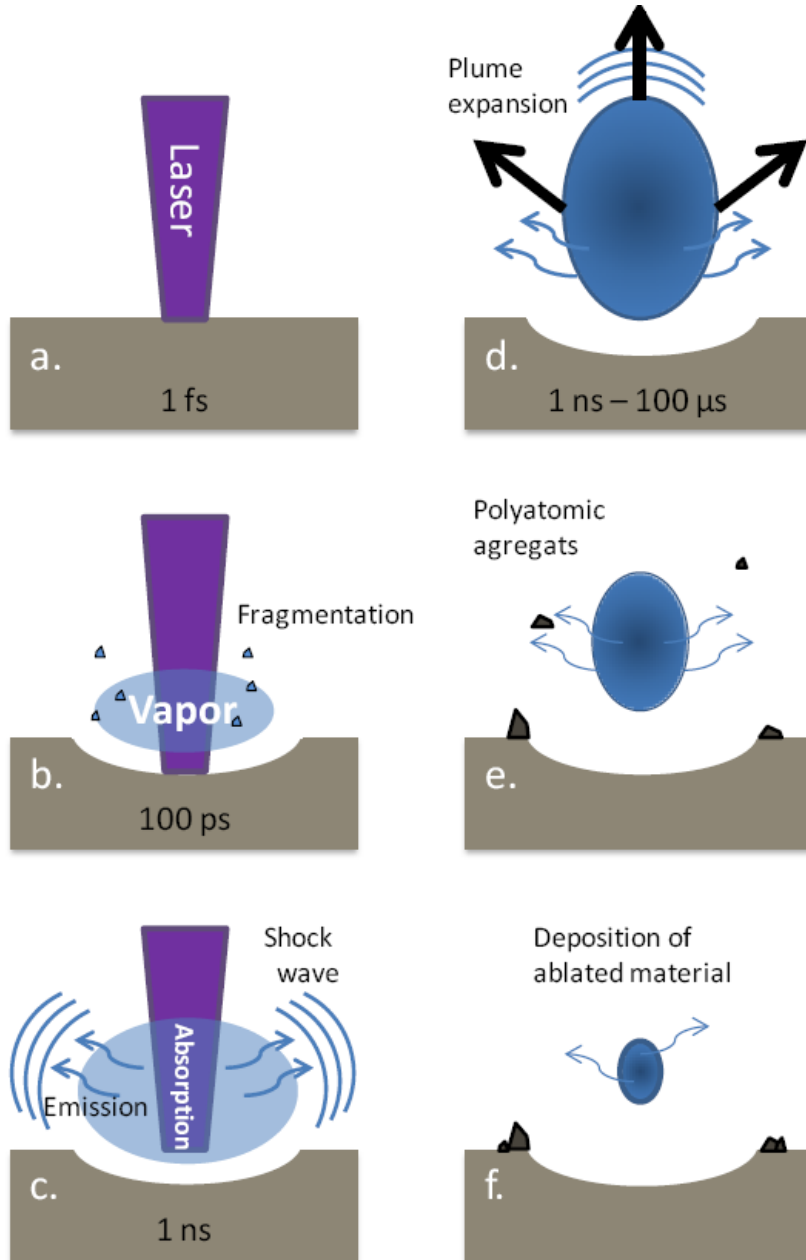
Verre



LA LIBS ET LES EXPERTS...

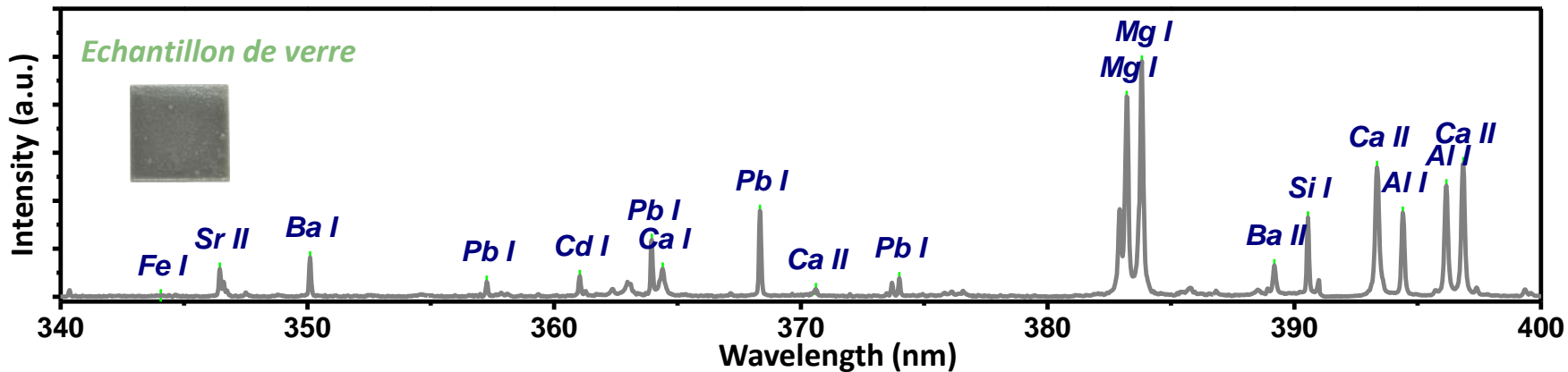
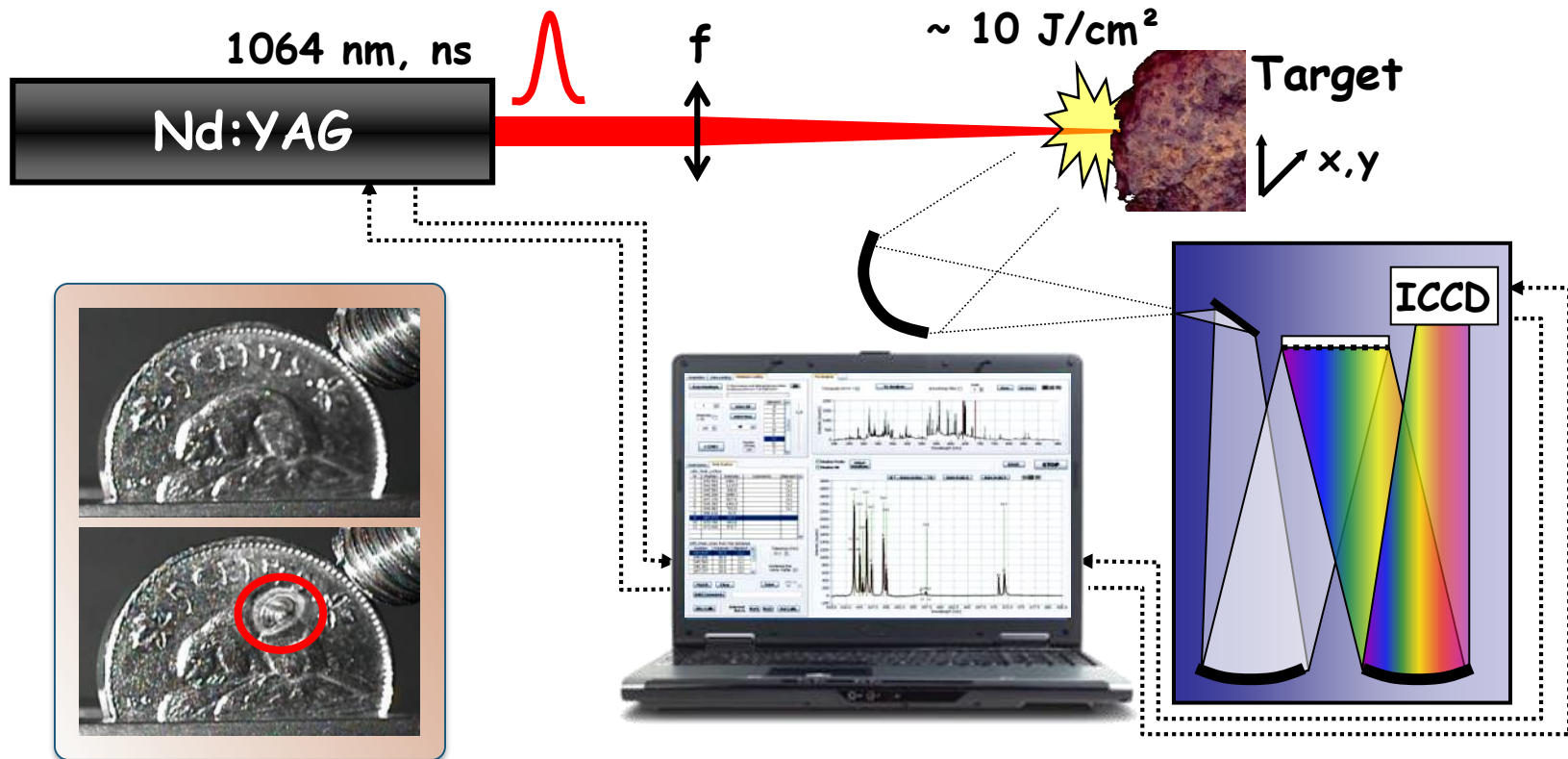


PROCESSUS PHYSIQUES IMPLIQUÉS DANS LA LIBS

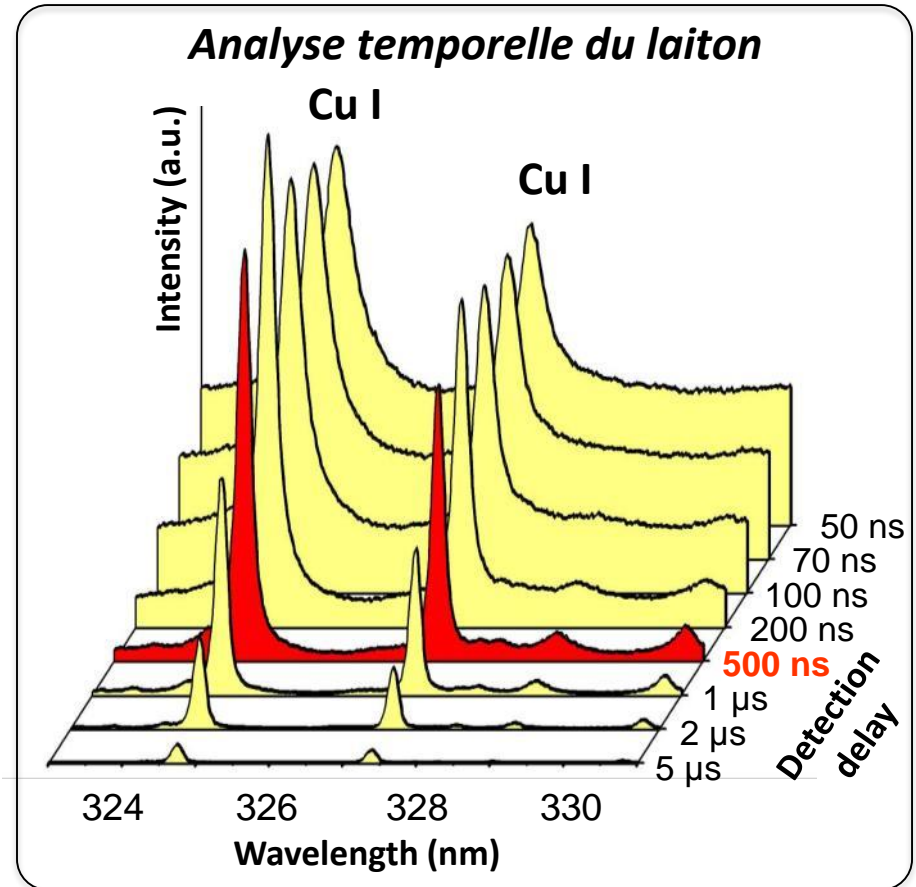
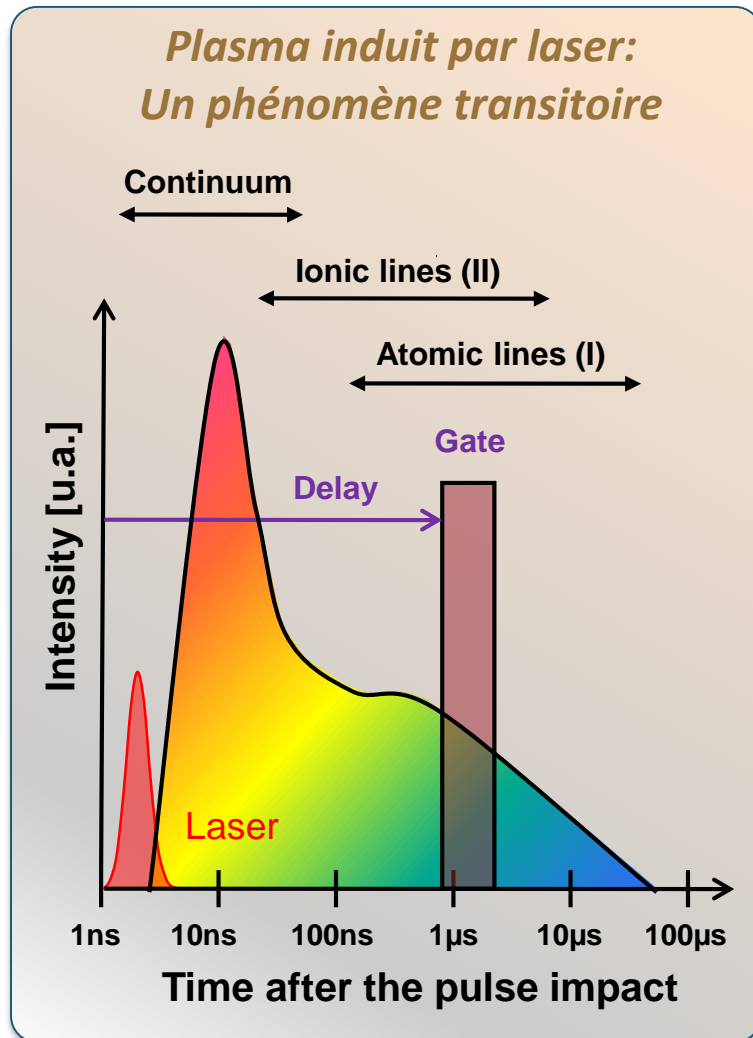


- Absorption du rayonnement par la cible
- Création d'un milieu avec température et pression élevées
- Propagation d'ondes de pression et dispersion thermique
- Transition de phase et décomposition du matériau
- Ionisation
- Ejection d'électrons, d'ions et de particules neutres
- Formation d'un panache de plasma
- Collisions et réactions chimiques
- Emissions radiatives (LIBS)

LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY



EVOLUTION TEMPORELLE DU PLASMA INDUIT PAR LASER

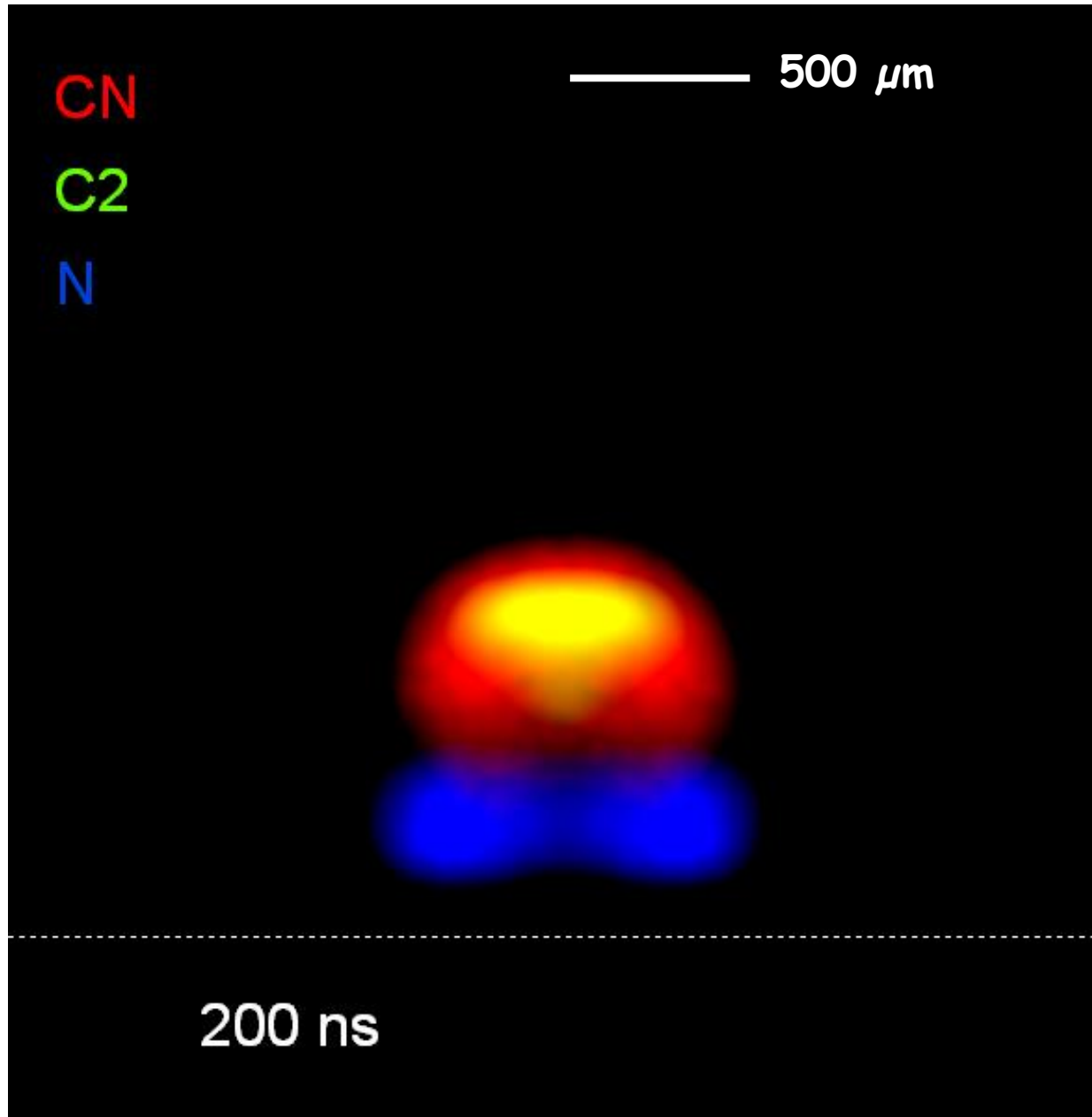


Détection fenêtrée conseillée

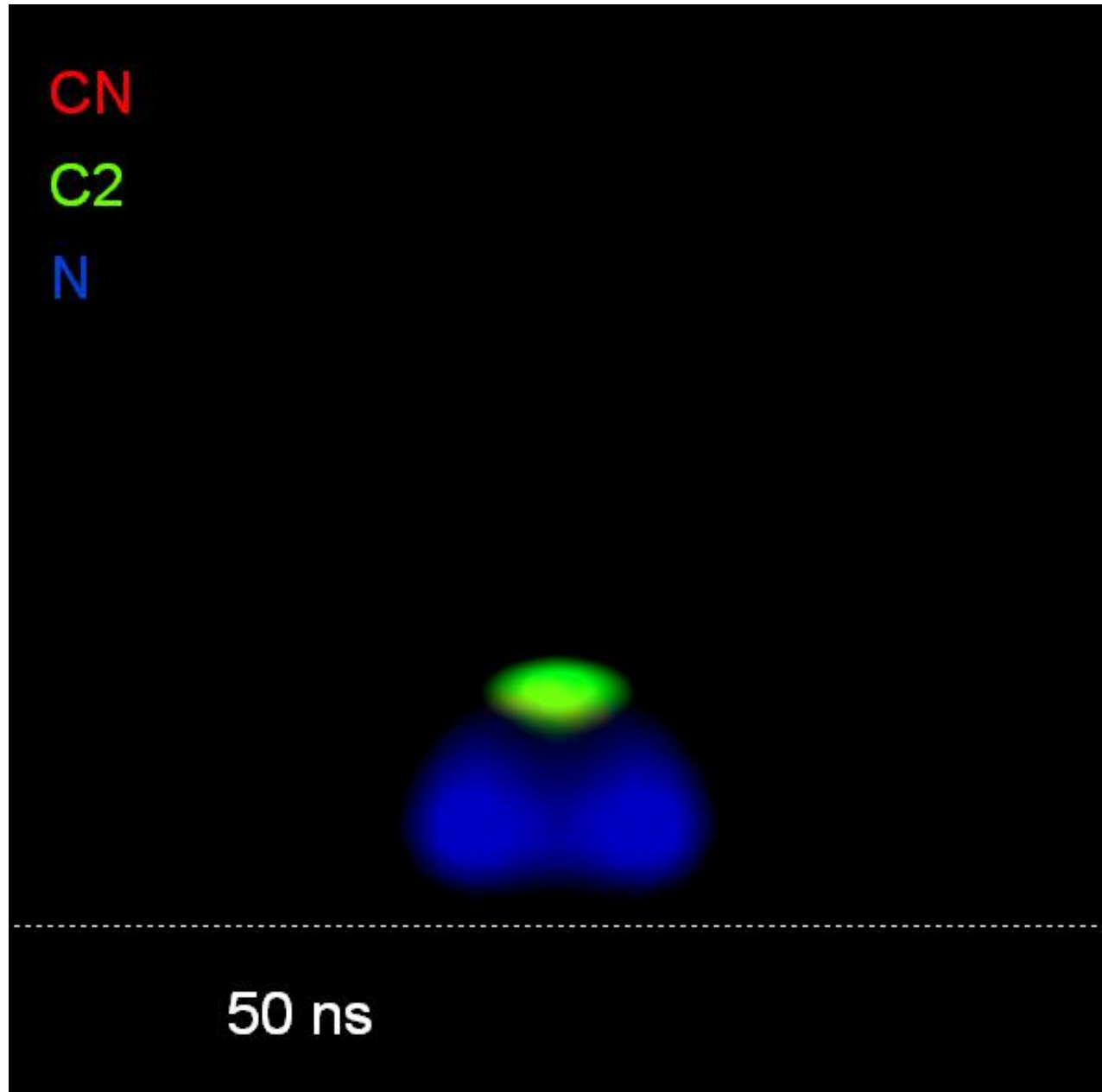
Appareillage standard

Caméra ICCD couplée à un Xerny
Turner ou un spectromètre échelle

HOMOGÉNÉITÉ DU PLASMA INDUIT PAR LASER



EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DU PLASMA INDUIT PAR LASER



LES AVANTAGES DU LIBS



Détection possible de tous les éléments du tableau périodique

- Haute sélectivité
- Sensibilité du ppm à la centaine de ppm en fonction des éléments



Rapide (~seconde) et mesure à distance (1cm → 100 m)



Ablation Laser

- Préparation d'échantillon non nécessaire
- Analyse en profondeur
- Mesures localisées

Periodic table of the elements

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003				
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182															5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050															13 Al Aluminium 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulphur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938045	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 68.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80				
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29				
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)				
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114								
58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967								
90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)								

<1ppm

1-10ppm

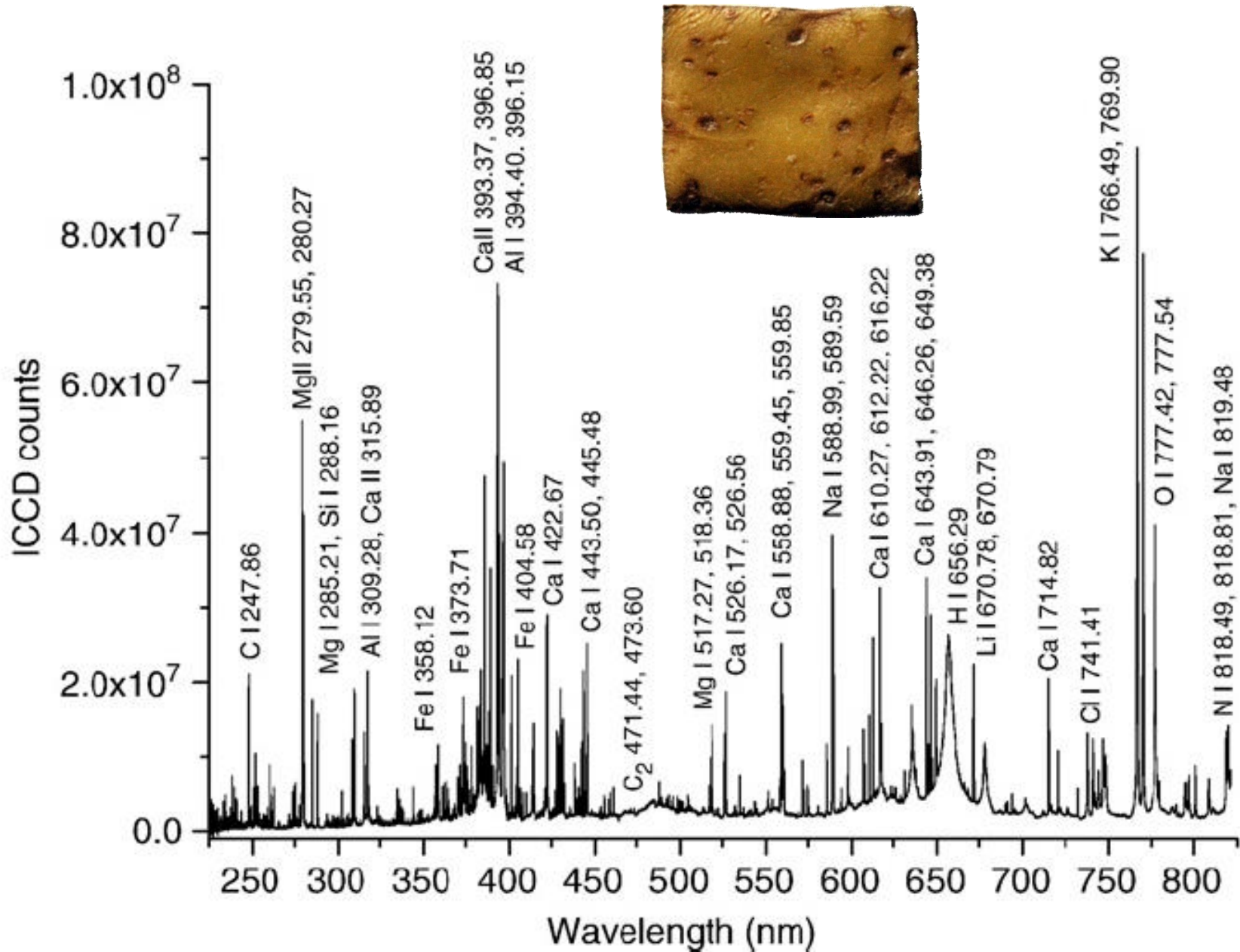
10-100ppm

100-500ppm

>500ppm

Qualitative

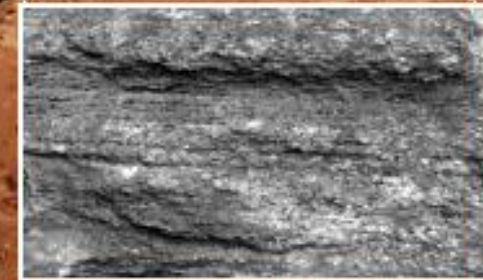
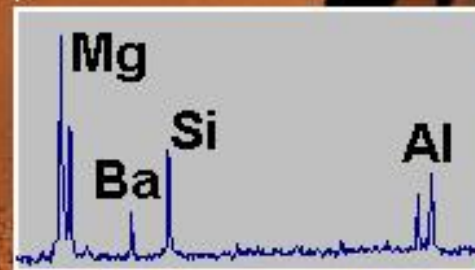
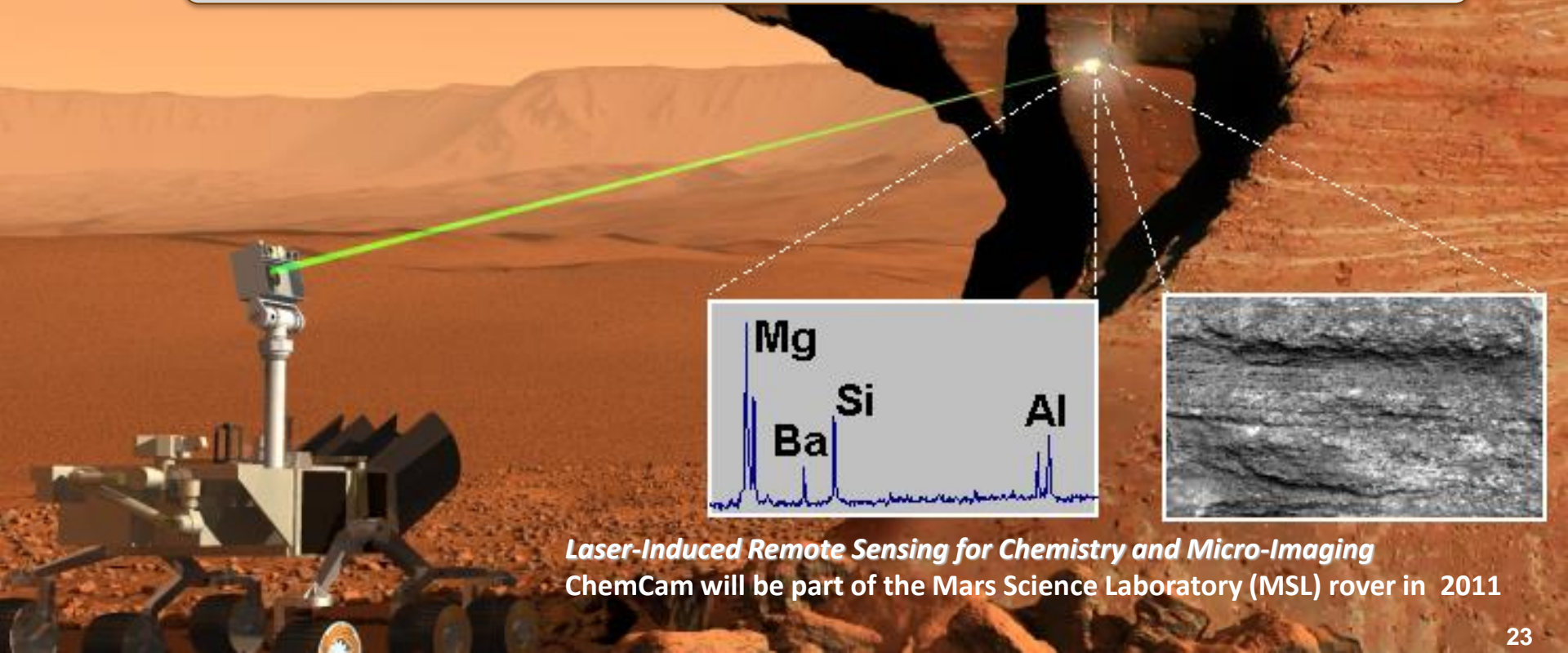
DU SPECTRES LIBS AUX DONNÉES ANALYTIQUES



LES AVANTAGES DU LIBS



- ➡ Détection possible de tous les éléments du tableau périodique
 - Haute sélectivité
 - Sensibilité du ppm à la centaine de ppm en fonction des éléments
- ➡ **Rapide (~seconde) et mesure à distance (1cm → 100 m)**
- ➡ Ablation Laser
 - Préparation d'échantillon non nécessaire
 - Analyse en profondeur
 - Mesures localisées



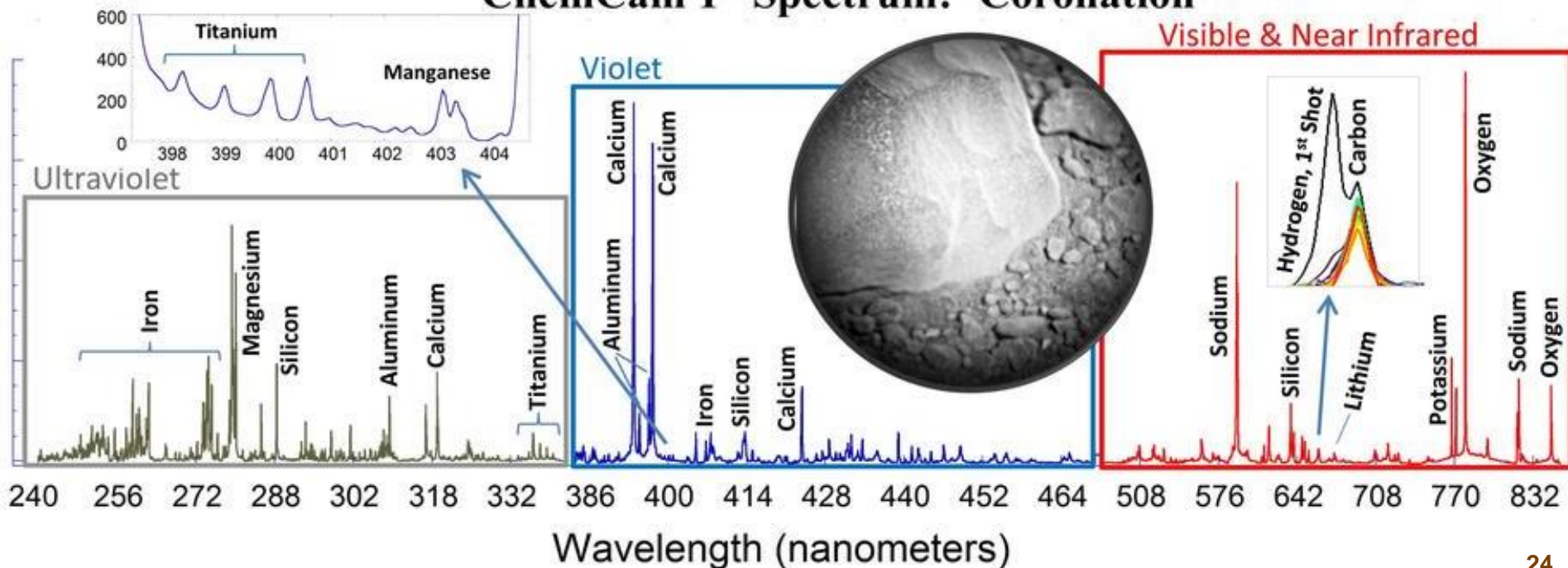
Laser-Induced Remote Sensing for Chemistry and Micro-Imaging
ChemCam will be part of the Mars Science Laboratory (MSL) rover in 2011

LES AVANTAGES DU LIBS



- ➡ Détection possible de tous les éléments du tableau périodique
 - Haute sélectivité
 - Sensibilité du ppm à la centaine de ppm en fonction des éléments
- ➡ **Rapide (~seconde) et mesure à distance (1cm → 100 m)**
- ➡ Ablation Laser
 - Préparation d'échantillon non nécessaire
 - Analyse en profondeur
 - Mesures localisées

ChemCam 1st Spectrum: 'Coronation'



LES AVANTAGES DU LIBS



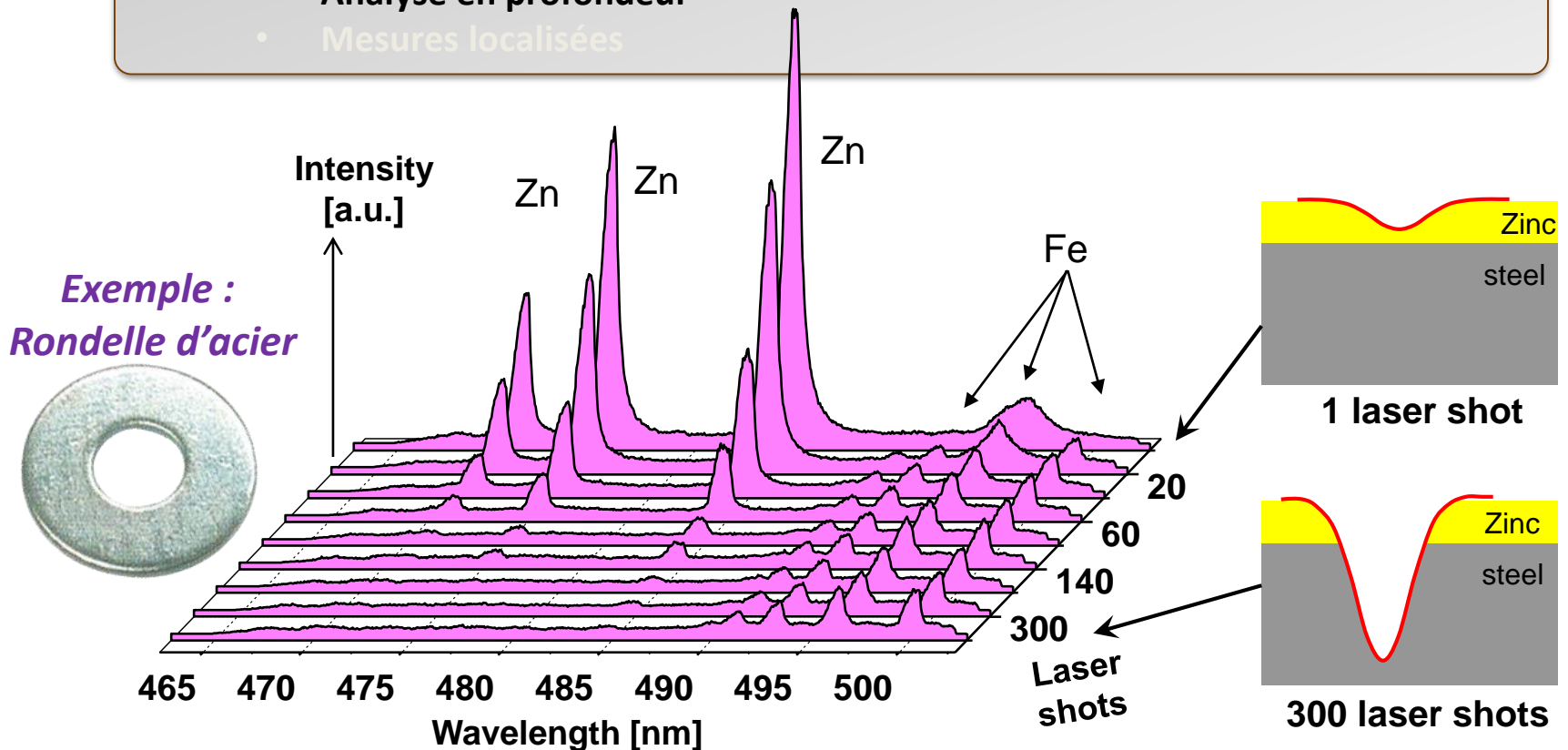
➡ Détection possible de tous les éléments du tableau périodique

- Haute sélectivité
- Sensibilité du ppm à la centaine de ppm en fonction des éléments

➡ Rapide (~seconde) et mesure à distance (1cm → 100 m)

➡ **Ablation Laser**

- Préparation d'échantillon non nécessaire
- Analyse en profondeur
- Mesures localisées



LES AVANTAGES DU LIBS



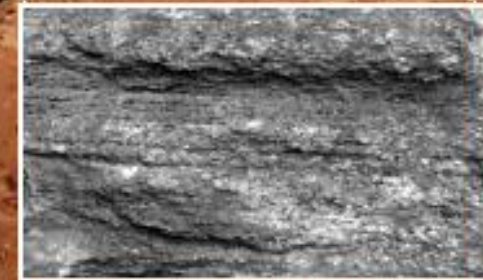
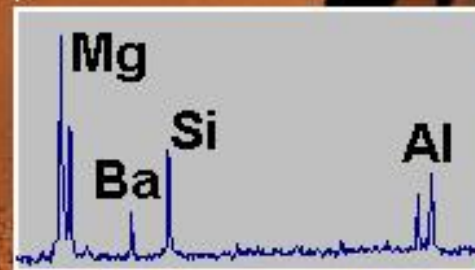
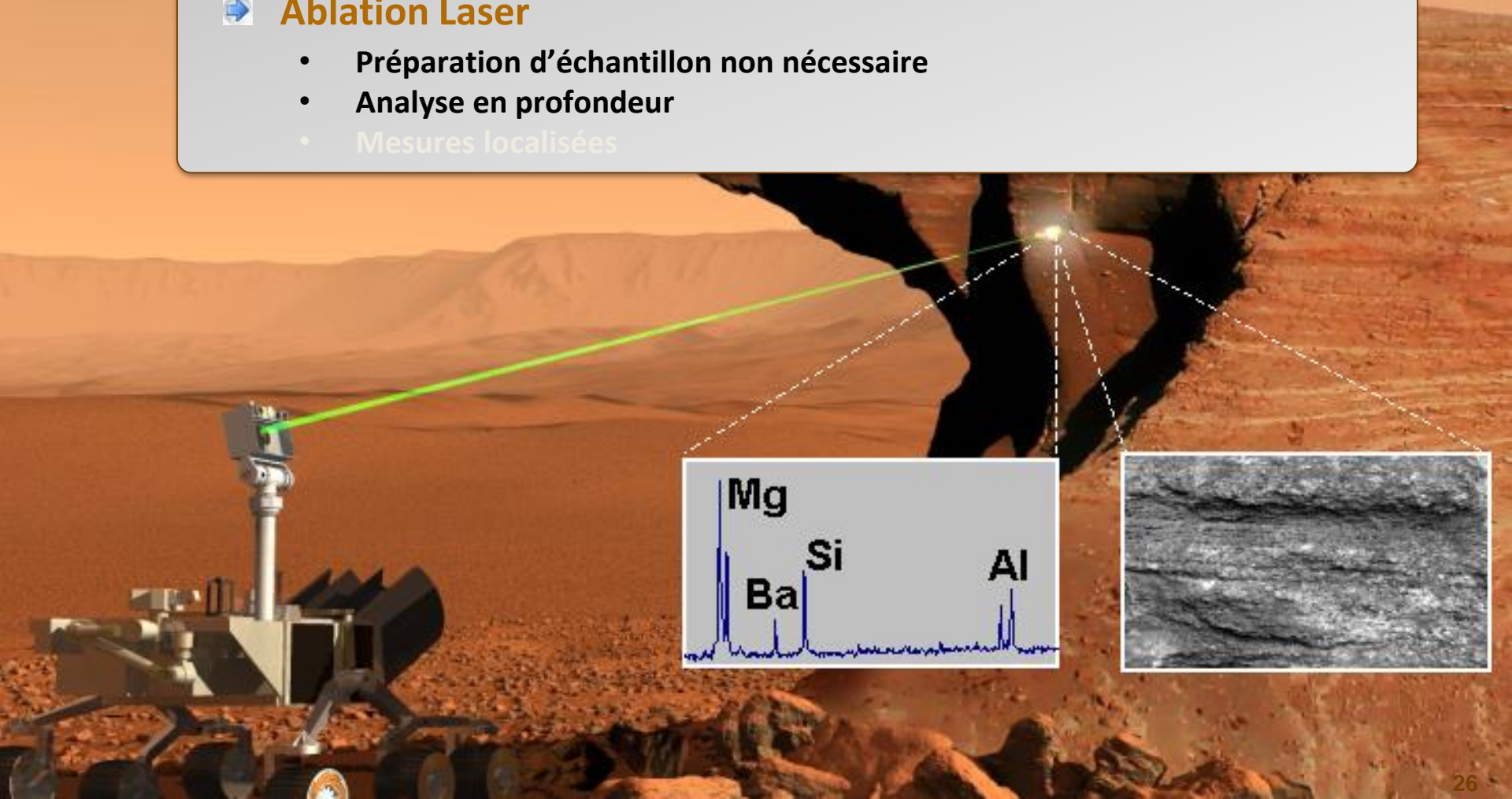
➡ Détection possible de tous les éléments du tableau périodique

- Haute sélectivité
- Sensibilité du ppm à la centaine de ppm en fonction des éléments

➡ Rapide (~seconde) et mesure à distance (1cm → 100 m)

➡ **Ablation Laser**

- Préparation d'échantillon non nécessaire
- Analyse en profondeur
- Mesures localisées



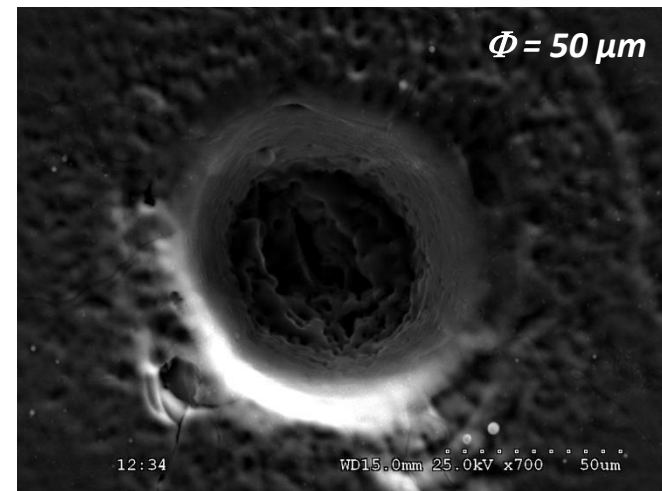


- ➡ Détection possible de tous les éléments du tableau périodique
 - Haute sélectivité
 - Sensibilité du ppm à la centaine de ppm en fonction des éléments
- ➡ Rapide (~seconde) et mesure à distance (1cm → 100 m)
- ➡ **Ablation Laser**
 - Préparation d'échantillon non nécessaire
 - Analyse en profondeur
 - **Mesures localisées**



Echantillonnage laser

- *Limité ultimement par la limite de diffraction $\sim 1 \mu\text{m}$*
- *Possible de faire des analyses invisibles à l'œil nu*



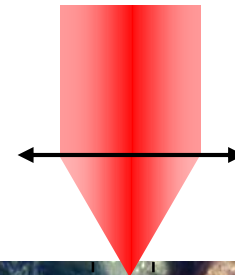
UN EXEMPLE CONCRET : APPLICATION AU PATRIMOINE

➤ Analyse de peintures Murales

- Bien moins destructive que les méthodes classiques... et analyse en temps réel
- Etude de peinture multicouches



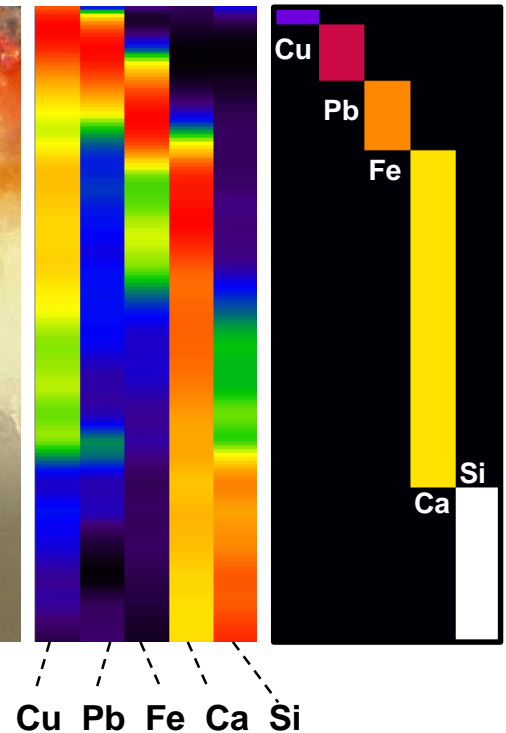
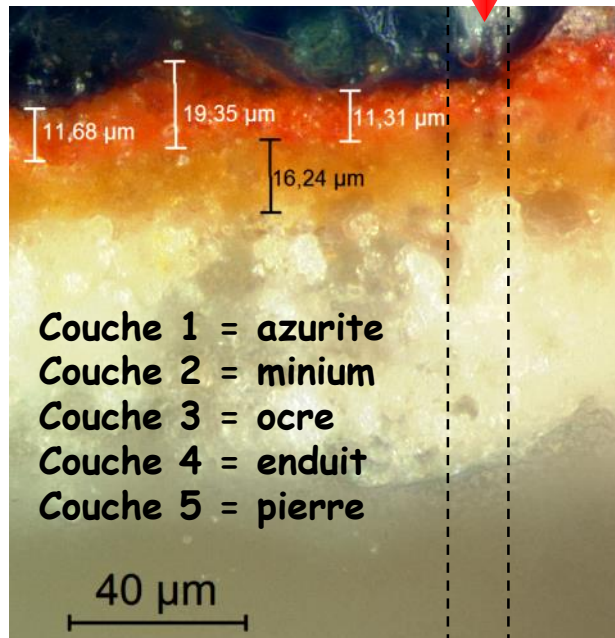
V. Detalle



Signal
LIBS

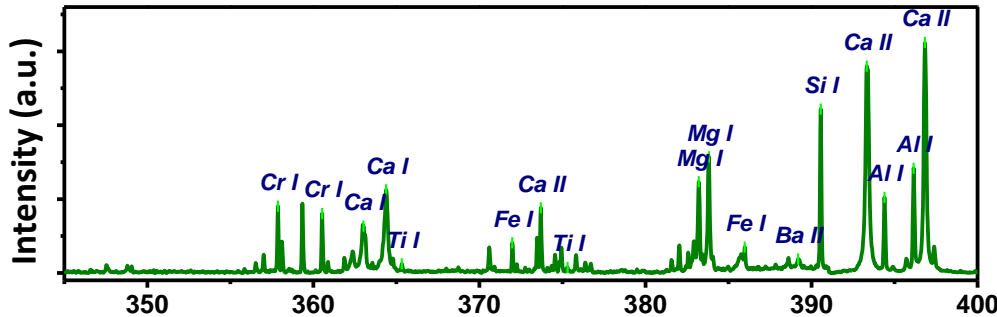
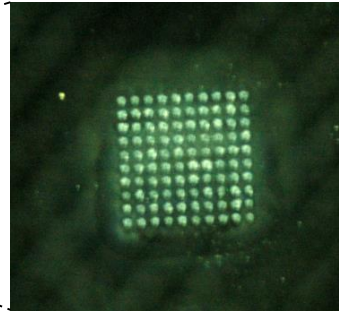
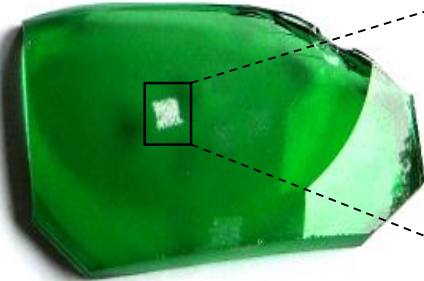


Déconvolution

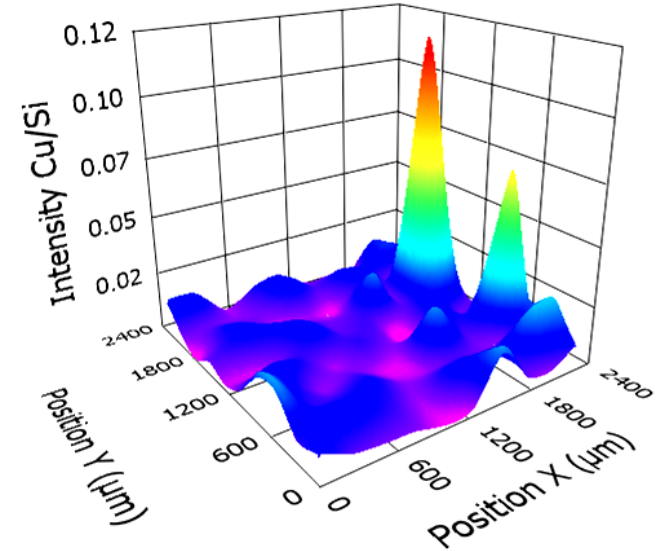


ANALYSES DE FRAGMENTS DE VERRES

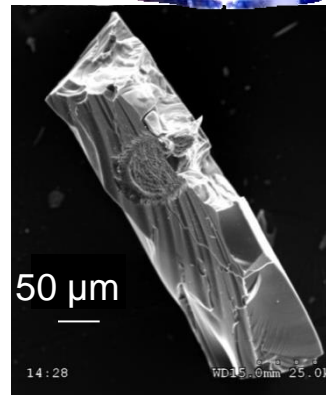
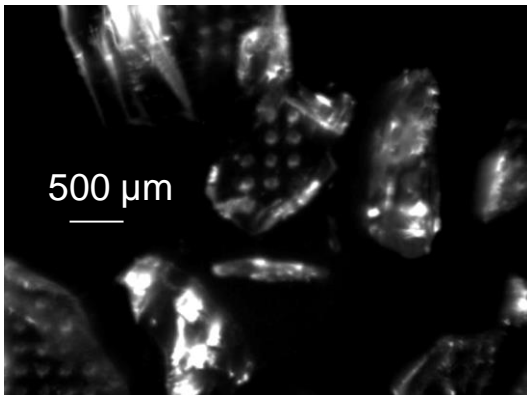
Échantillonnage LASER



Homogénéité des traces

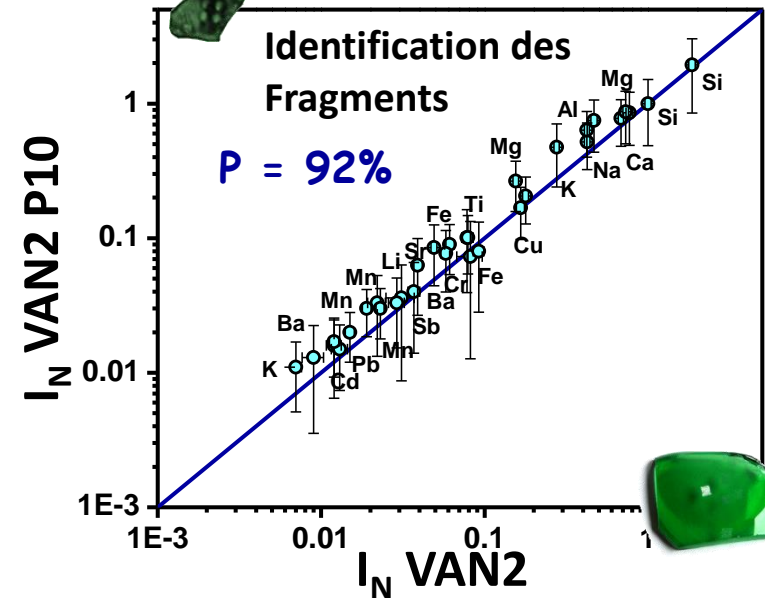


Observation des cratères d'ablation



Identification des Fragments

$P = 92\%$



ECHANTILLONNAGE LASER : CARTOGRAPHIE DE SPÉLÉOTHÈME

Ma, Q. L. *et al.* Spectrochimica Acta Part B, **65**, issue 8



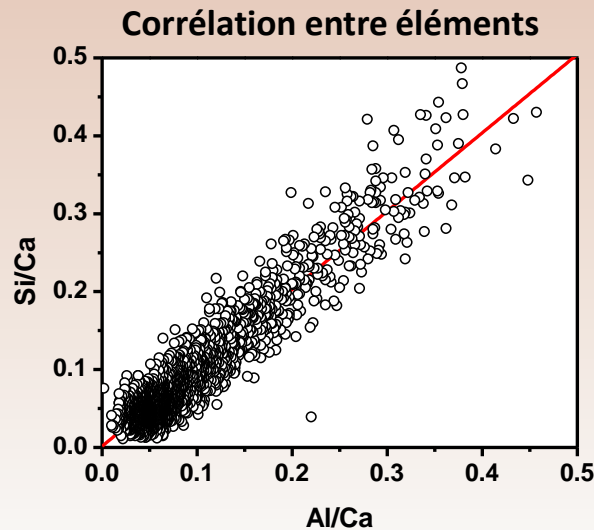
Phases minérale

- CaCO_3 (calcite)
- $(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$ (dolomite)

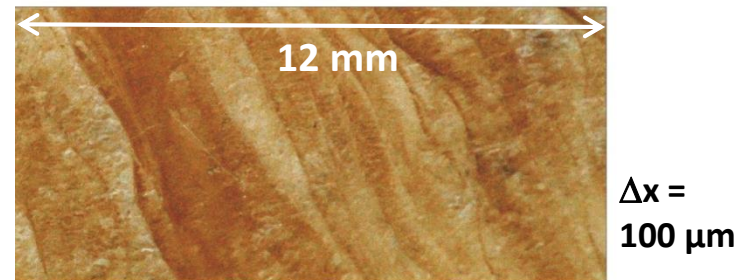
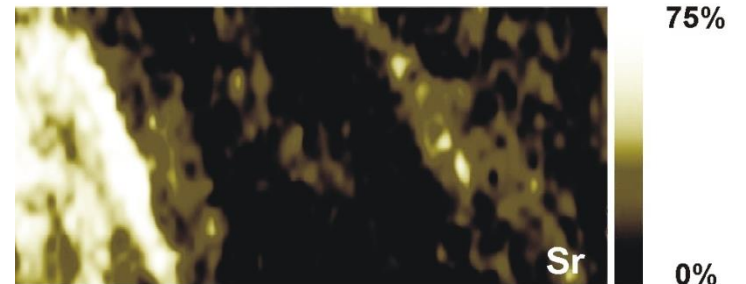
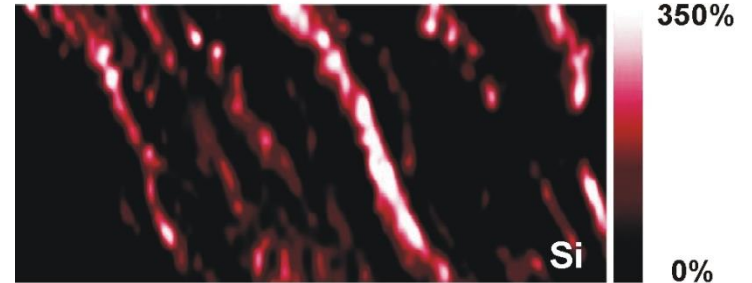
Éléments de traces

Ca, Mg, C, O, Sr, Fe, Si, Al

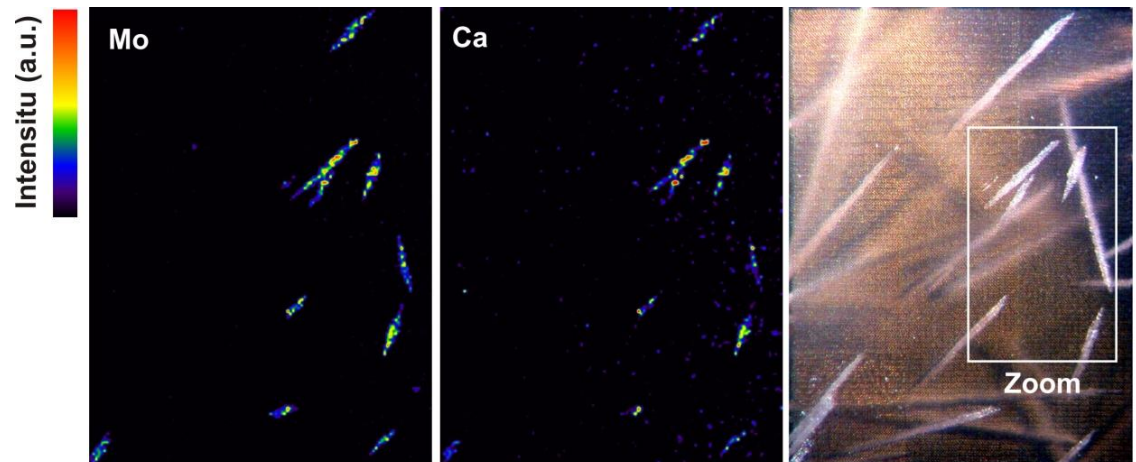
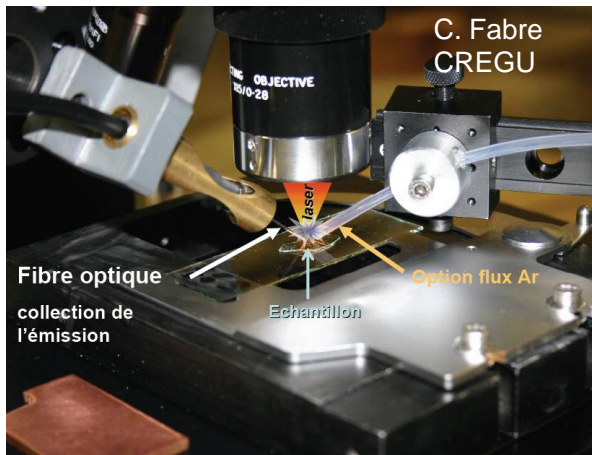
Marqueurs : Sr/Ca, Mg/Ca



Cartographie multi-élémentaire



MICRO ANALYSE POSSIBLE – COUPLAGE À UN MICROSCOPE

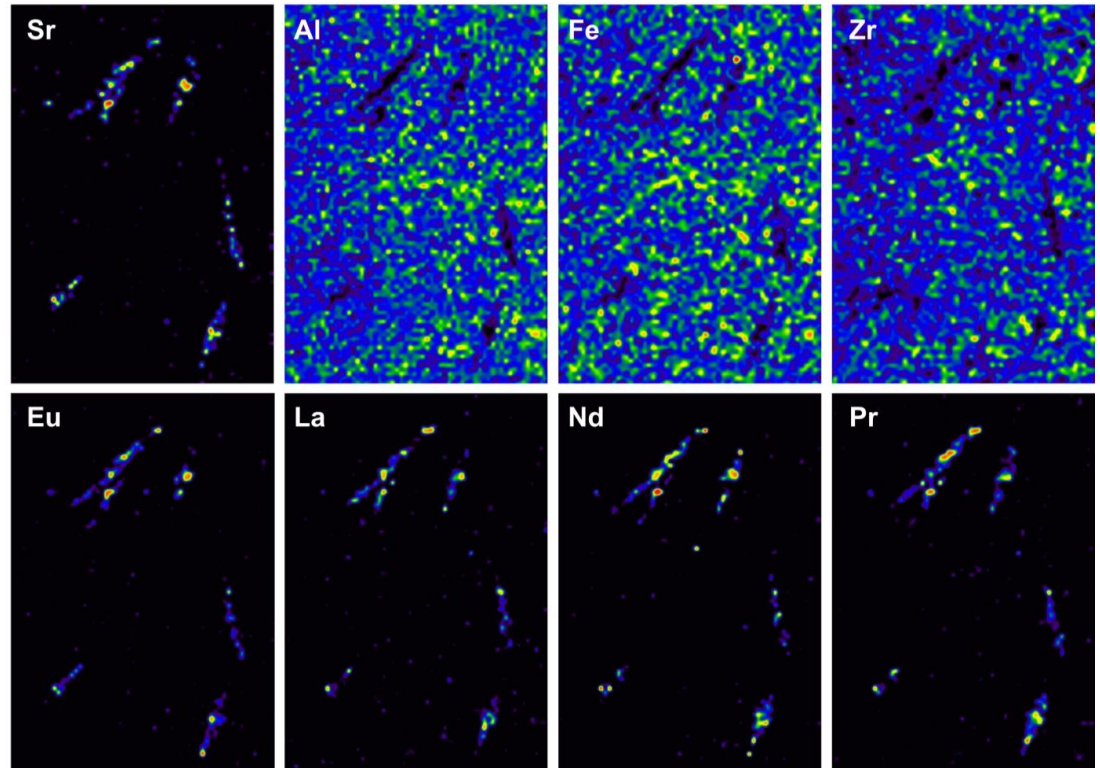
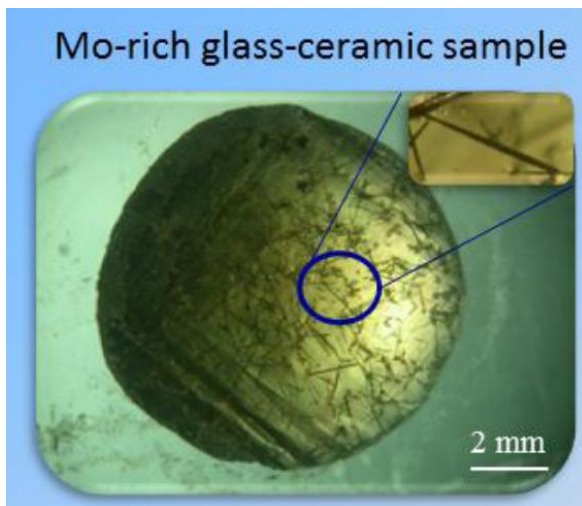


Analyse de verre nucléaire

Résolution: 10 μm

LoD relative : 0.37 wt%

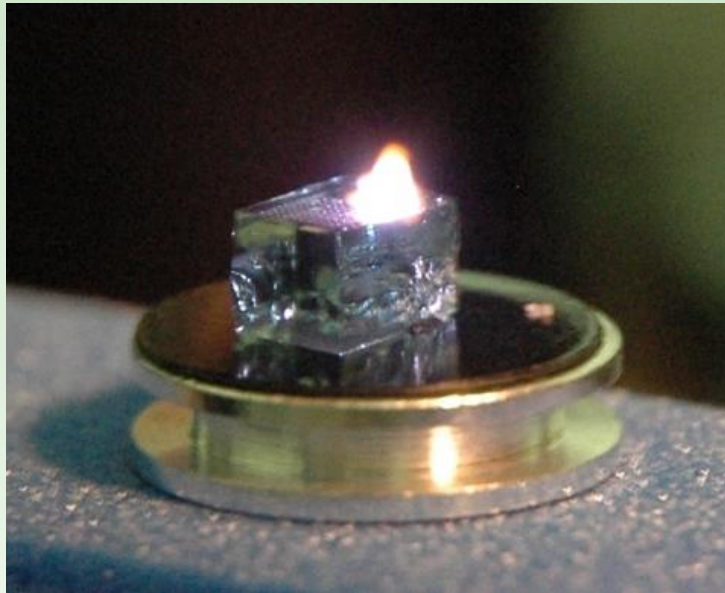
LoD absolue : 0.3 pico-gramme } La





Un plasma induit par laser...

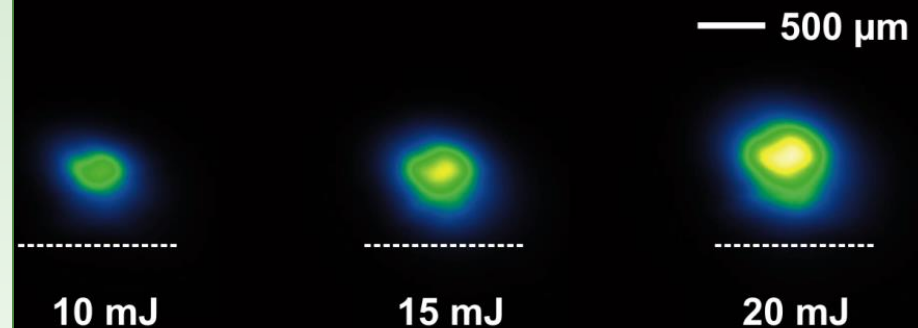
"...est un objet complexe qui résulte de mécanismes non linéaires et qui s'étend dans le temps et l'espace en interagissant avec l'atmosphère"



Reproductibilité médiocre

- Signaux bruités
- Effet de matrice (T and Ne)
- Grande quantité d'information

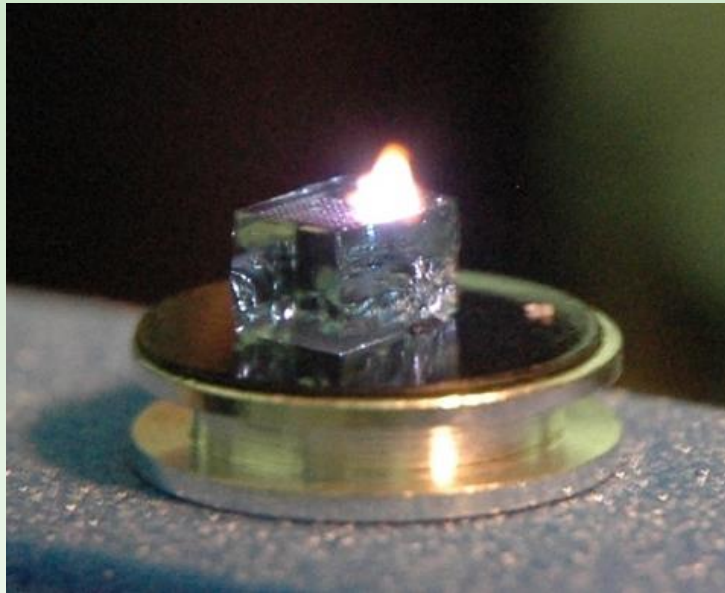
- Energie, longueur d'onde laser
- Morphologie de l'échantillon
- Paramètres de détection
- Optiques de focalisation et de détection...





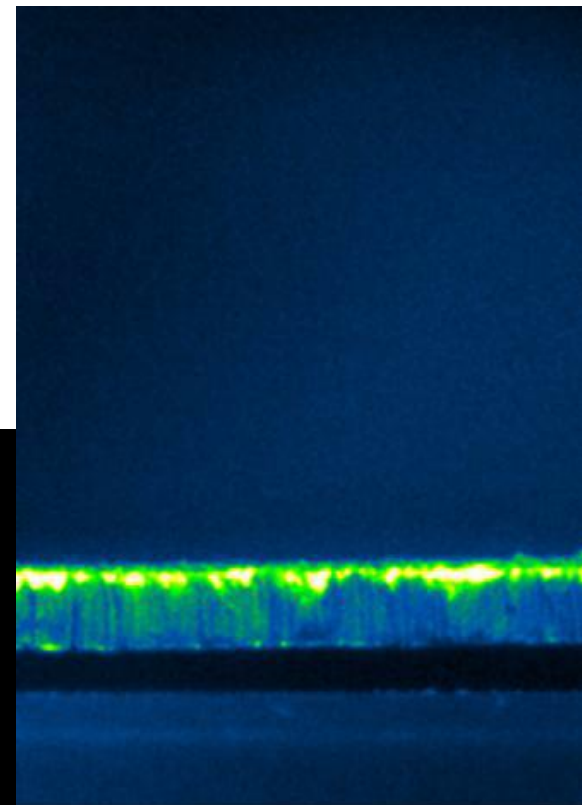
Un plasma induit par laser...

“...est un objet complexe qui résulte de mécanismes non linéaires et qui s’étend dans le temps et l’espace en interagissant avec l’atmosphère”



Reproductibilité médiocre

- Signaux bruités
- Effet de matrice (T and Ne)
- Grande quantité d’information





Physique des plasmas

"...est un objet complexe qui résulte de mécanismes non linéaires et qui s'étend dans le temps et l'espace en interagissant avec l'atmosphère"

Reproductibilité médiocre

- Signaux bruités
- Effet de matrice(T and Ne)
- Grande quantité d'information

Equation de Boltzmann : densité de population des émetteurs

$$I_{\alpha}^z = f \frac{hc}{\lambda_{\alpha}^z} \frac{A_{\alpha}^z g_{\alpha}^z}{U^z(T)} N_{\alpha}^z \exp\left[-\frac{E_{\alpha}^z}{kT}\right]$$

z=0 (neutral)
z=1 (singly ionised)

Equation de Saha : population des degrés d'ionisation

$$\frac{N_{\alpha}^1}{N_{\alpha}^0} = \frac{2}{Ne} \frac{U_{\alpha}^1(T)}{U_{\alpha}^0(T)} \left(\frac{mkT}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_{ion}^1 - \Delta E}{kT}\right]$$

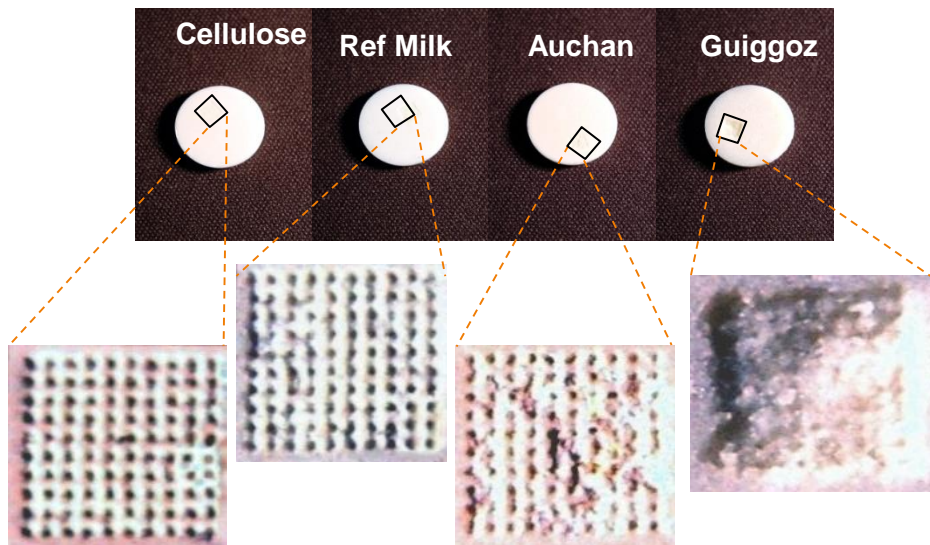
**T and Ne sont
Les paramètres
du plasma**



Physique des plasmas

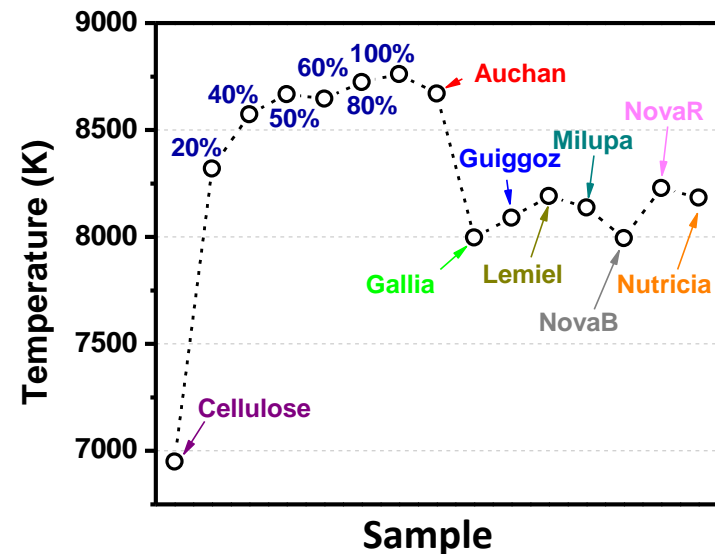
"...est un objet complexe qui résulte de mécanismes non linéaires et qui s'étend dans le temps et l'espace en interagissant avec l'atmosphère"

Un exemple avec des poudres de lait...



Reproductibilité médiocre

- Signaux bruités
- Effet de matrice (T and Ne)
- Grande quantité d'information



Différents types de lait analysés par LIBS montrent de forts effets de matrice ont été observés entre les lait pour bébé et les autres...

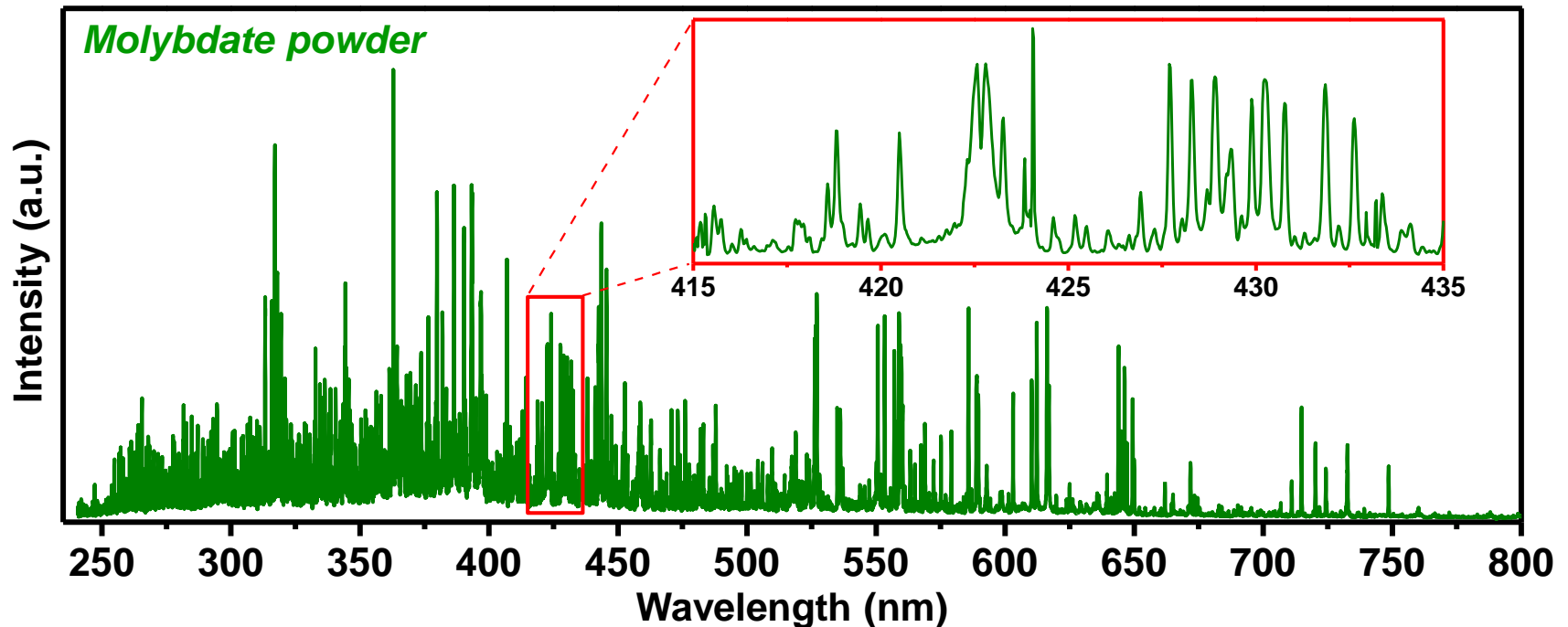


Physique des plasmas

"...est un objet complexe qui résulte de mécanismes non linéaires et qui s'étend dans le temps et l'espace en interagissant avec l'atmosphère"

Reproductibilité médiocre

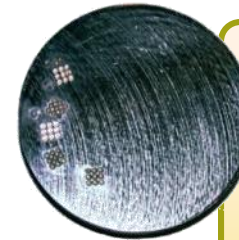
- Signaux bruités
- Effet de matrice (T and Ne)
- Grande quantité d'information



MAIS... EN CE QUI CONCERNE L'ANALYSE QUANTITATIVE...

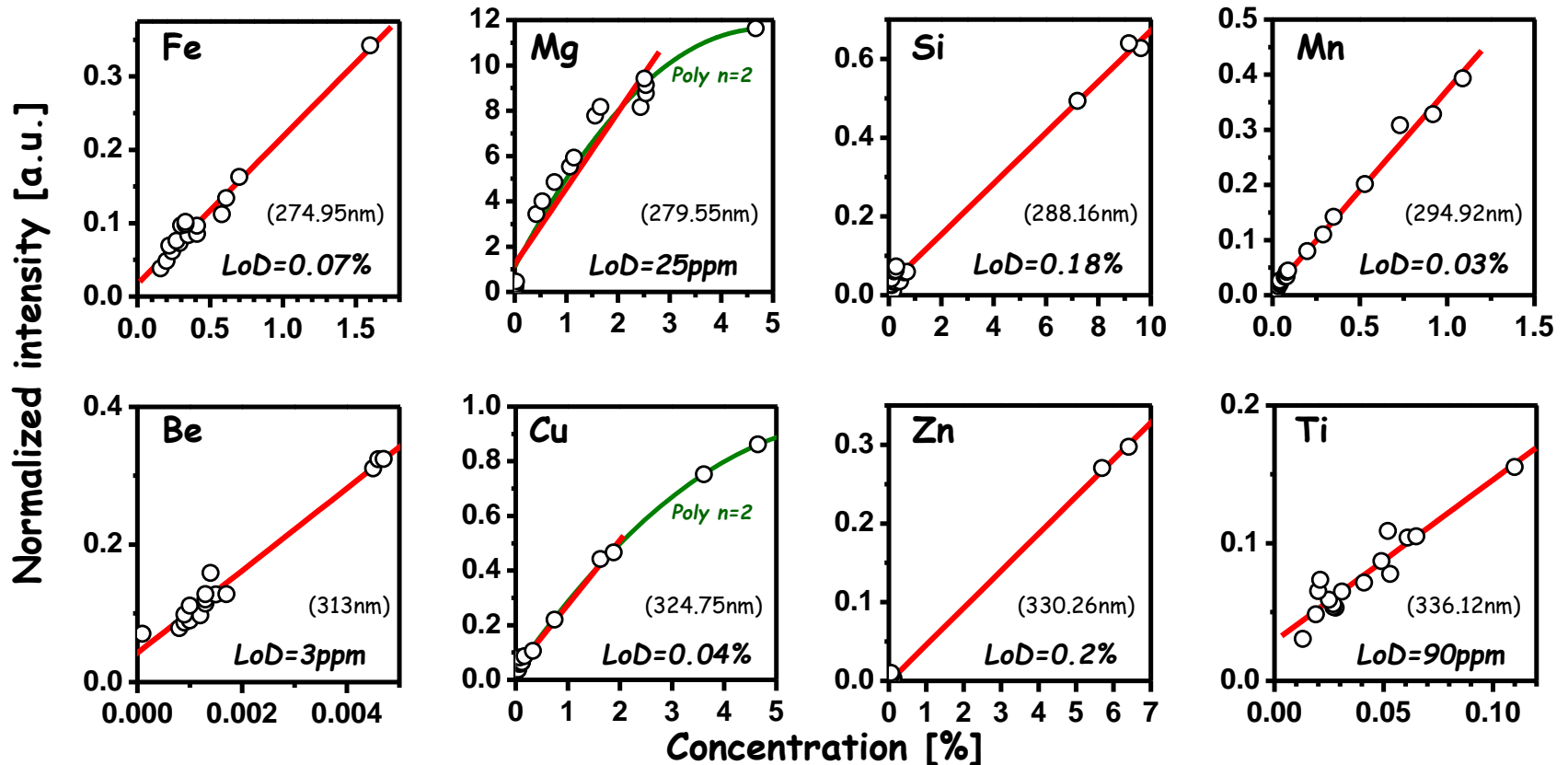
Approche quantitative standard : Les courbes de calibration

- Procédure lente
- Précision : 1- 10 %
- Exemple pour l'aluminium



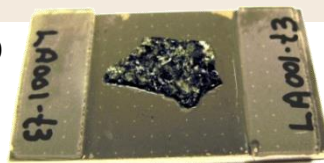
Brammer Std Cie

5182 AP	1200 AG
5754 AC	2024 AC
6111 AE	3003 AG
7010 AA	3104 AG
7075 AB	6061 AJ
8006 AE	6063 AV
356.2 AH	4104 AC
A380.2 AB	5052 AP



UTILISATION DE MÉTHODES CHIMIOMÉTRIQUE...

Los Angeles (LA) 30 Octobre 1999
(shergottite basaltique)

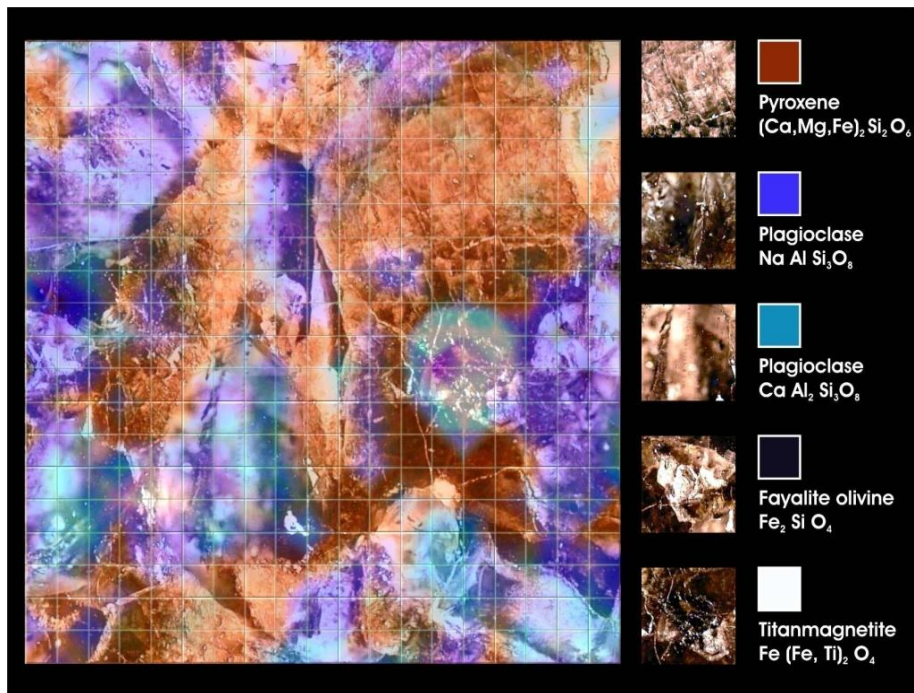
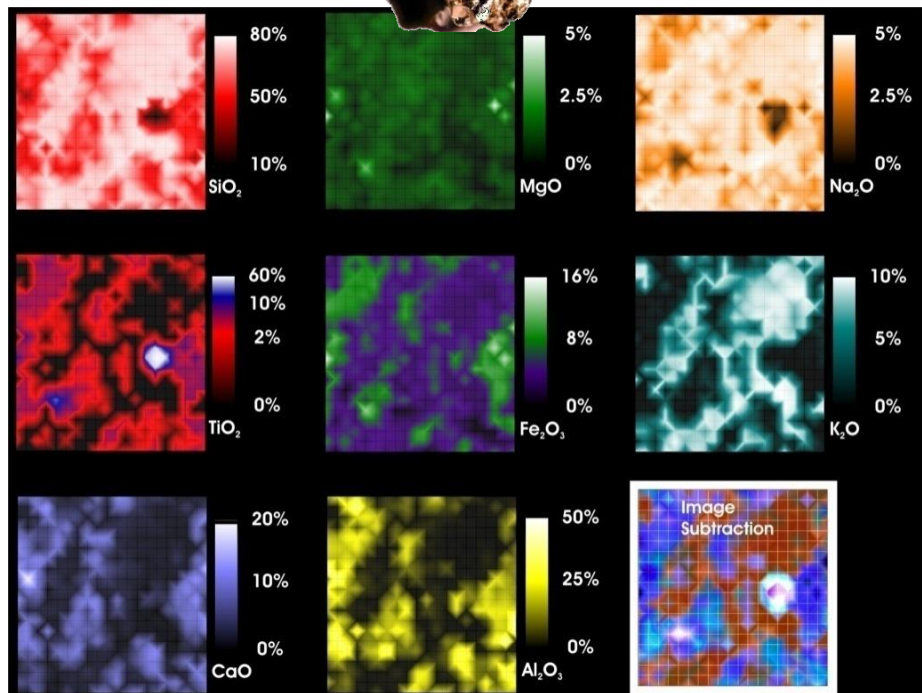
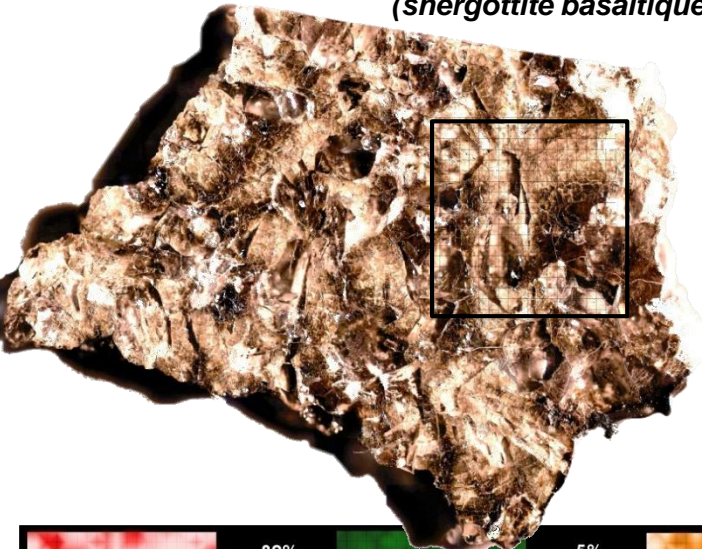
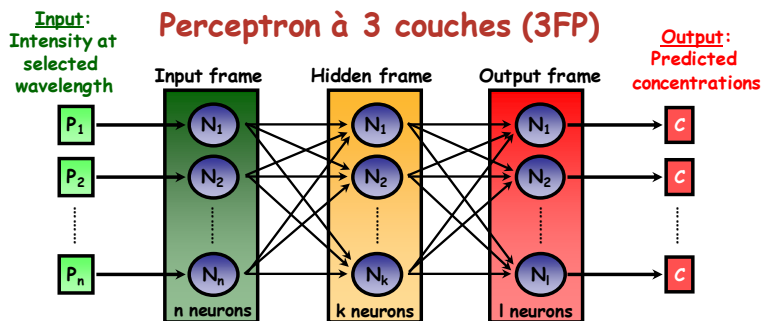


Poudres certifiée

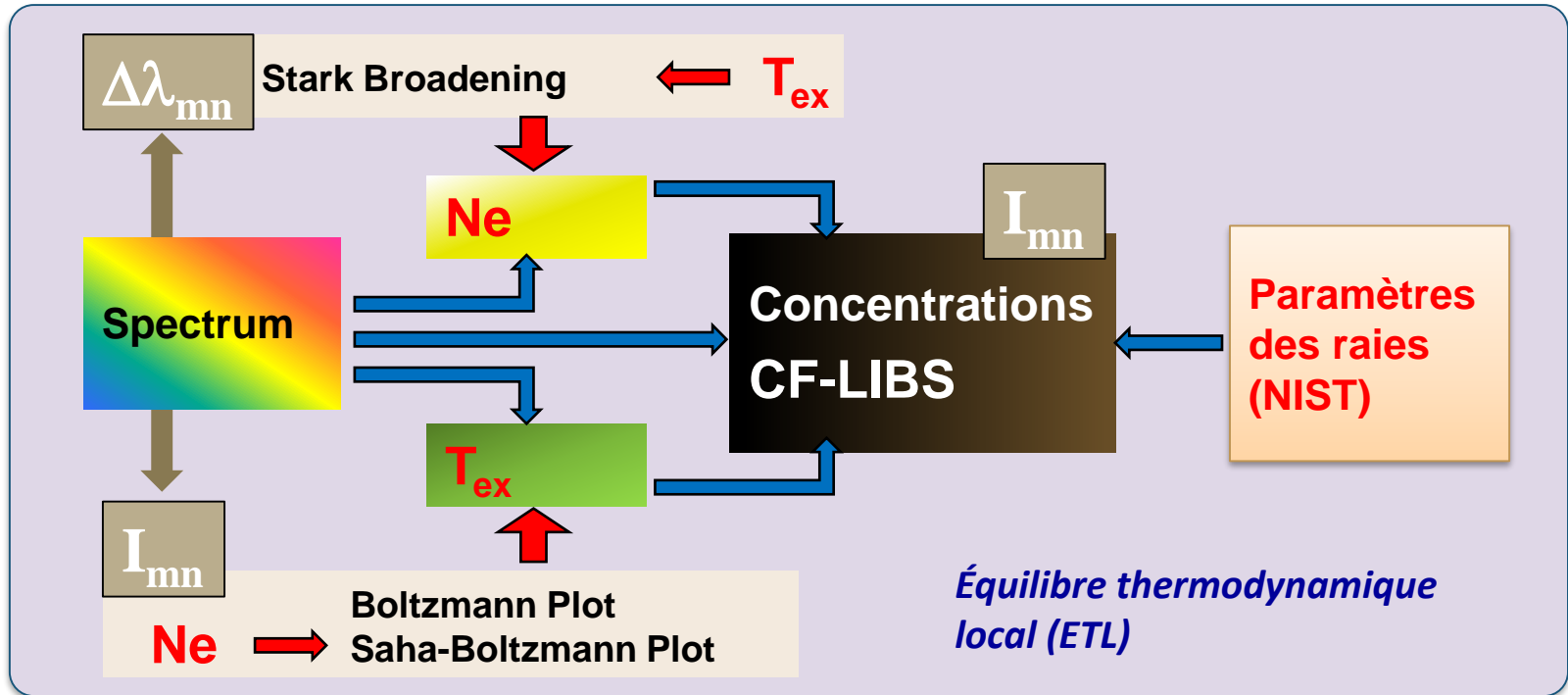
Andesite
Grey Soil
Black Soil
Red Soil
Rocks
Sediments
Basalt
Anarthosite
K-Feldspar
Sillmanite
Kaolin...

Réseaux de neurones artificiels

Perceptron à 3 couches (3FP)



CALIBRATION FREE – LIBS : PRINCIPE



Equation de Boltzmann : densité de population des émetteurs

$$I_{\alpha}^z = f \frac{hc}{\lambda_{\alpha}^z} \frac{A_{\alpha}^z g_{\alpha}^z}{U_{\alpha}^z(T)} N_{\alpha}^z \exp\left[-\frac{E_{\alpha}^z}{kT}\right]$$

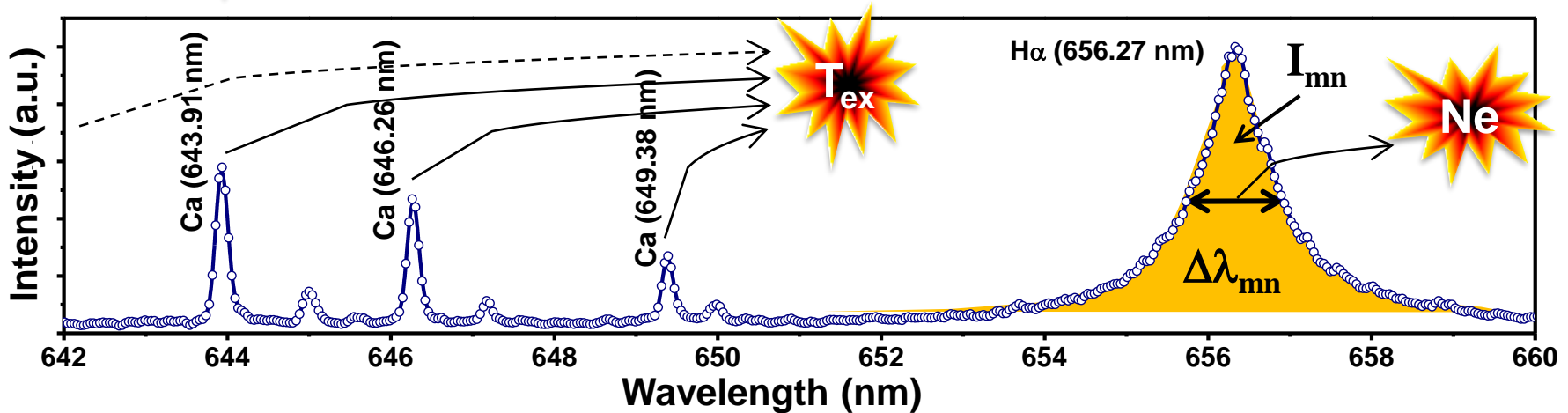
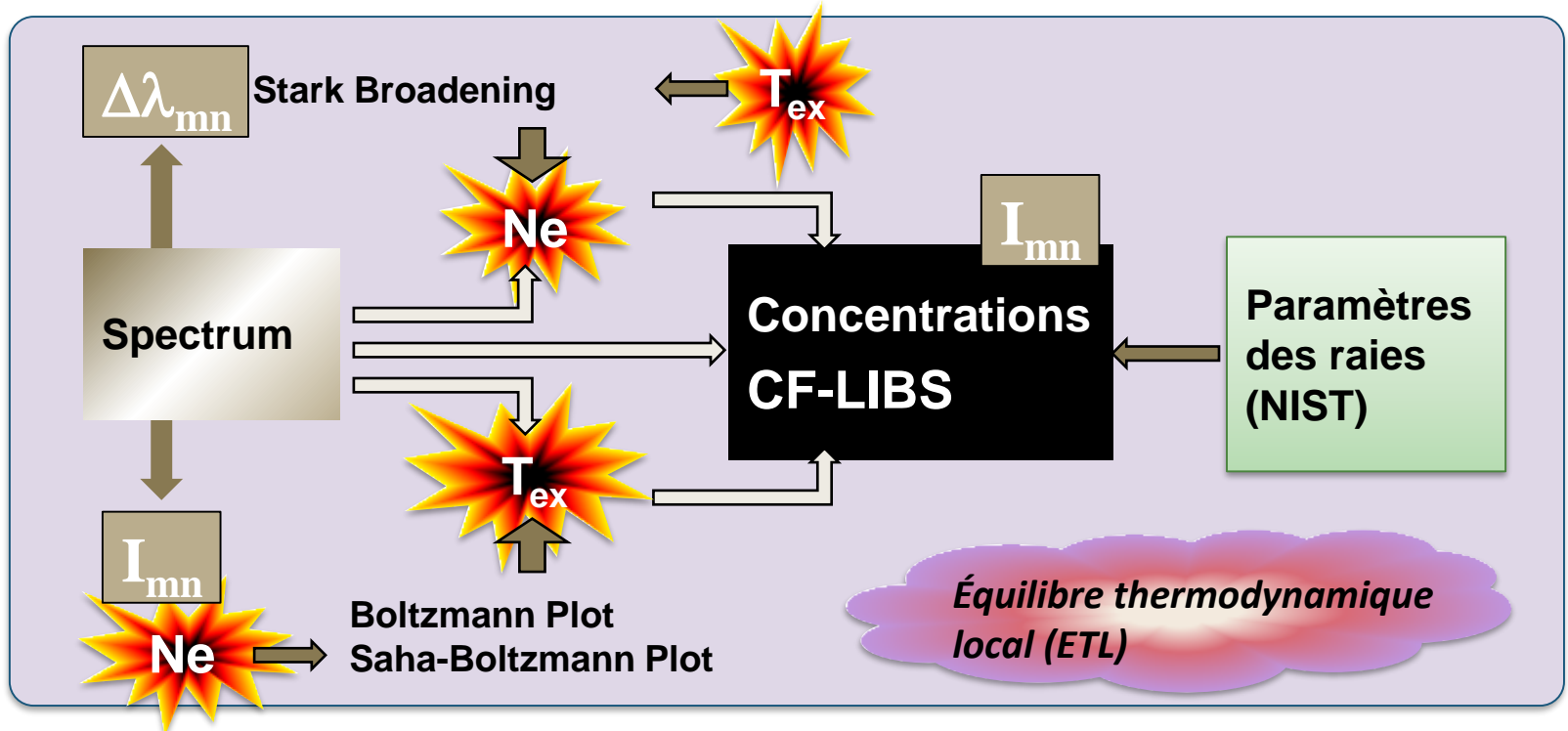
$z=0$ (neutral)
 $z=1$ (singly ionised)

Equation de Saha : population des degrés d'ionisation

$$\frac{N_{\alpha}^1}{N_{\alpha}^0} = \frac{2}{Ne} \frac{U_{\alpha}^1(T)}{U_{\alpha}^0(T)} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_{ion}^1 - \Delta E}{kT}\right]$$

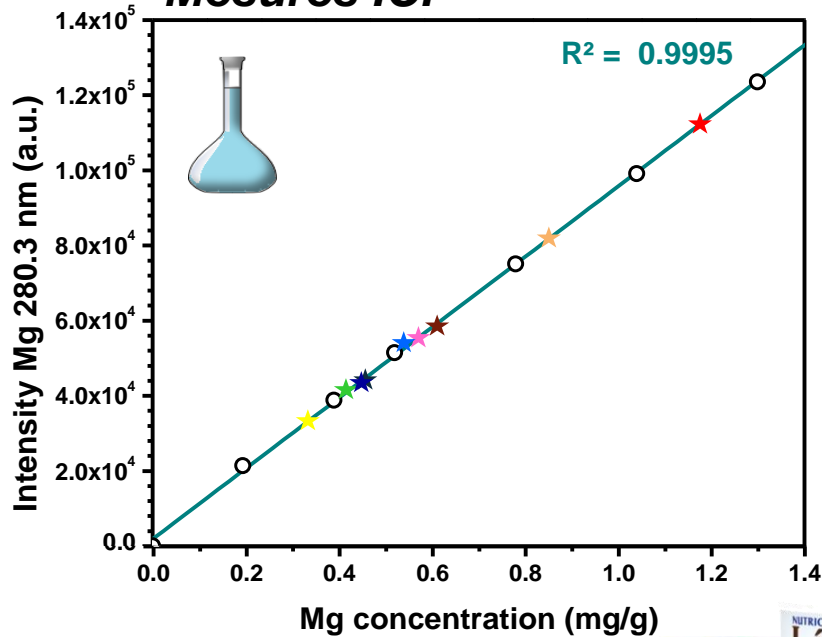
**T and Ne sont
Les paramètres
du plasma**

CALIBRATION FREE – LIBS : PRINCIPE

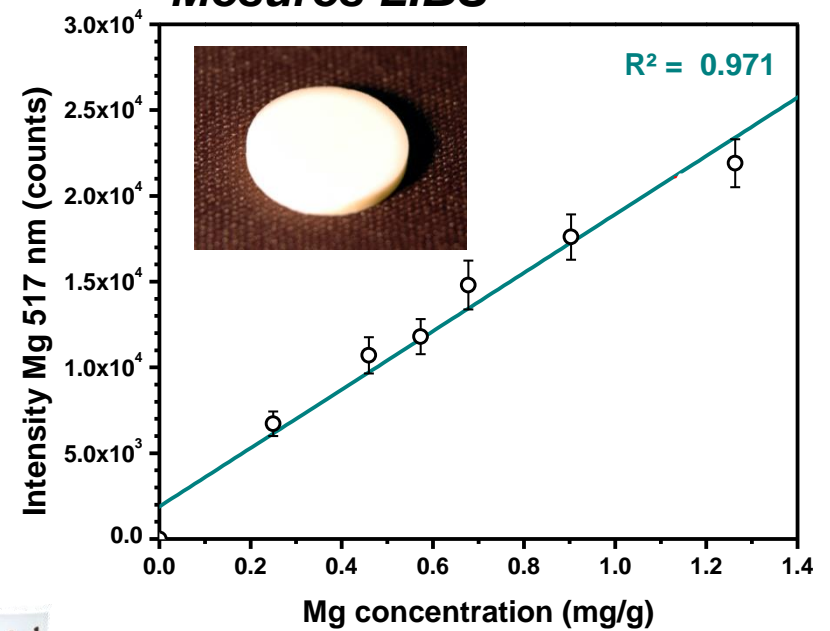


MESURES CF-LIBS SUR DU LAIT EN POUDRE

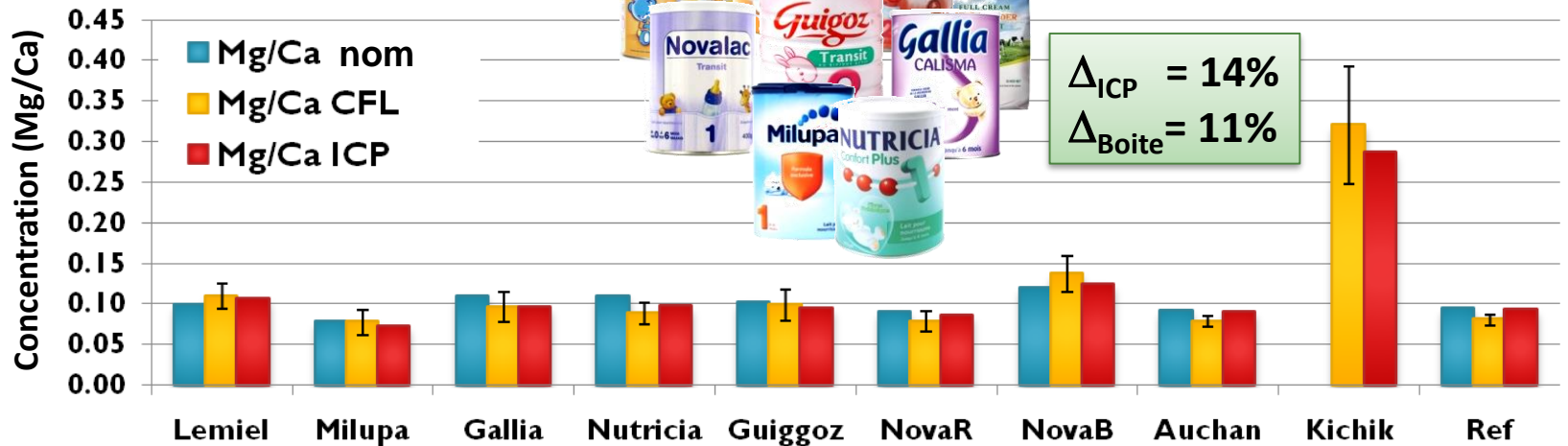
Mesures ICP



Mesures LIBS



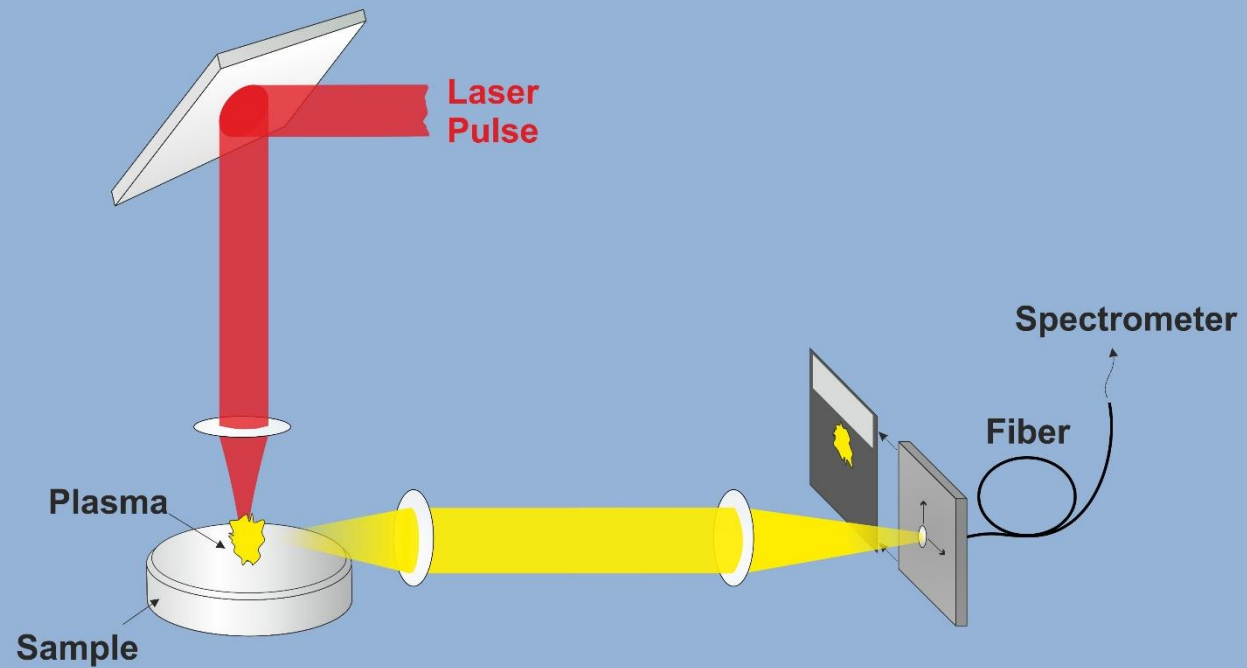
Mesures CF-LIBS



Instrumentation

Principe

LIBS Setup standard



Instrumentation

Principe

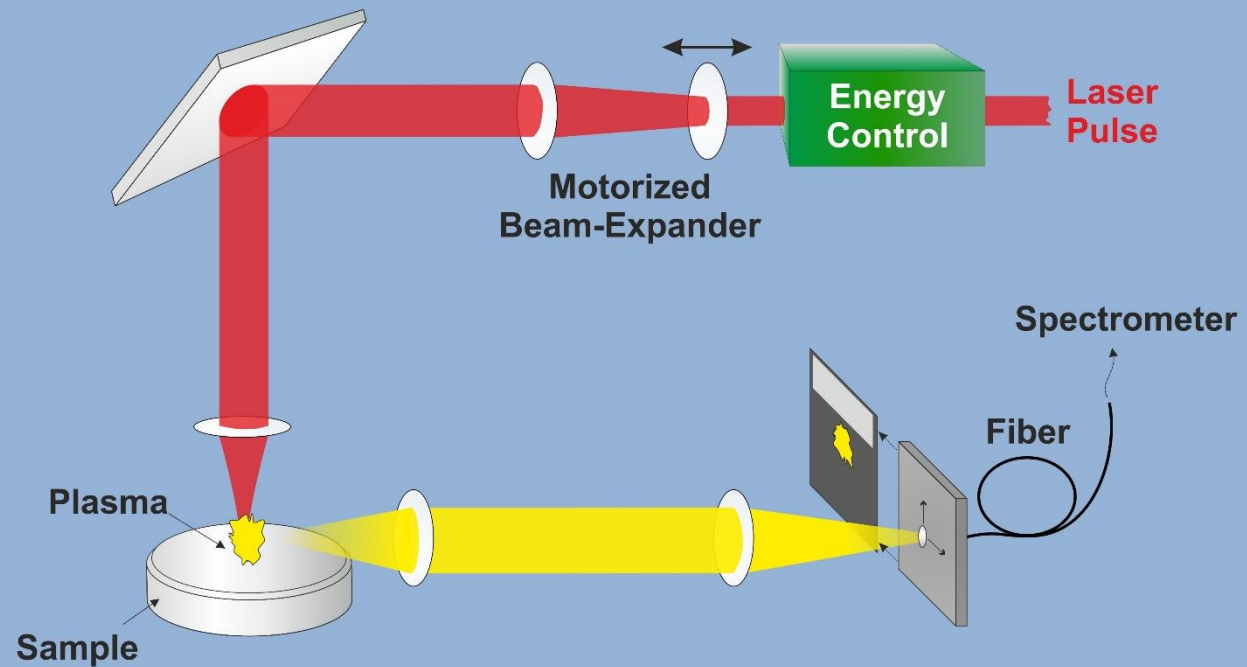
LIBS Setup standard

+

Contrôle de l'énergie

+

Contrôle de la focalisation



Instrumentation

Principe

LIBS Setup standard

+

Contrôle de l'énergie

+

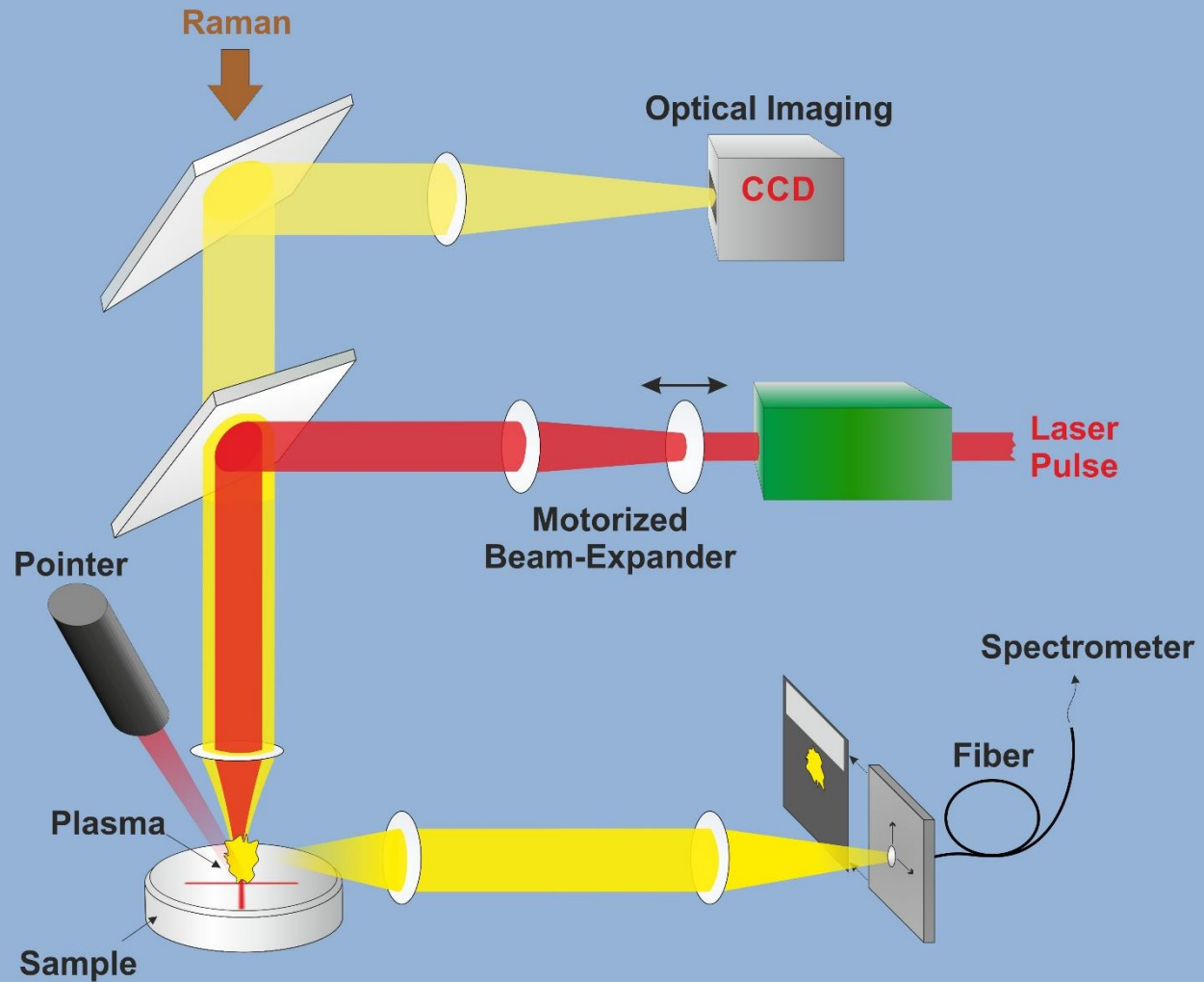
Contrôle de la focalisation

+

Contrôle de la surface de l'échantillon

+

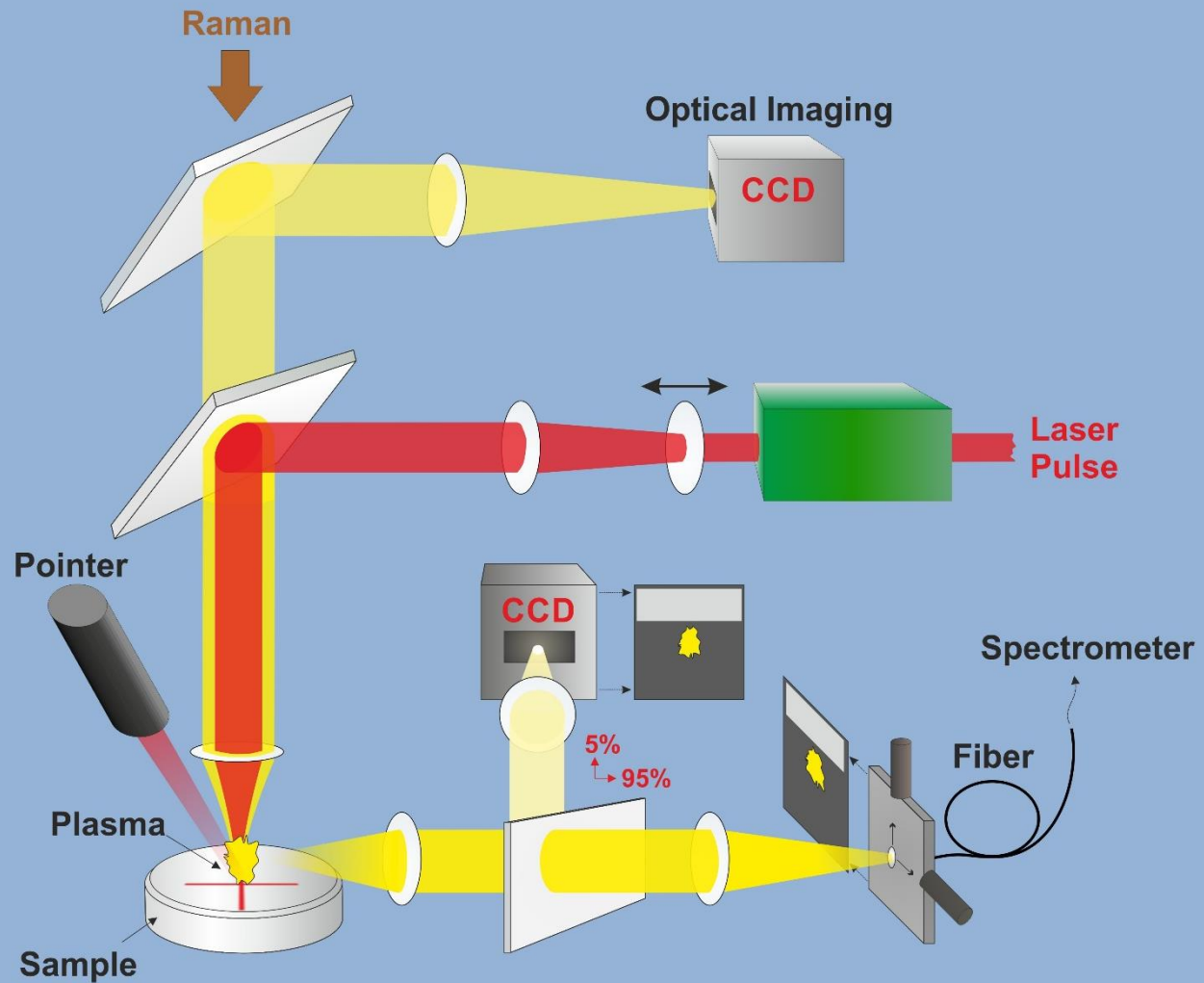
Imagerie Optique & Raman



Instrumentation

Principe

LIBS Setup standard
+
Contrôle de l'énergie
+
Contrôle de la focalisation
+
Contrôle de la surface de l'échantillon
+
Imagerie Optique & Raman
+
Contrôle de la détection
(Patent Autostar L978)

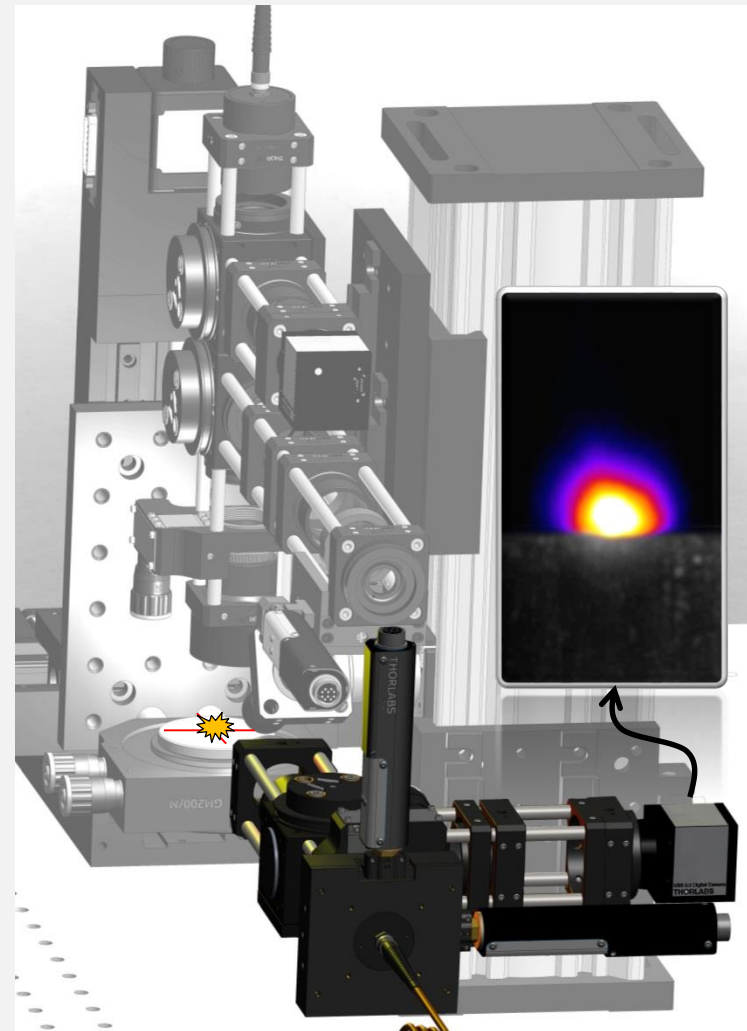
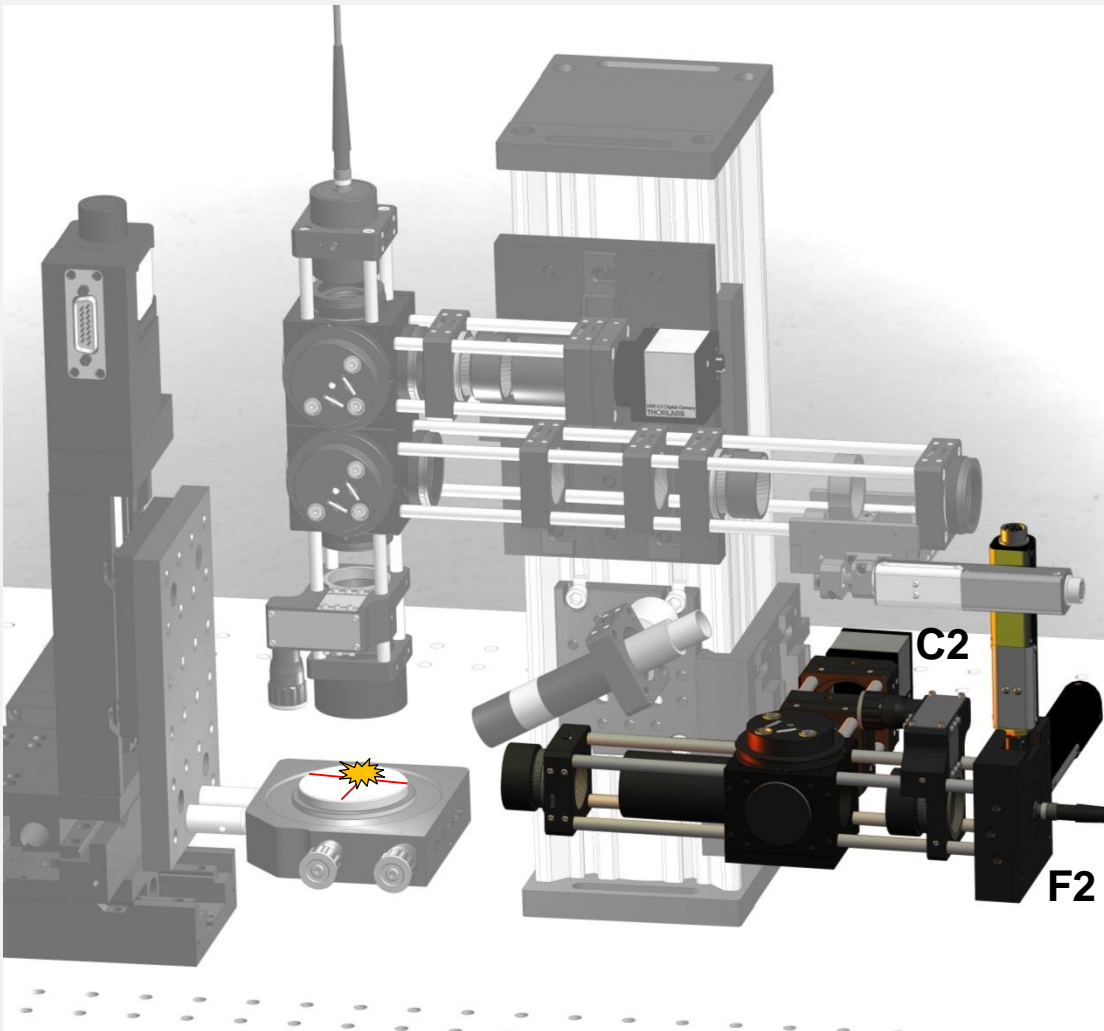


“LIBS” Central Unit

a quick review...

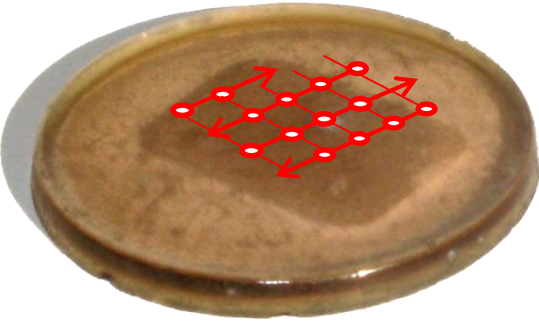
Front view

Side view



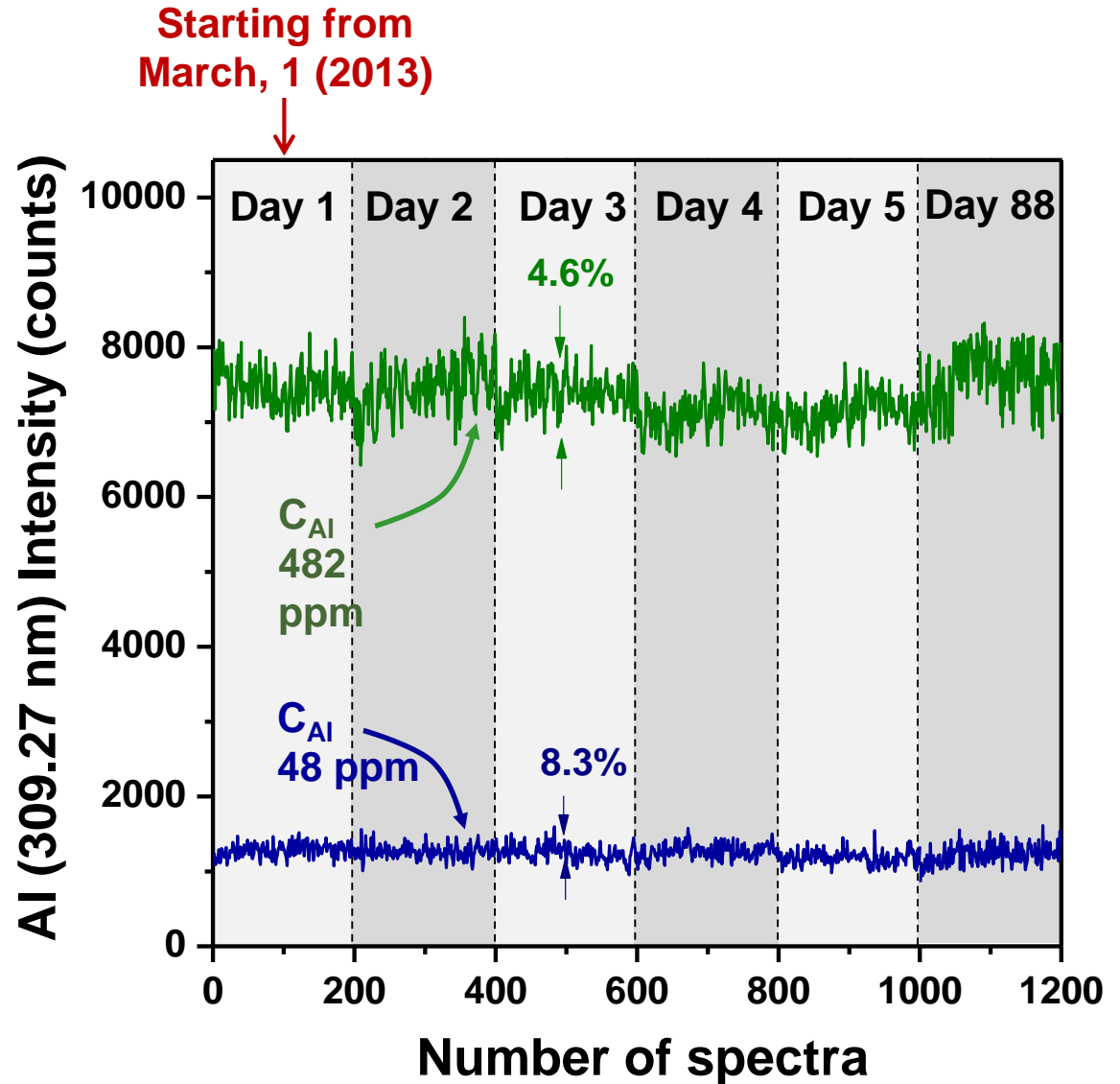
MEASUREMENT REPRODUCIBILITY

Glass reference sample



Protocol

- Measurements performed on 2 reference samples each day
- 200 spectra recorded successively per day
- No normalization of any type



Validation instrumentale

Reproductibilité à court terme

Calibration réalisée

sur des perles

Ablation 266 nm

~10 mJ

~1 min / échantillon

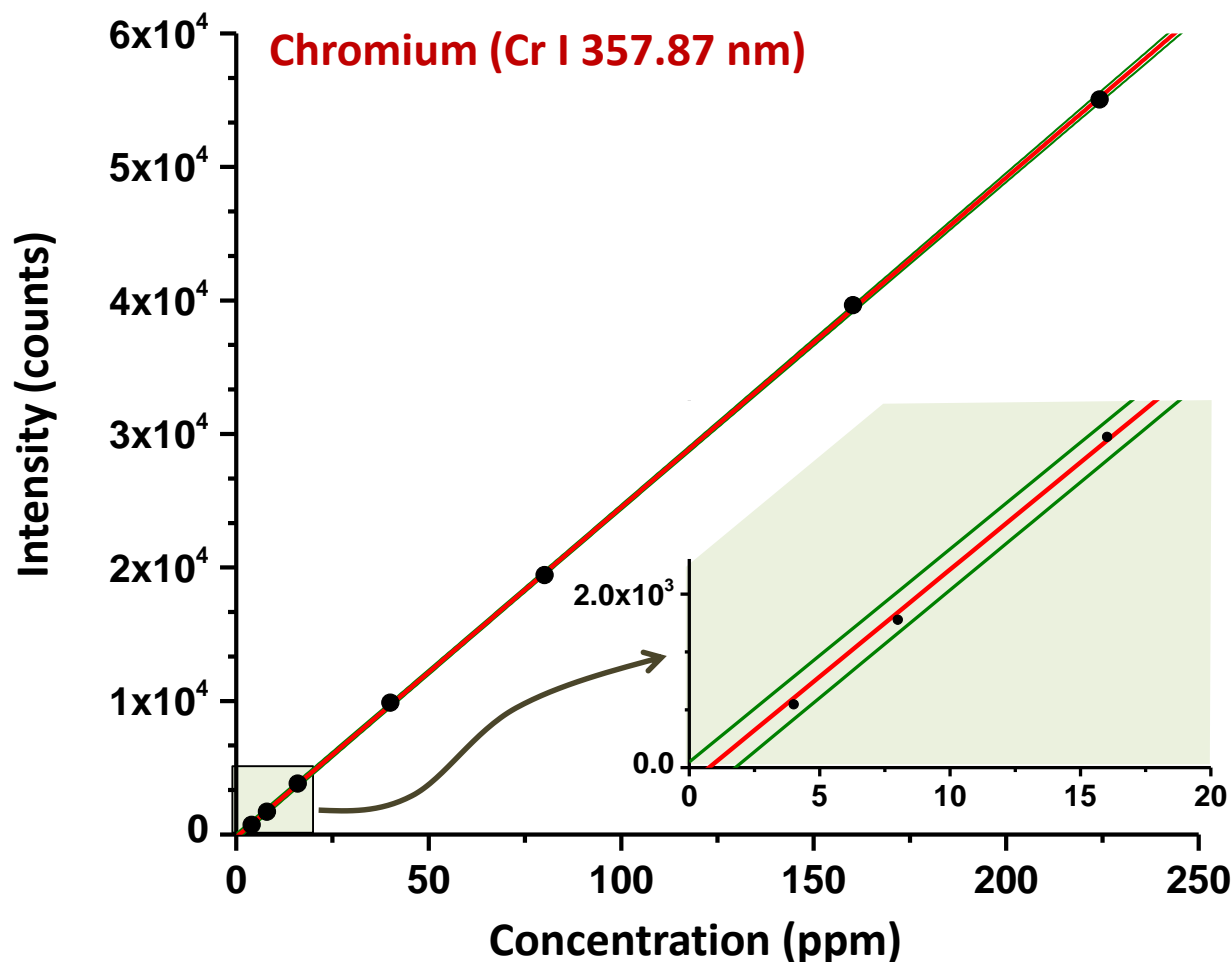
Performances Quanti

$R^2 = 0.99998$

LoD = 0.12 ppm

LoQ = 2.9 ppm

Grande stabilité de mesure d'un échantillon à l'autre



CONCLUSION

Aucune technique n'est parfaite,
seuls les résultats peuvent l'être...

La LIBS se dérive sous de multiples formes,
attention de comparer ce qui est comparable...