



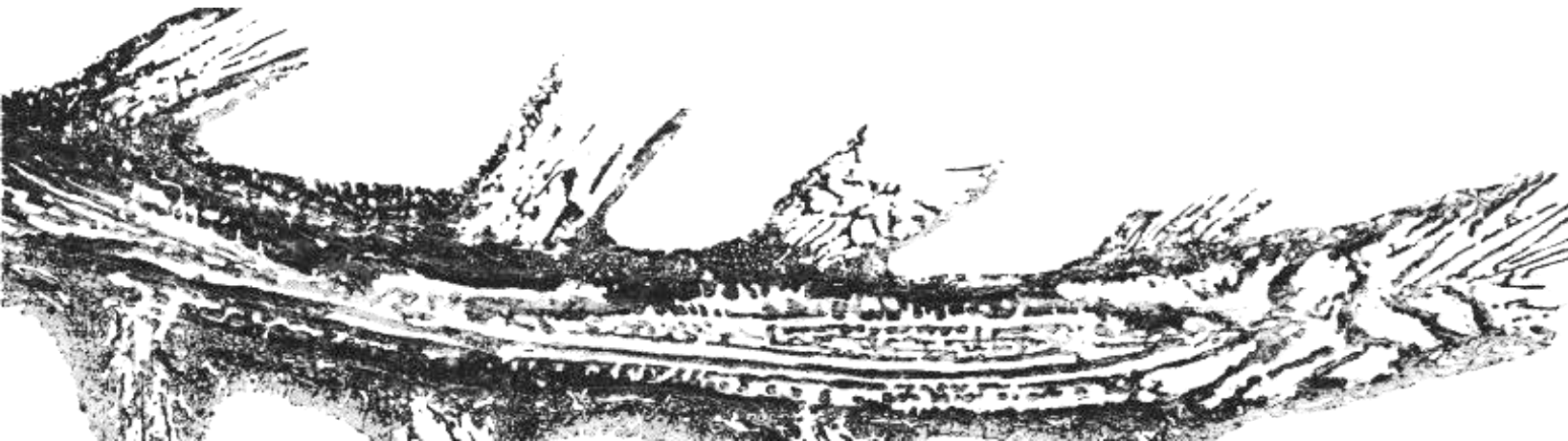
Imagerie élémentaire par LIBS : Avancées récentes et perspectives

V. Motto-Ros^{1,2}

vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr

¹Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, 69622 Villeurbanne, France

²Ablatom SAS, 10 Rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne, France

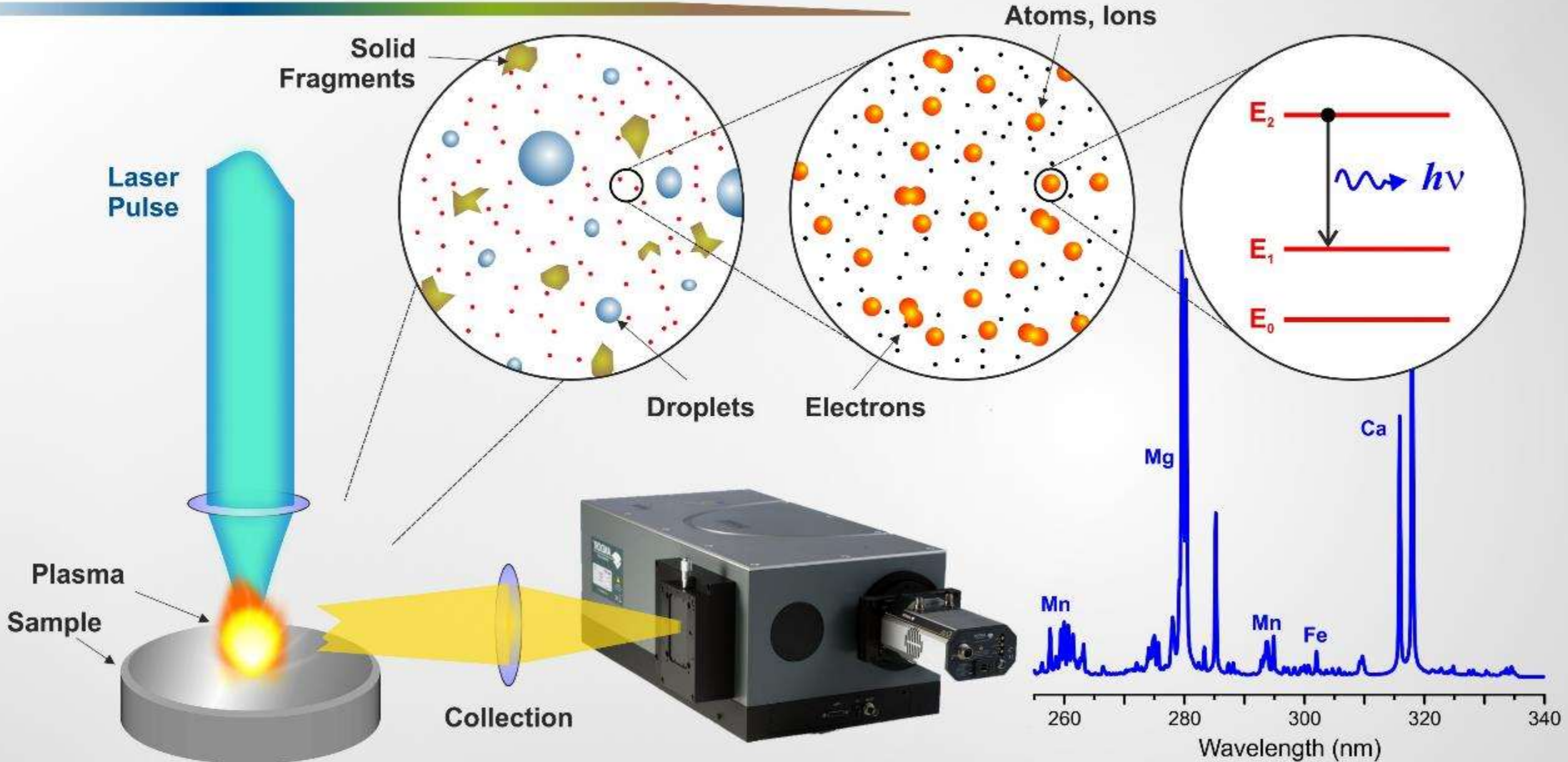


**Ecole technologique des
plasmas froids**

*15^{ème} journées du réseau
Saint-Dié des Vosges*

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

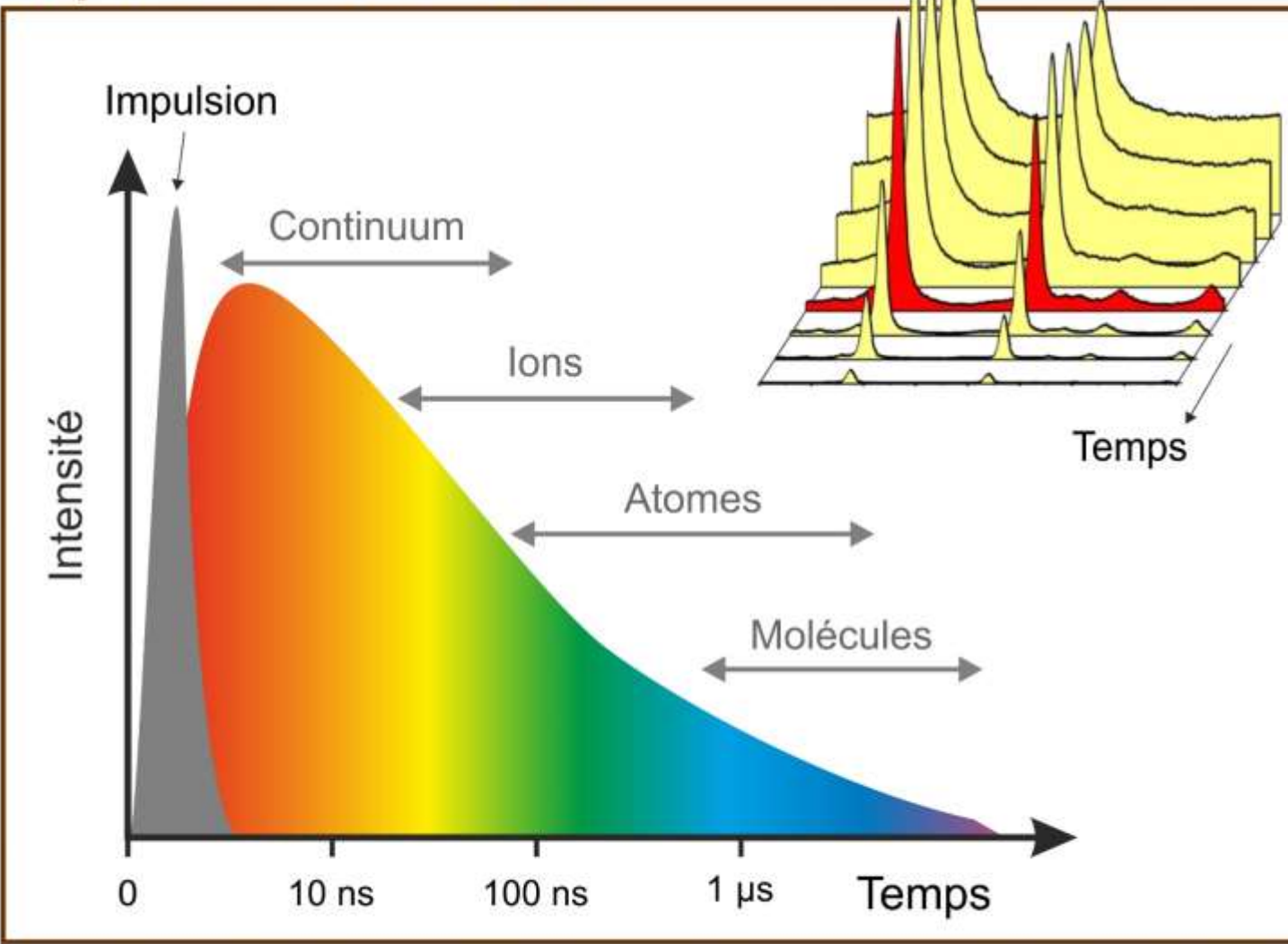
Principle



Plasma induit par laser

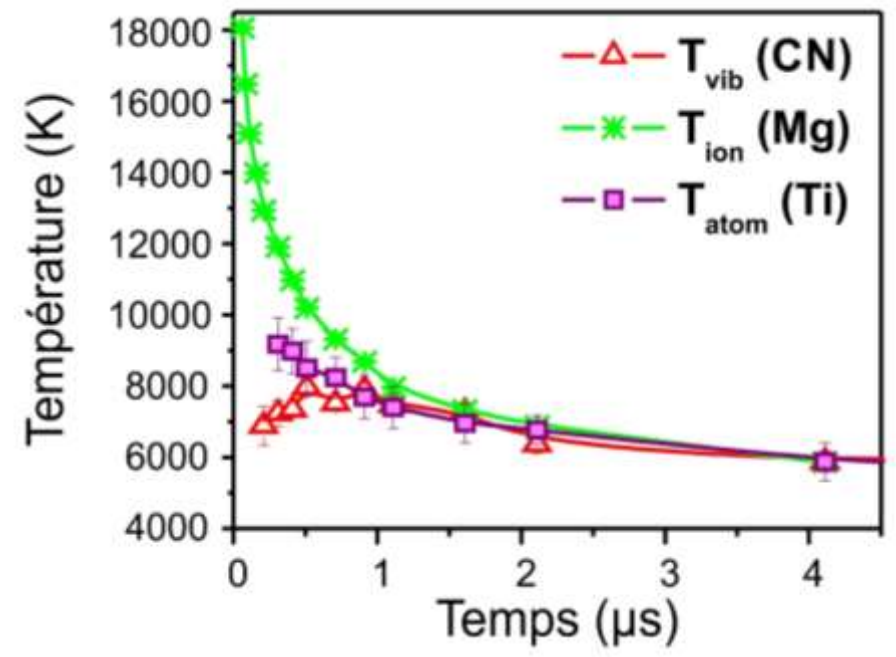
Une « apparente » simplicité...

Un phénomène transitoire



Intensité mesurée :

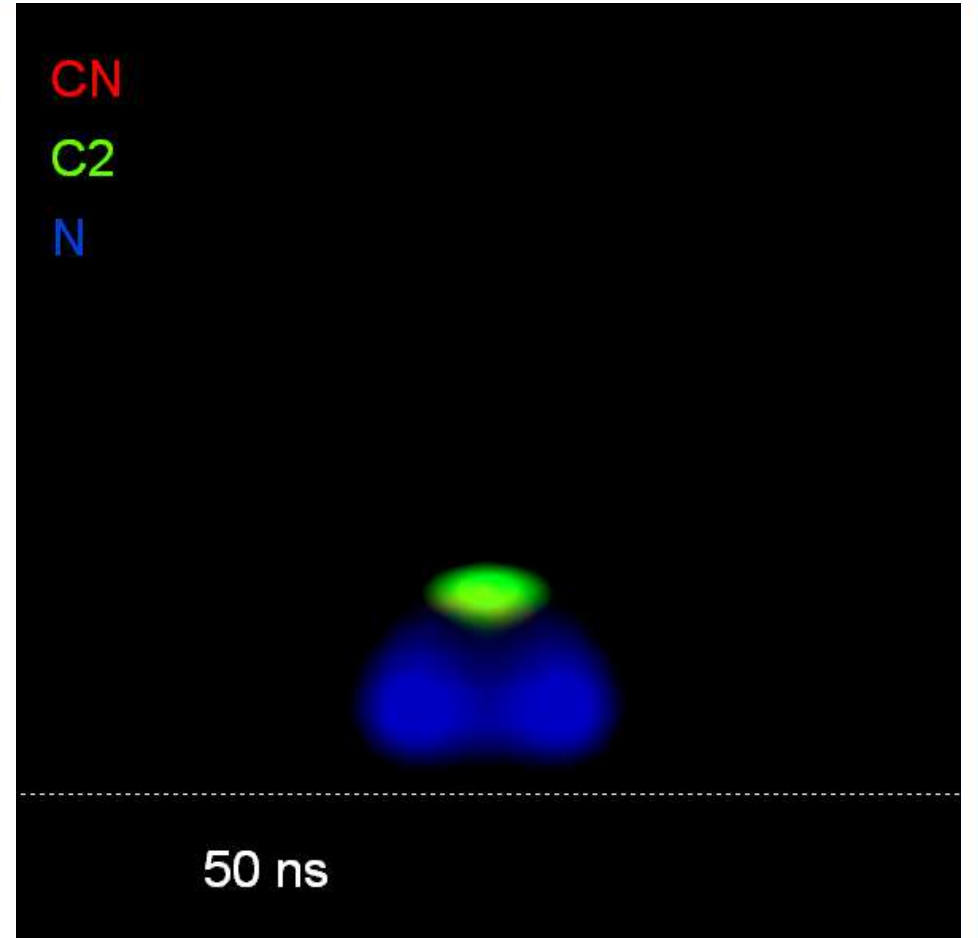
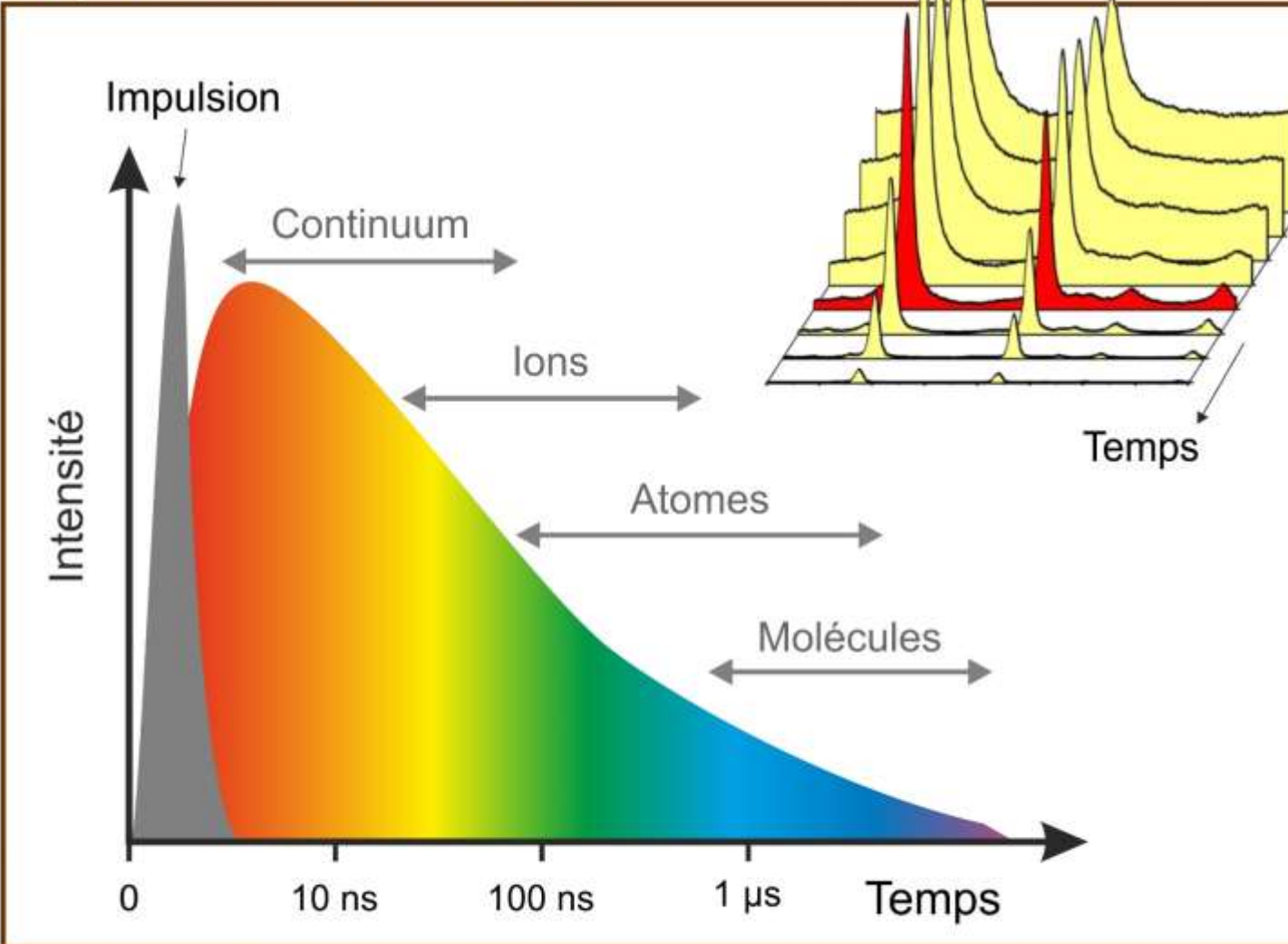
$$I_{\alpha}^z = f \frac{hc}{\lambda_{\alpha}^z} \frac{A_{\alpha}^z g_{\alpha}^z}{U^z(T)} N_{\alpha}^z \exp\left[-\frac{E_{\alpha}^z}{kT}\right]$$



Plasma induit par laser

Une « apparente » simplicité...

Un phénomène transitoire



V. Motto-Ros *et al.* SAB (2015) / S. Grégoire *et al.* SAB. (2015)

Club LIBS France

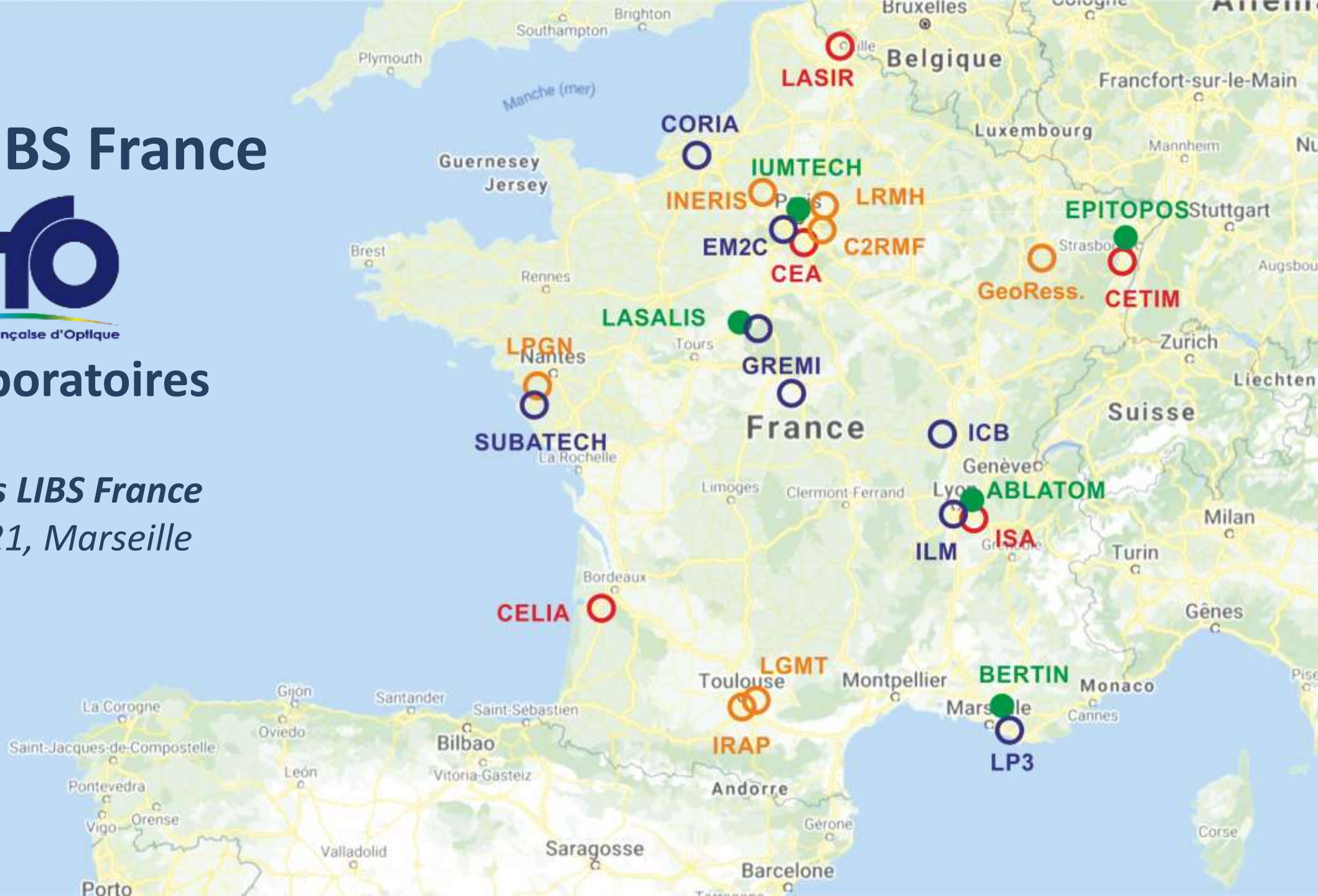


Société Française d'Optique

27 laboratoires

*Journées LIBS France
Juin 2021, Marseille*

- Physique
- Chimie
- Applications
- Compagnies



Analyse *in situ*

Champs d'applications « attractifs » de la LIBS

Quelques exemples

A study of underwater stand-off laser-induced breakdown spectroscopy for chemical analysis of objects in the deep ocean

F. J. Fortes, S. Guirado, A. Metzinger and J. J. Laserna

J. Anal. At. Spectrom. 30 (2015)

Laser ablation molecular isotopic spectrometry (LAMIS): current state of the art

A. Bolshakov, X. Mao, J. J. Gonzalez and R.E. Russo

J. Anal. At. Spectrom. 31 (2016)

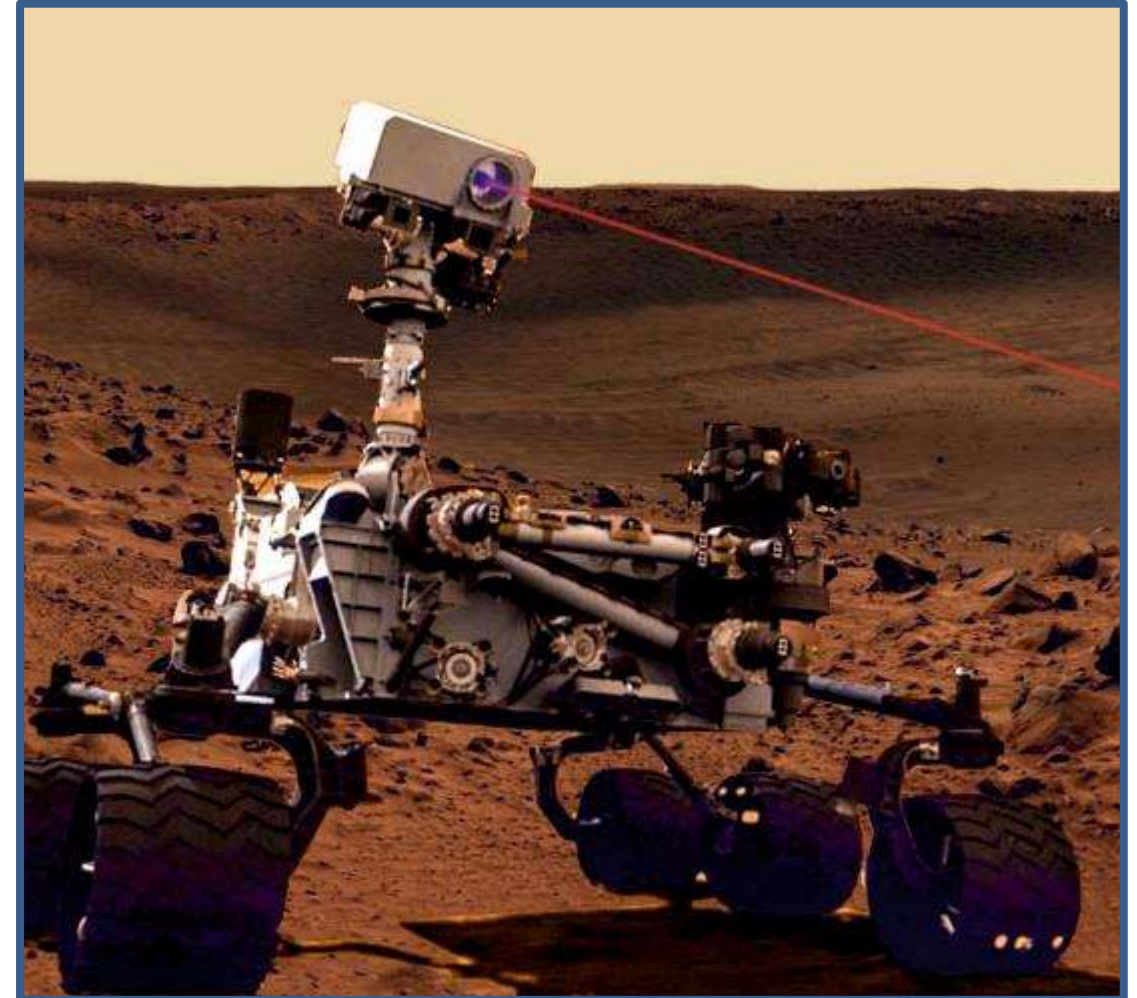
Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications.

R. Noll *et al.*

Spectrochim. Act. B 93 (2014)

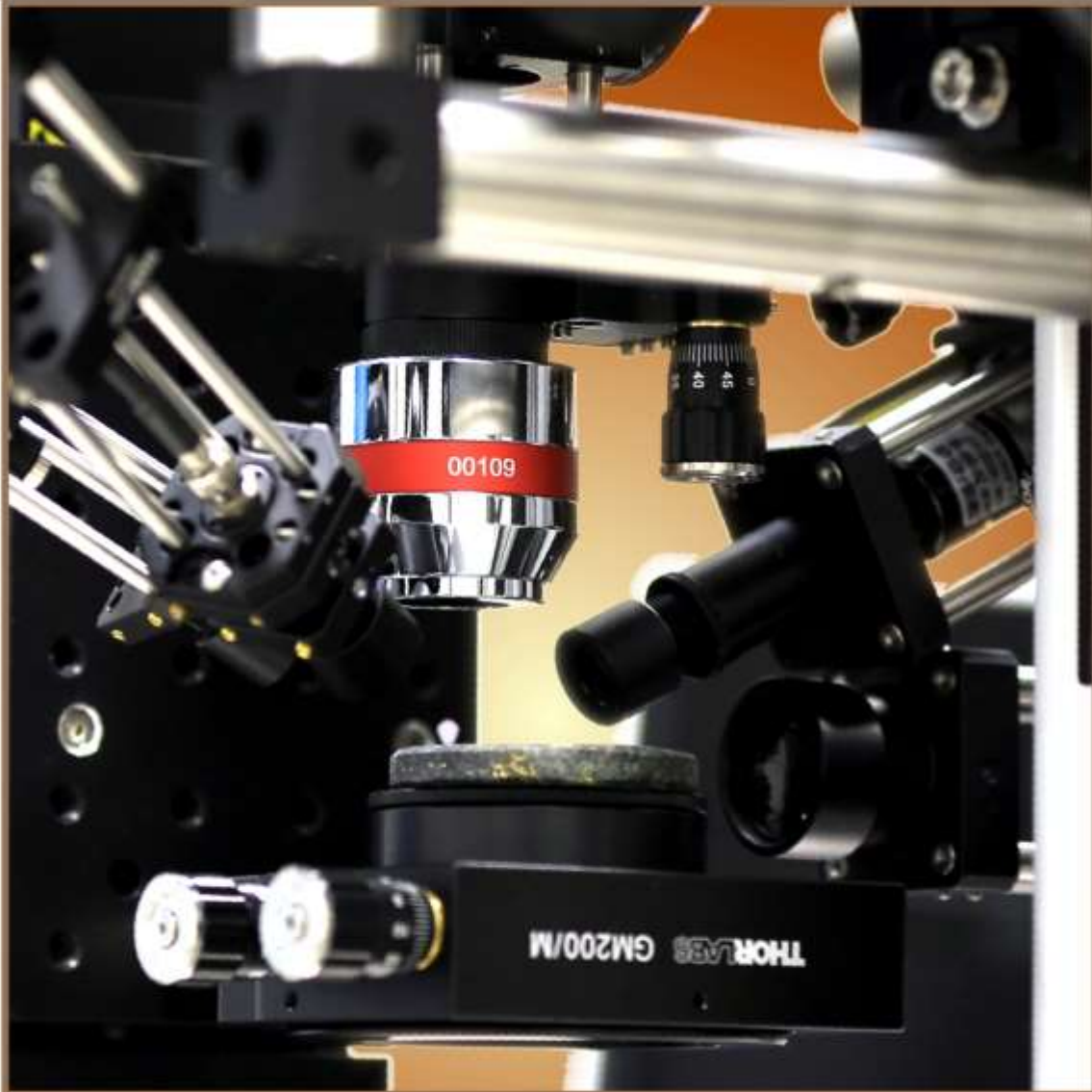
etc...

LIBS sur MARS



Plan

Imagerie élémentaire par LIBS



Chronologie

Principe

Passage en revue

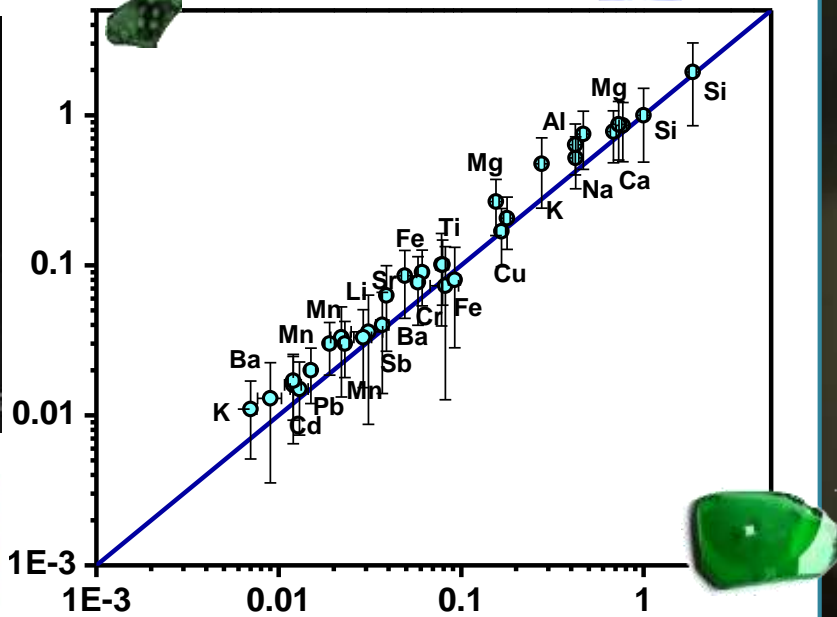
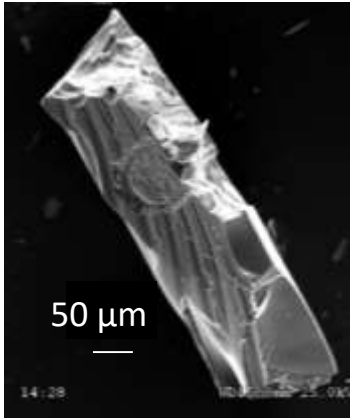
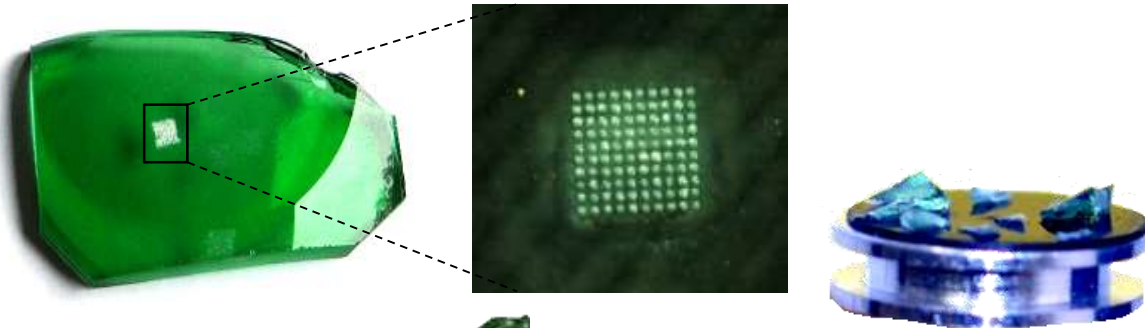
Quelques exemples

Perspectives

Equipe PUBLI (LASIM)

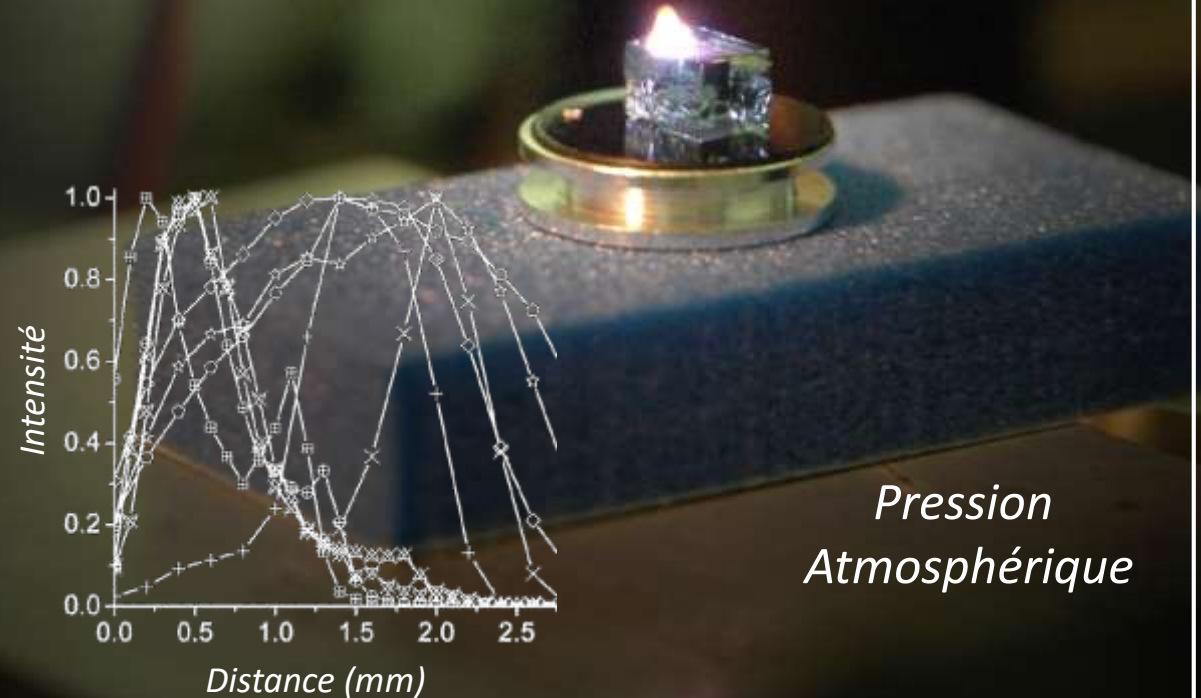
Il y a 12 ans

Applications



Diagnostic du Plasma

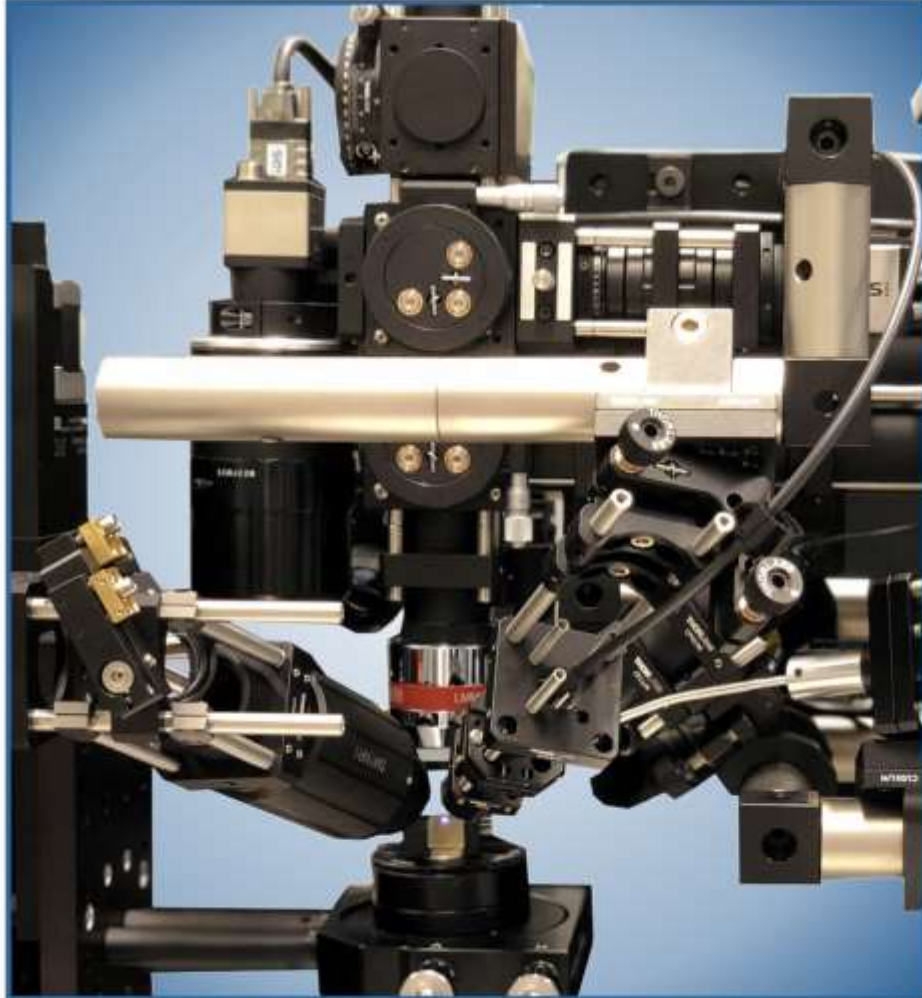
- Longueur d'onde
- Durée d'impulsion
- Energie
- Gaz ambiant
- Focalisation



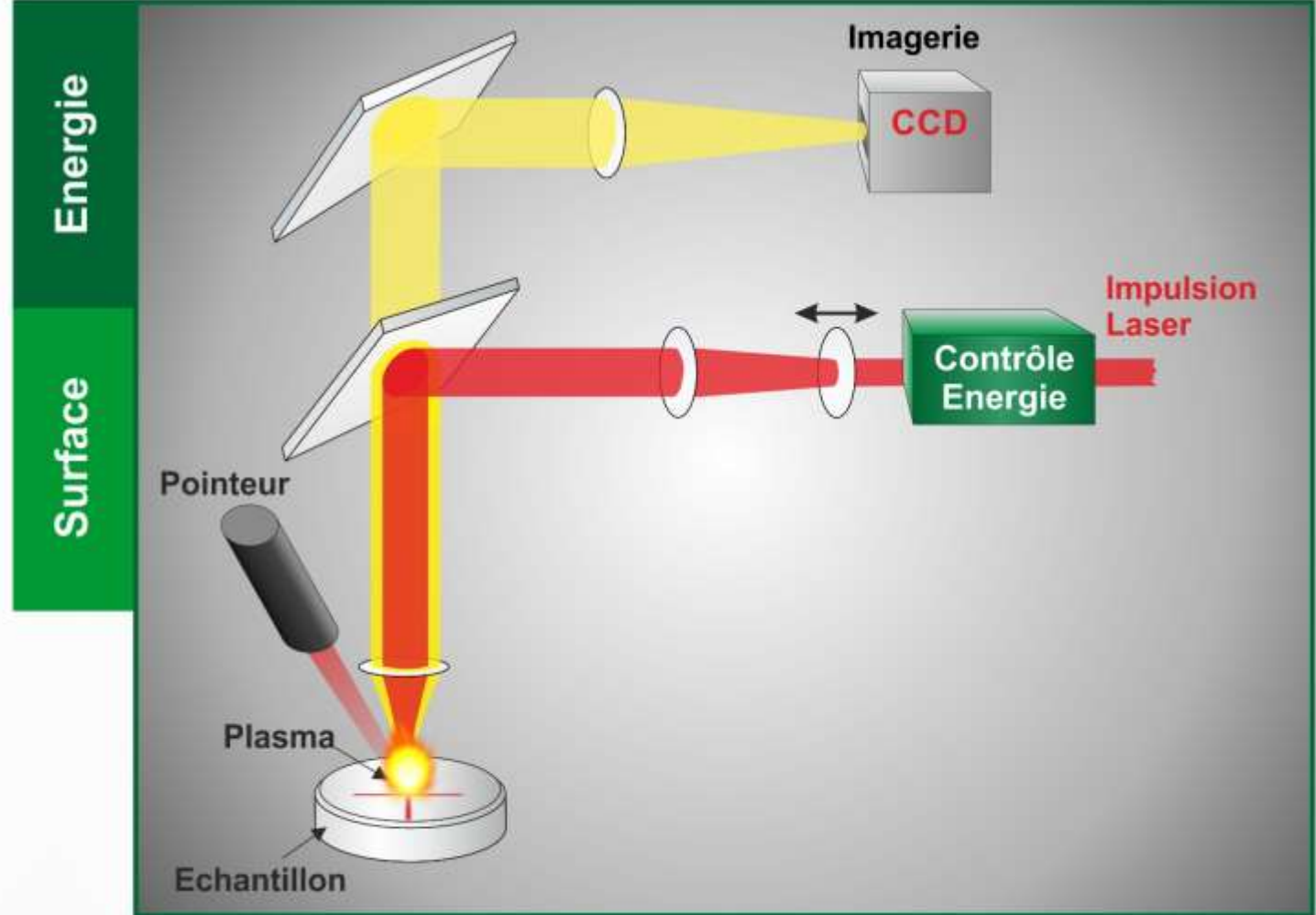
Développement instrumental

Répétabilité et reproductibilité de la mesure

Concept d'Unité LIBS



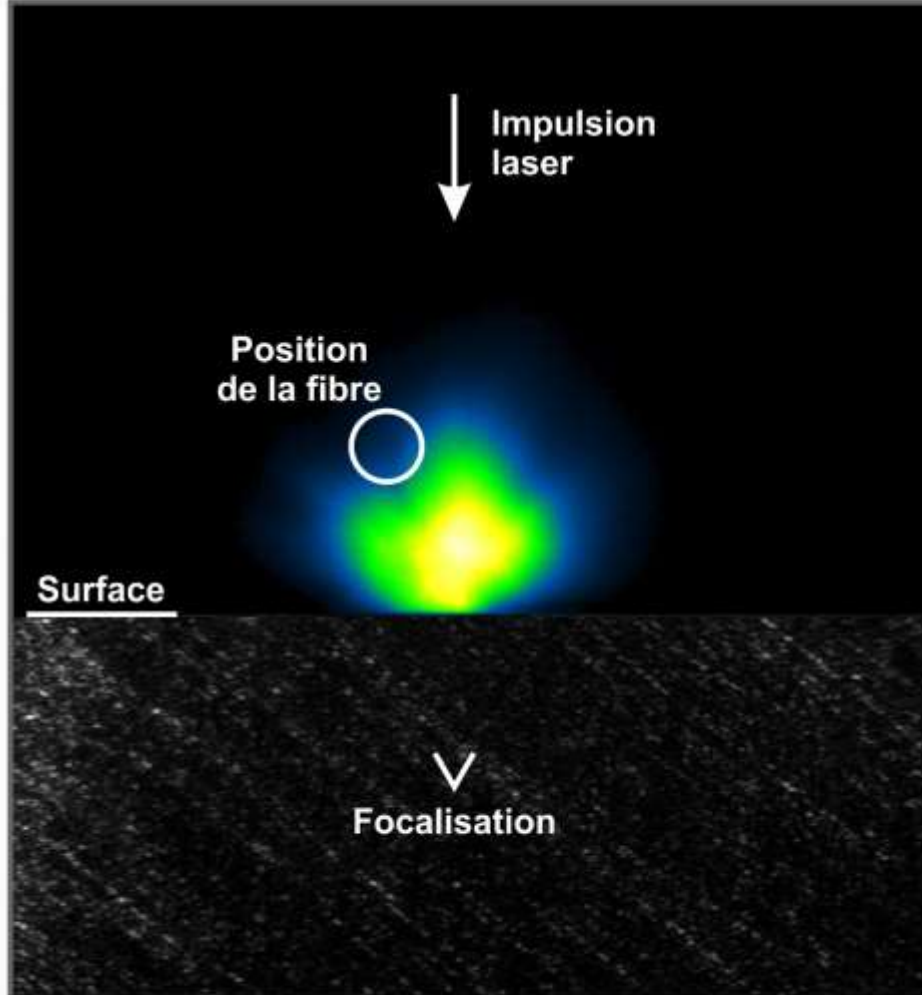
Contrôle de la mesure



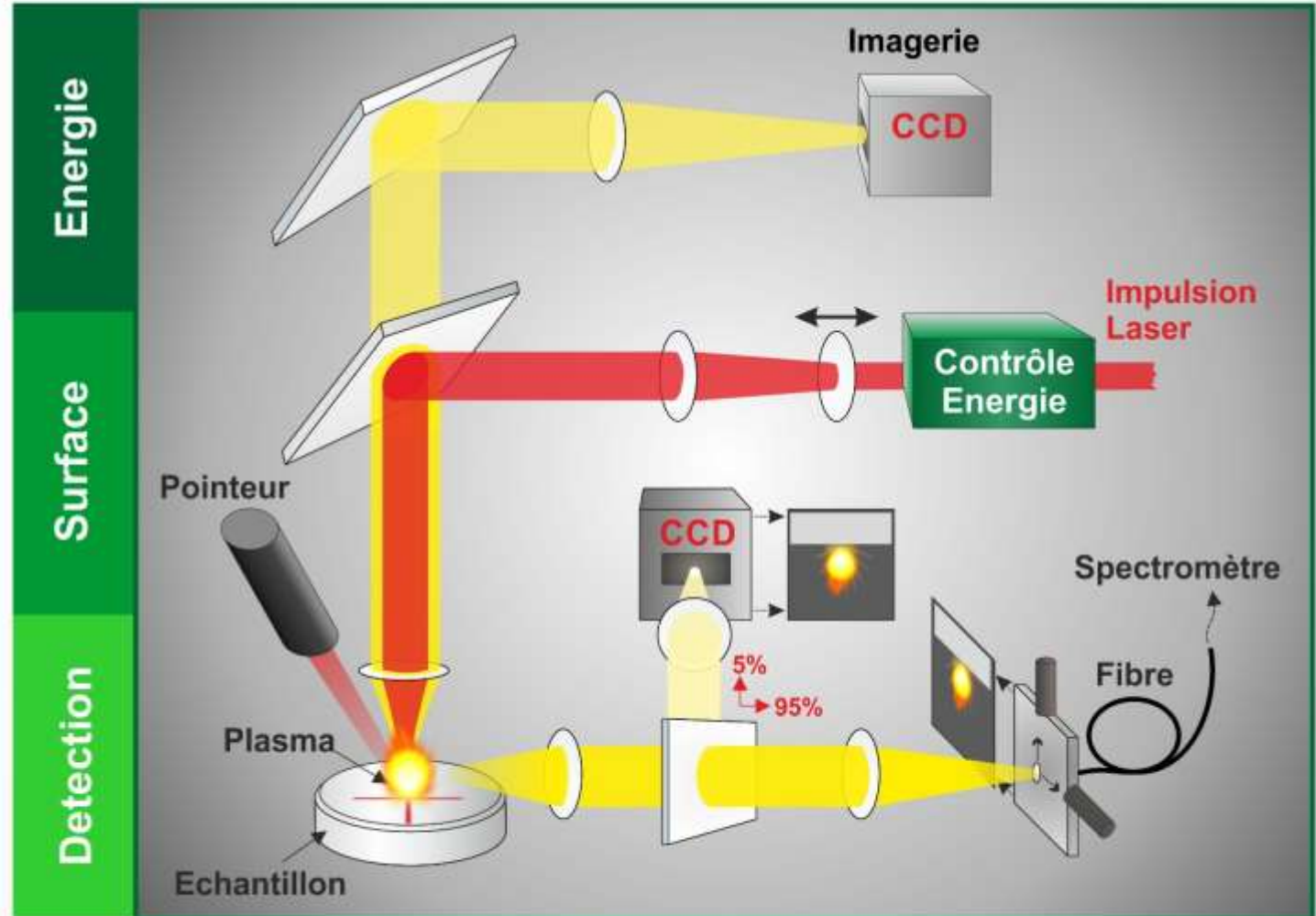
Développement instrumental

Répétabilité et reproductibilité de la mesure

Imagerie latérale



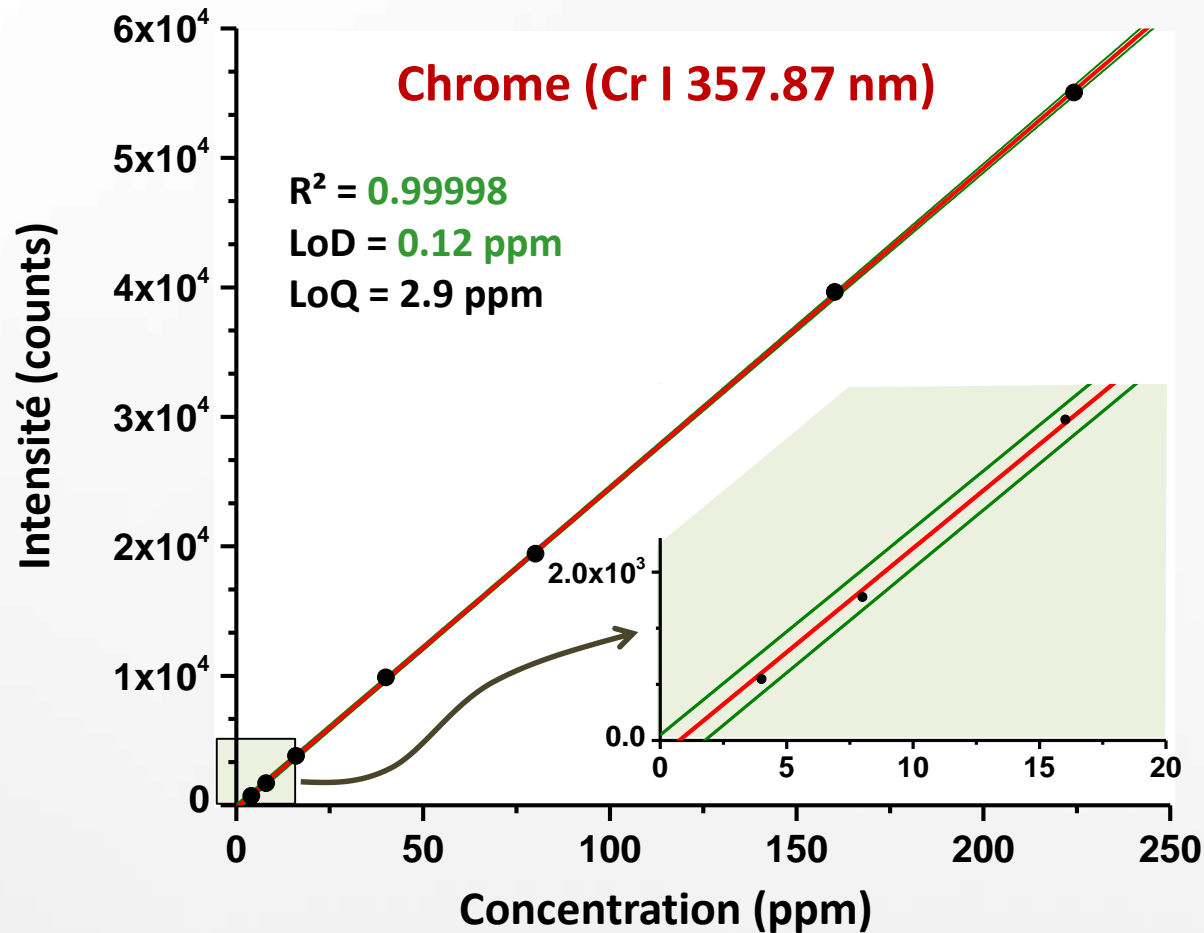
Contrôle de la mesure



Validation du concept de l'Unité LIBS

Validations instrumentales

Quantification



Motto-Ros et al., SAB (2014)

Negre et al., JAAS (2015)

Motto-Ros et al., SAB (2018)

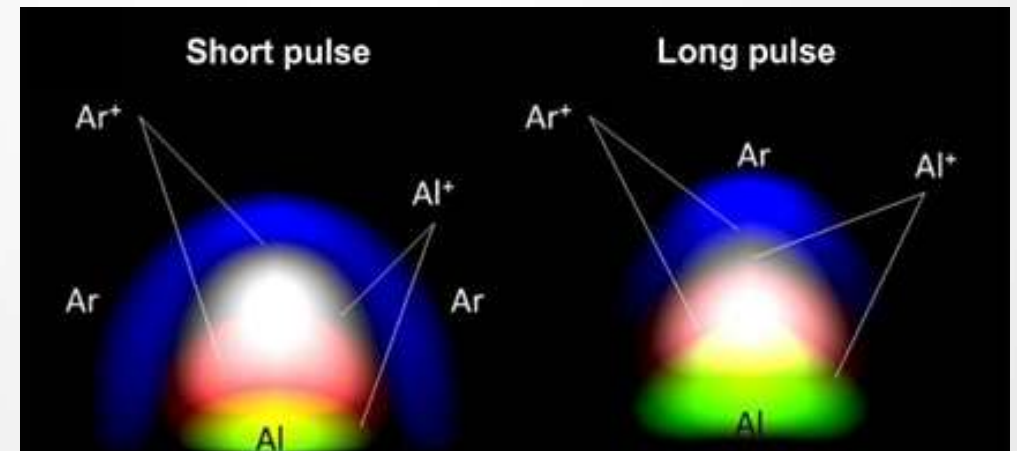
Diagnostic du plasma

Q.L. Ma et al., "Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: interplay with the ambient gas", SAB 65 (2010).

Q. L. Ma et al., "Ultraviolet versus infrared: Effects of ablation laser wavelength on the expansion of laser-induced plasma into one-atmosphere argon gas", J. App. Phys. 111 (2012).

W. Q. Lei et al., "Effect of ablation photon energy on the distribution of molecular species in laser-induced plasma from polymer in air", SAB 73 (2012).

X. S. Bai et al., "Convolutated effect of laser fluence and pulse duration on the property of a nanosecond laser-induced plasma into an argon ambient gas at the atmospheric pressure", J. App. Phys. (2013).

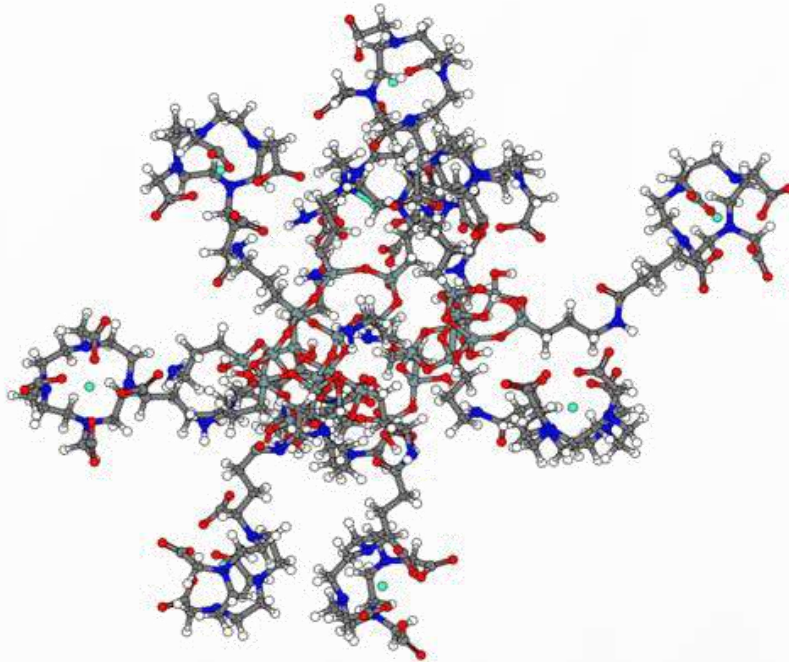


Imagerie élémentaire à l'ILM

À l'origine du projet

Toxicologie des AGuiX? (équipe Fennec)
Élimination rénale?

AGuIX Si/Gd-Based NPs < 5 nm



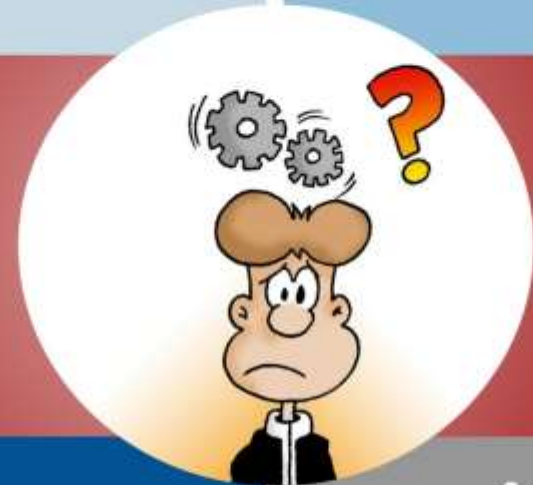
Lux, F. *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 50, (2011).

Vous avez dit défi?

Sensibilité
(mono-tir)

Vitesse
(pixels/s)

**Tissu
Biologique**



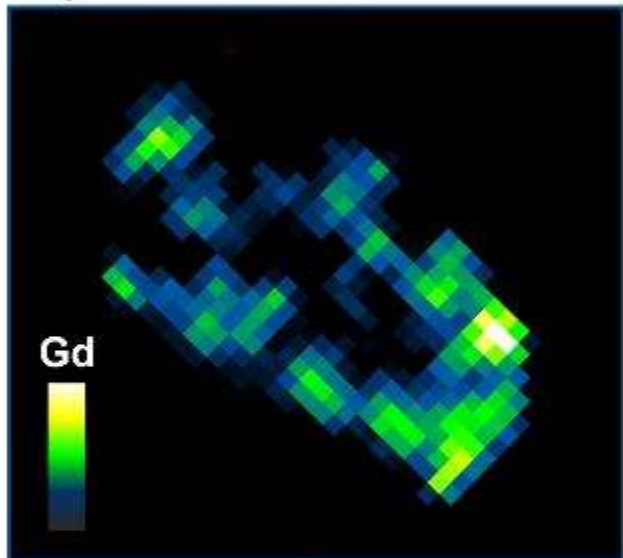
**Résolution
spatiale**

**Analyse
des
données**

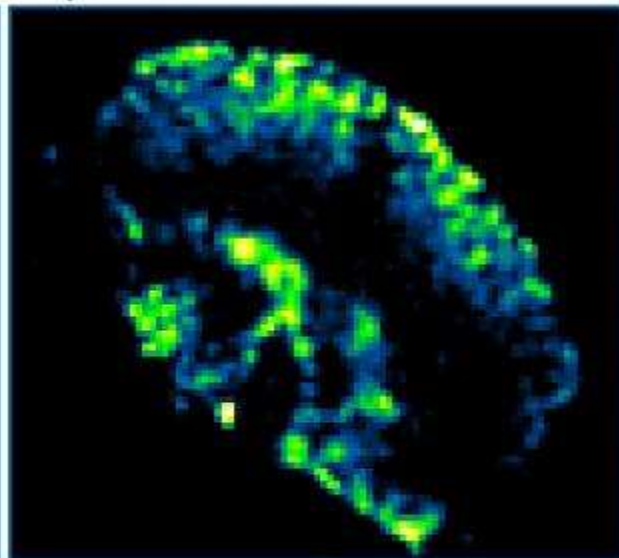
Brève chronologie

Imagerie LIBS à l'ILM (2012-2014)

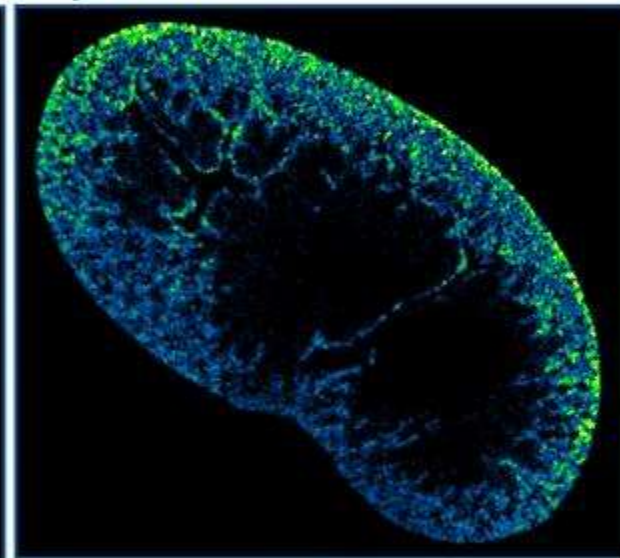
30 x 30 pixels
Resolution: 400 μm
Acquisition rate: 0.5 Hz



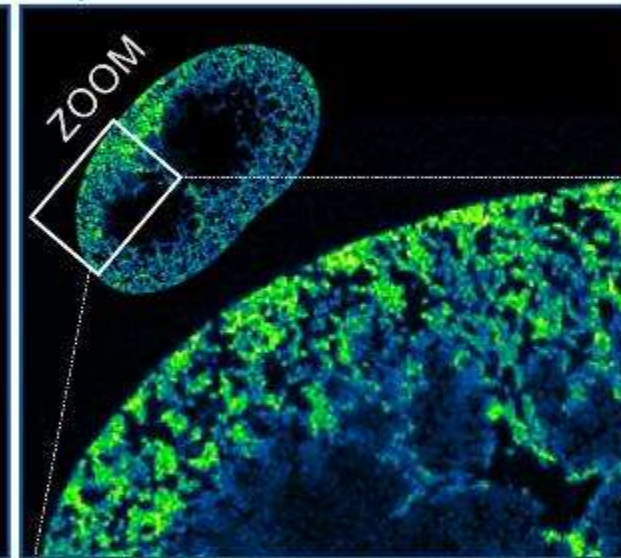
30 x 30 pixels
Resolution: 100 μm
Acquisition rate: 2 Hz



200 x 300 pixels
Resolution: 25 μm
Acquisition rate: 10 Hz



400 x 600 pixels
Resolution: 10 μm
Acquisition rate: 10 Hz



Jan

2012

Jul

Jan

2013

Jul

Jan

2014

Motto-Ros et al., SAB (2013)

Motto-Ros et al., APL (2013)

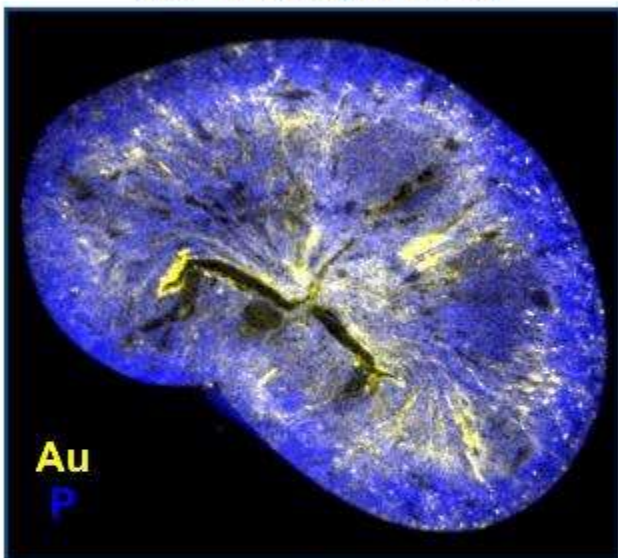
L. Sancey *et al.*, Sci. Rep. 4 (2014)

L. Sancey, *et al.*, J. Vis. Exp. (2014)

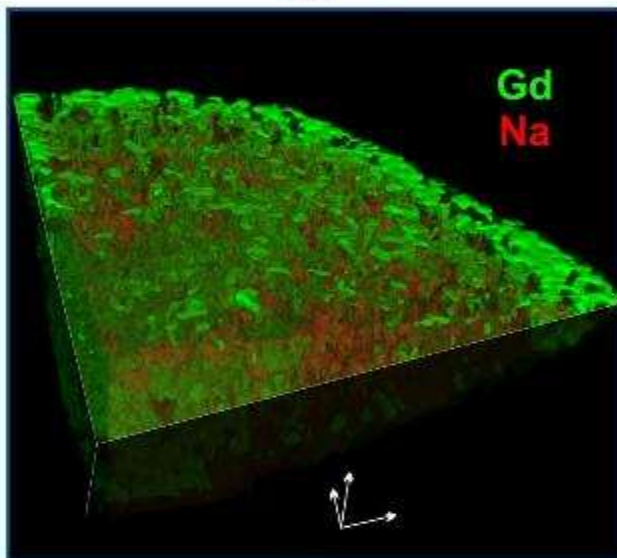
Brève chronologie

Imagerie LIBS à l'ILM (2014-2016)

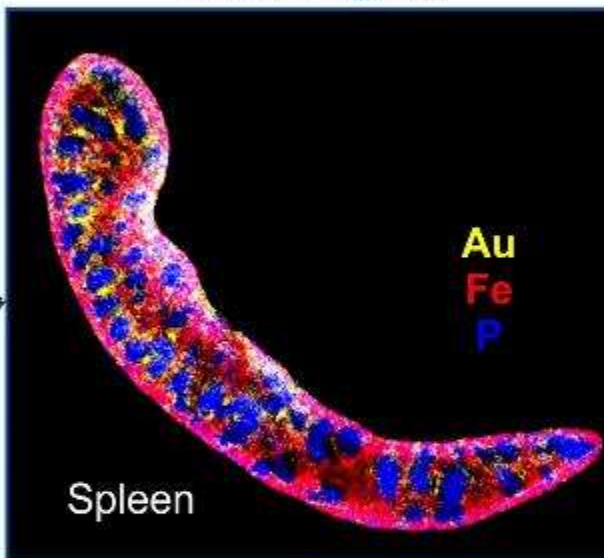
100 Hz Acquisition



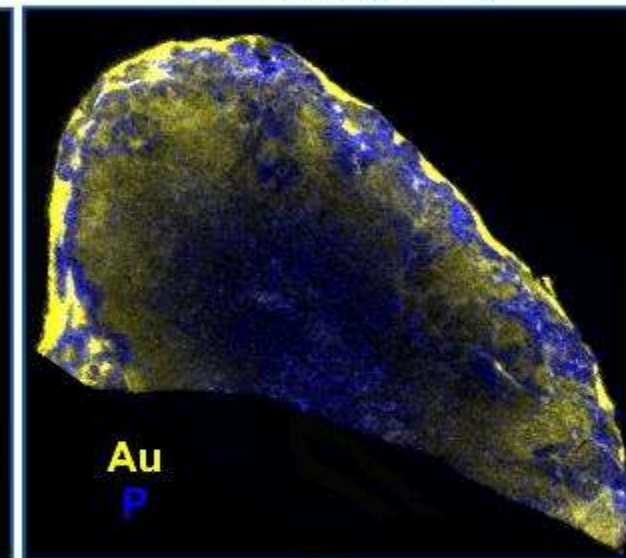
3D



Other organs



Tumor targeting



- A. Detappe *et al.* J. Cont. Rel. (2016)
- Y. Gimmenez *et al.* Sci. Rep. (2016)
- S. Kunjachan *et al.*, Nano letters **15** (2015)
- L. Sancey *et al.*, ACS Nano **9** (2015)
- A. Moussaron *et al.*, Small **9** (2015)

Brève chronologie

Imagerie LIBS à l'ILM (2016-2020)

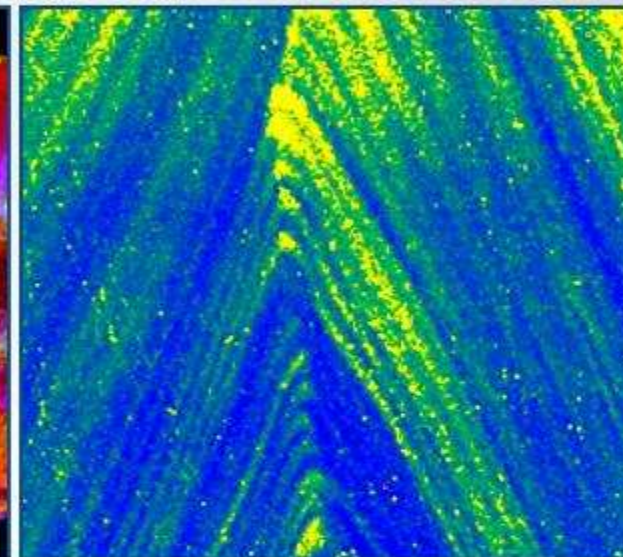
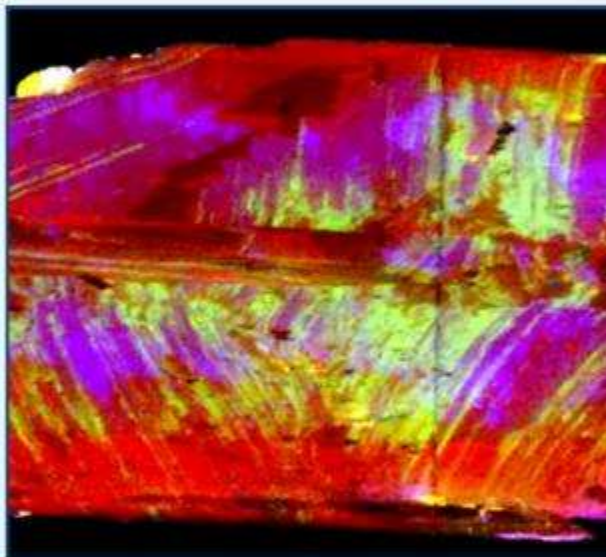
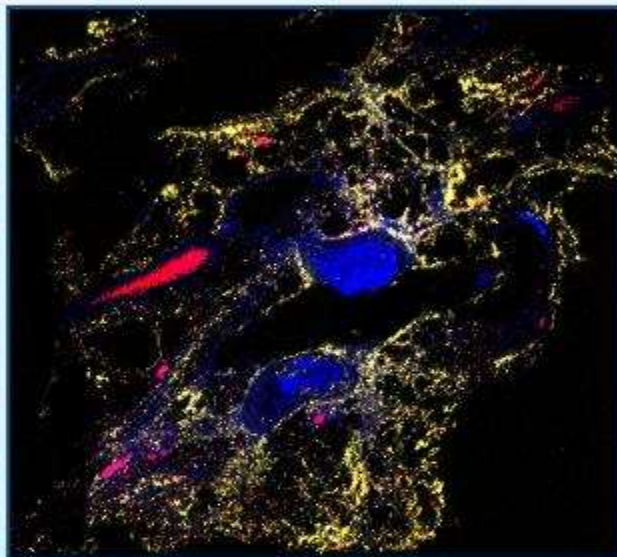
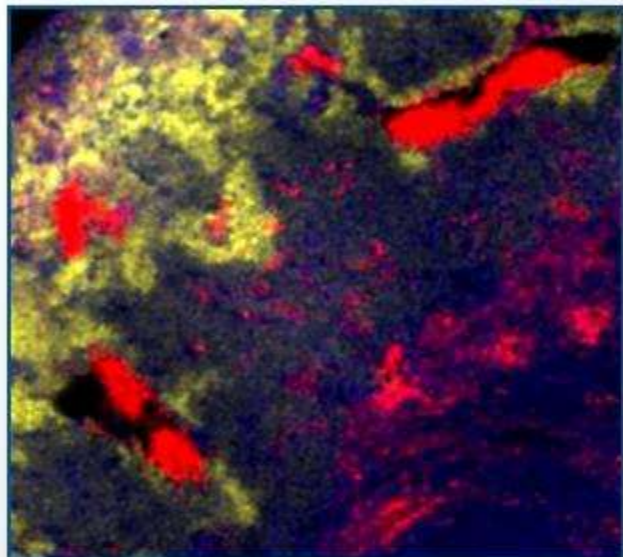


Biologie

Médecine

Géologie

Industrie



- F. Trichard *et al.* JAAS (2017)
- J. Caceres *et al.* Sci. Rep. (2017)
- F. Trichard *et al.* Spectrochim. Act. B (2017)
- S. Moncayo *et al.* Spectrochim. Act. B (2017)
- L. Bassel *et al.*, Environ. Sci. Pollut. Res. (2016)
- G. Alombert-Goget *et al.*, Optical Materials (2016)

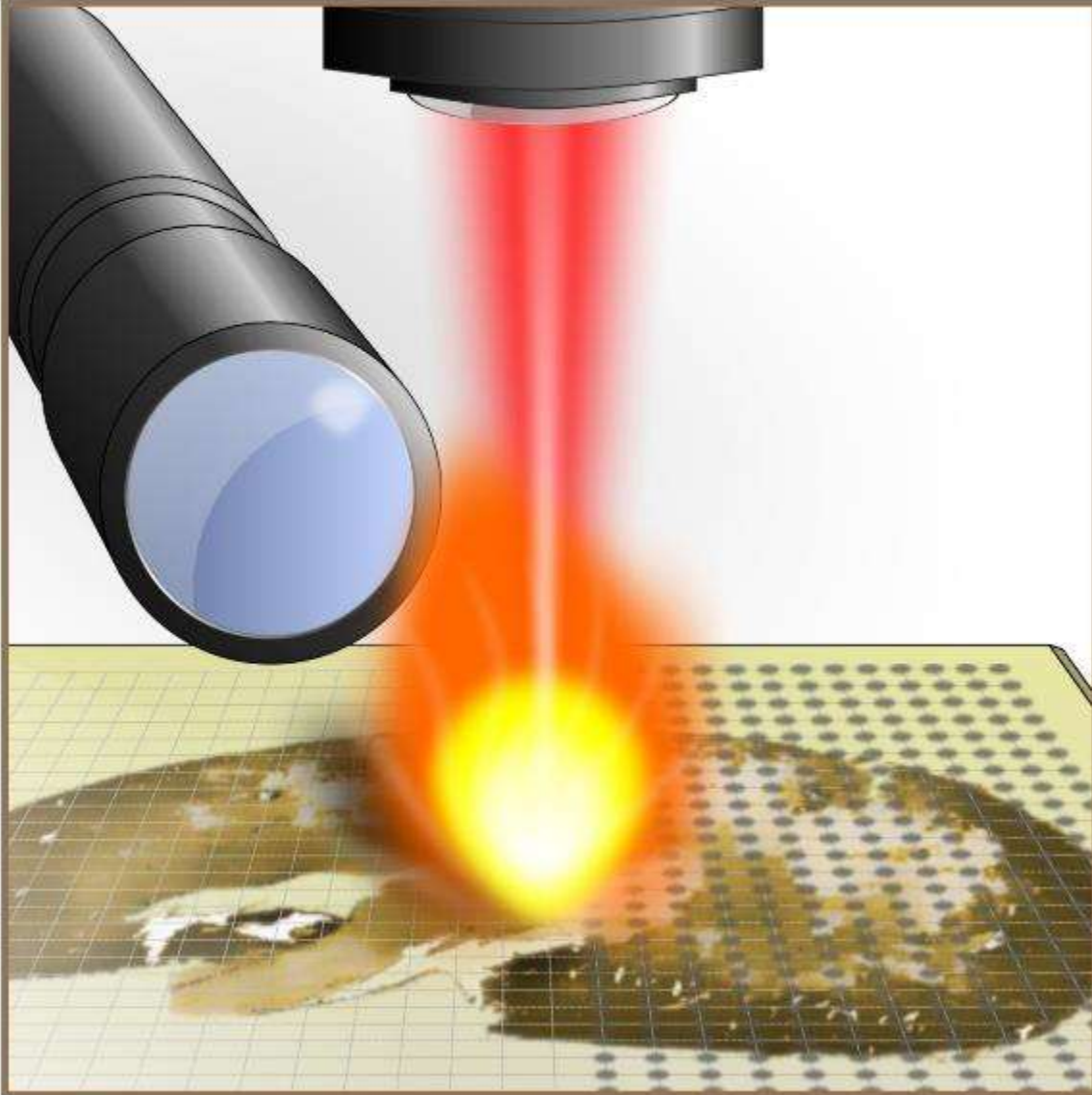
**Détection et Validation
d'applications**



ABLATOM
Spin-off de l'Université de Lyon
www.ablatom.com

Plan

Imagerie élémentaire par LIBS



Chronologie

Principe

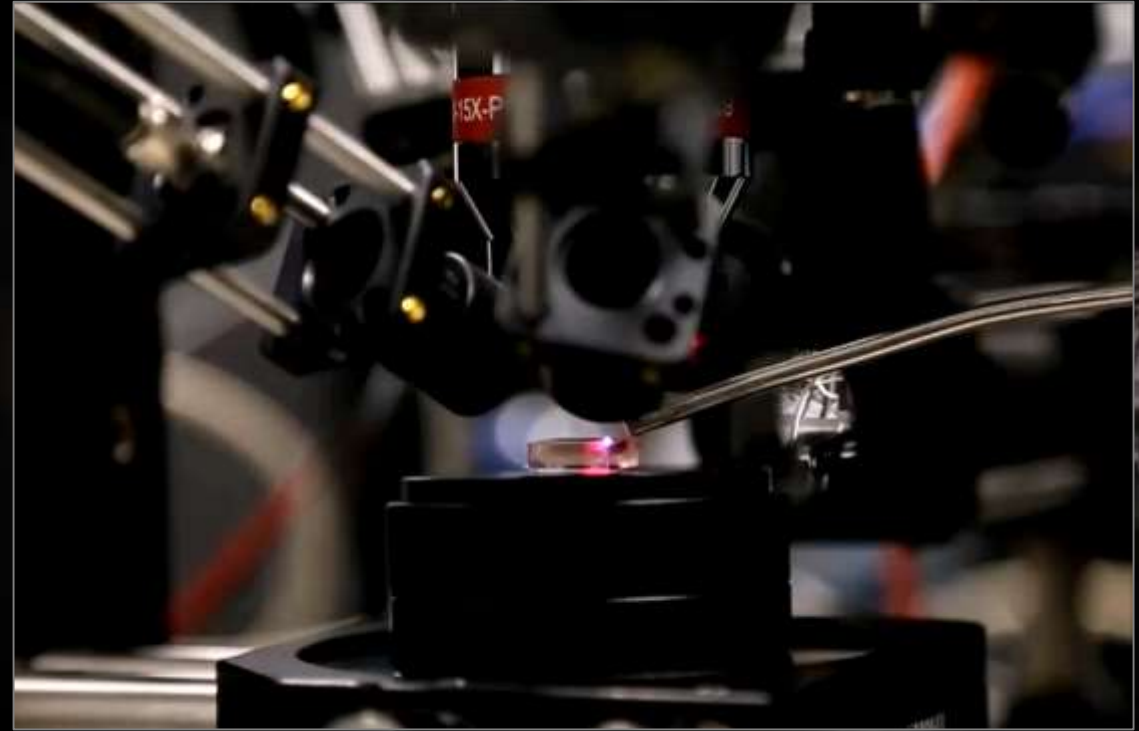
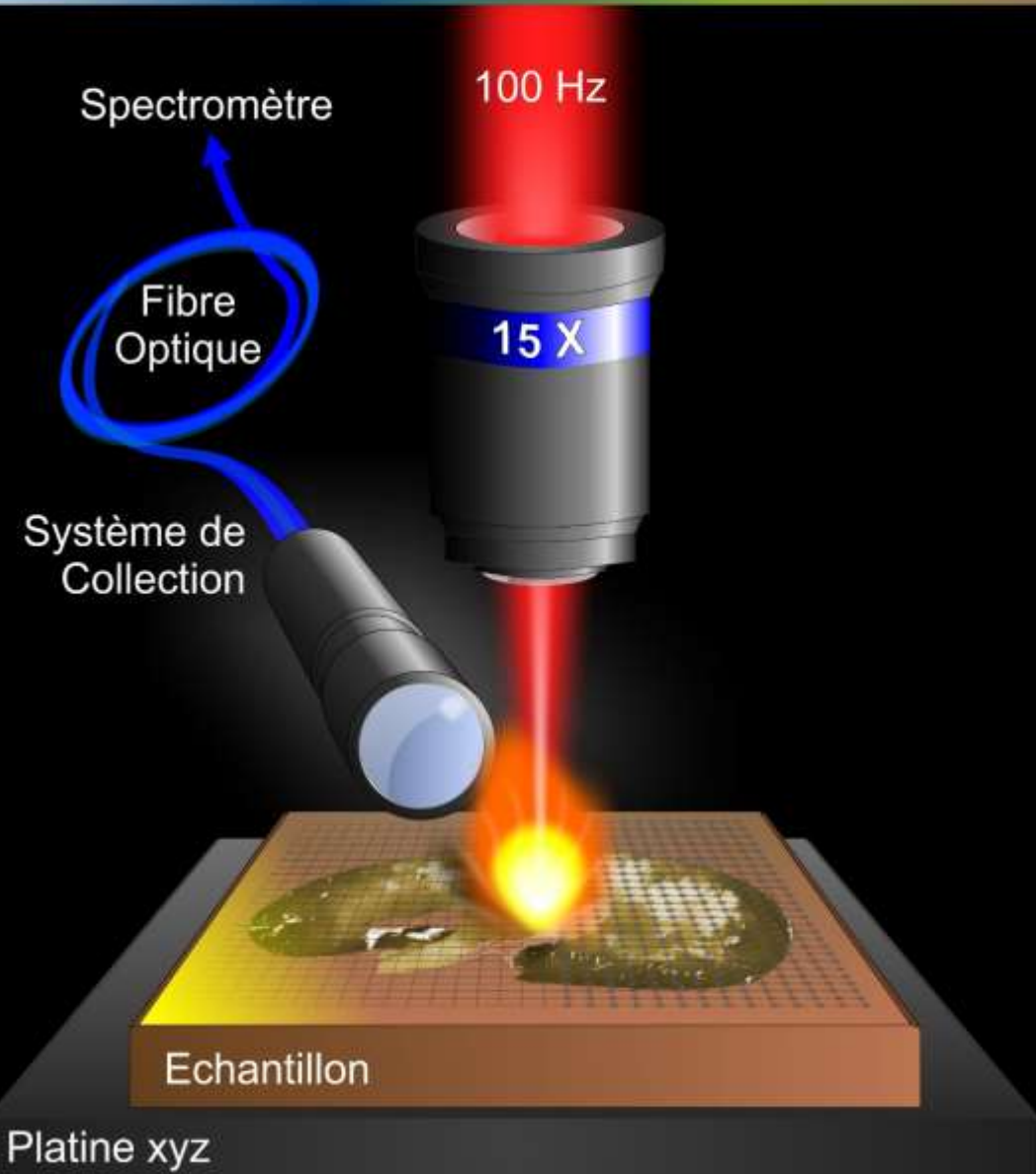
Passage en revue

Quelques exemples

Perspectives

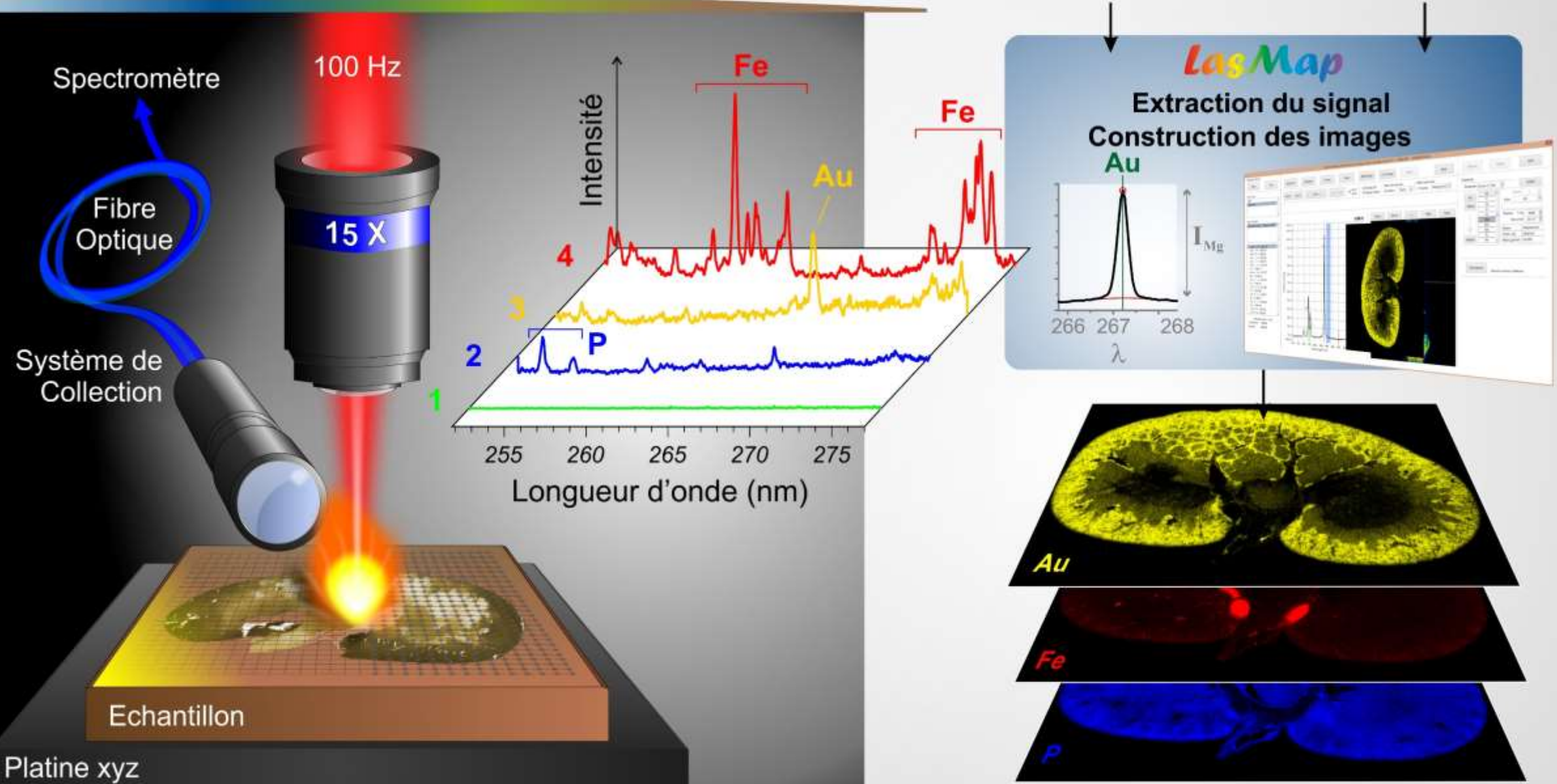
Imagerie LIBS

Le principe



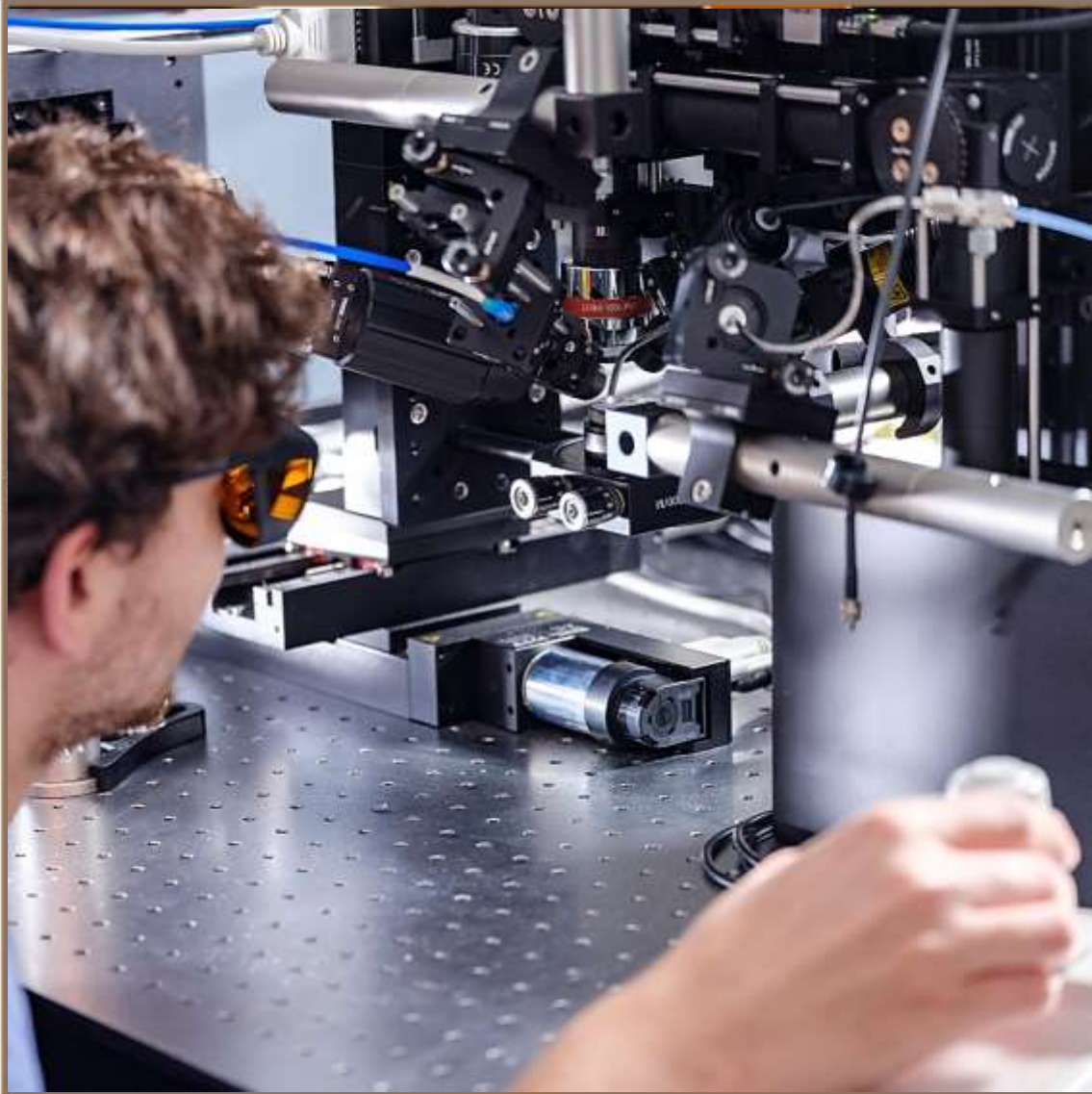
Imagerie LIBS

Le principe



Plan

Imagerie élémentaire par LIBS



Chronologie

Principe

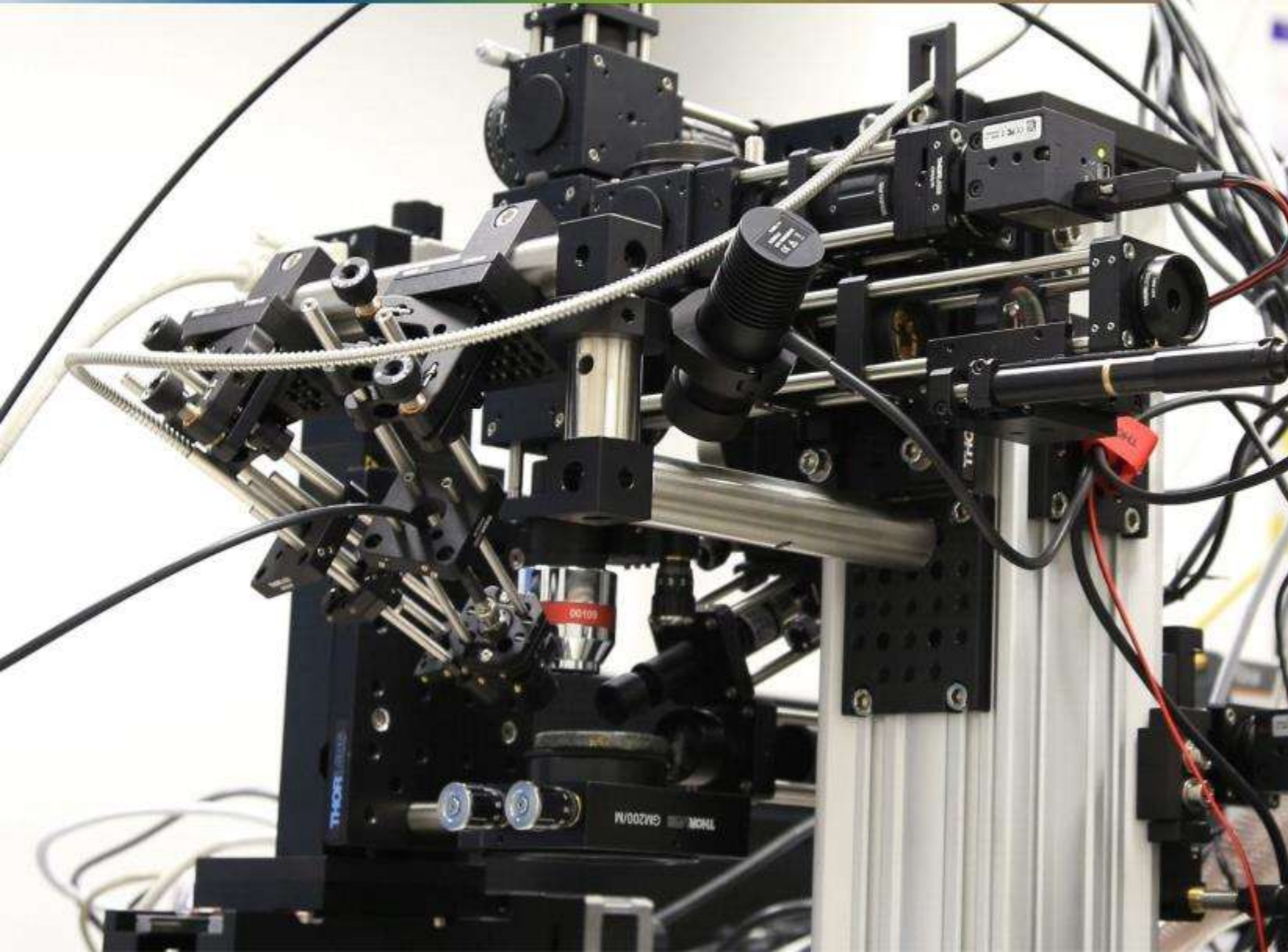
Passage en revue

Quelques exemples

Perspectives

Instrumentation

Microscope “maison”



Properties

- ▶ Resolution $\sim 5 \mu\text{m}$
- ▶ Step Size 5 – 100 μm
- ▶ Operating speed 100 Hz
- ▶ Spectral detection

2x Czerny-Turner & ICCD

Multi-techniques

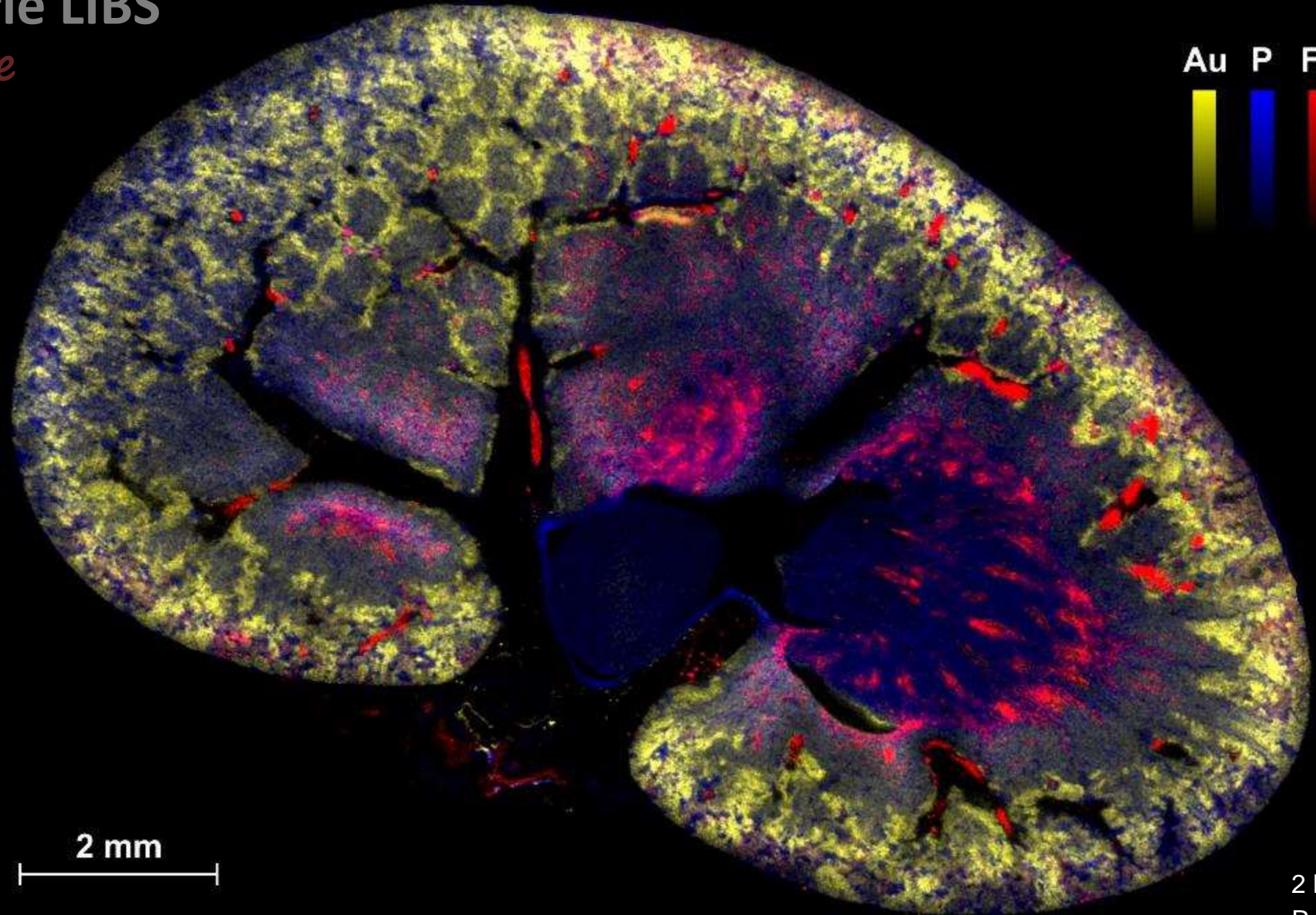
- ▶ Raman Spectroscopy
- ▶ Fluorescence
- ▶ Optical Imaging

Controls

- ▶ Laser Energy
- ▶ Laser Focus
- ▶ Light collection

Imagerie LIBS

Exemple



Au P Fe



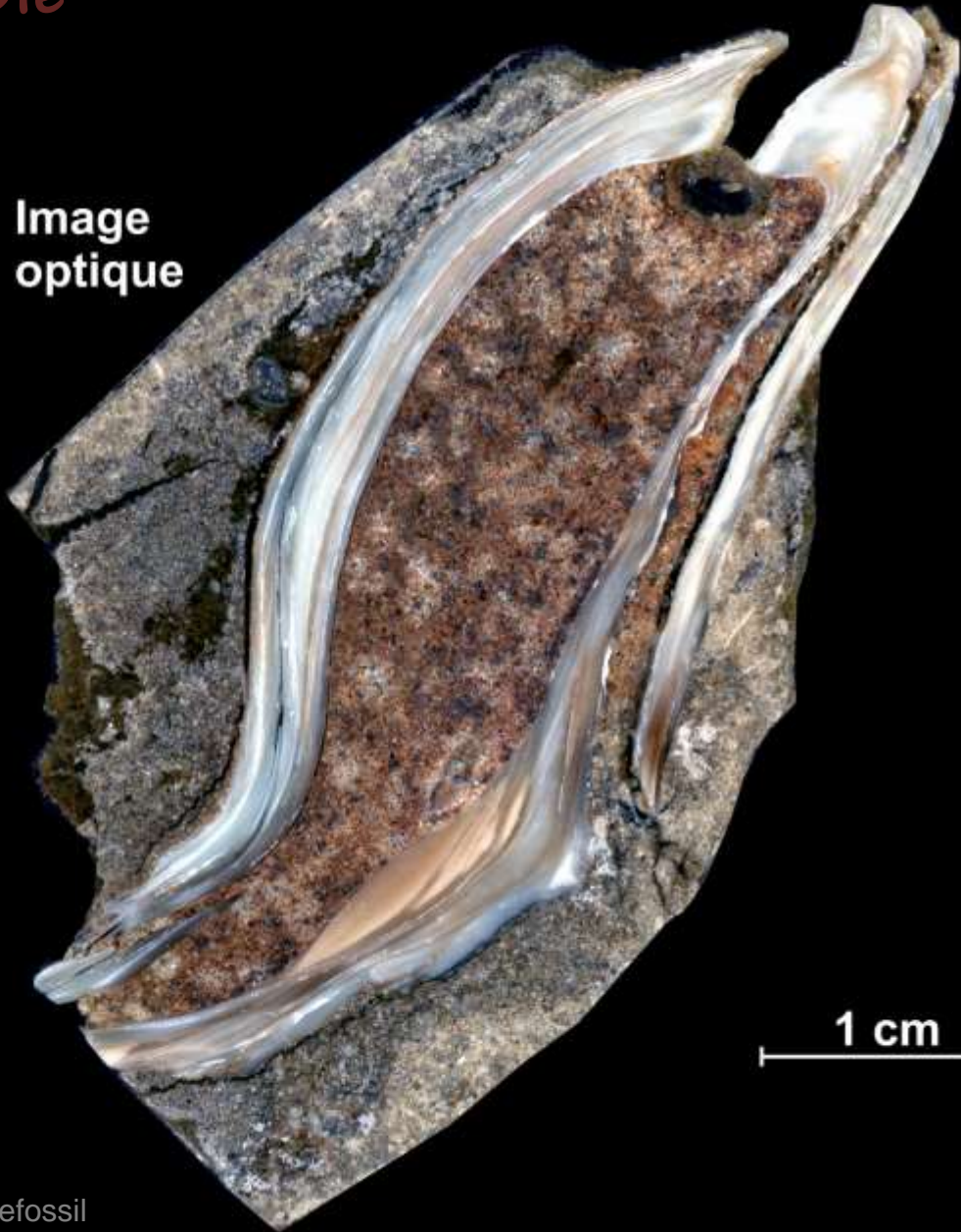
2 mm

2 Megapixels
Resolution 10 μm

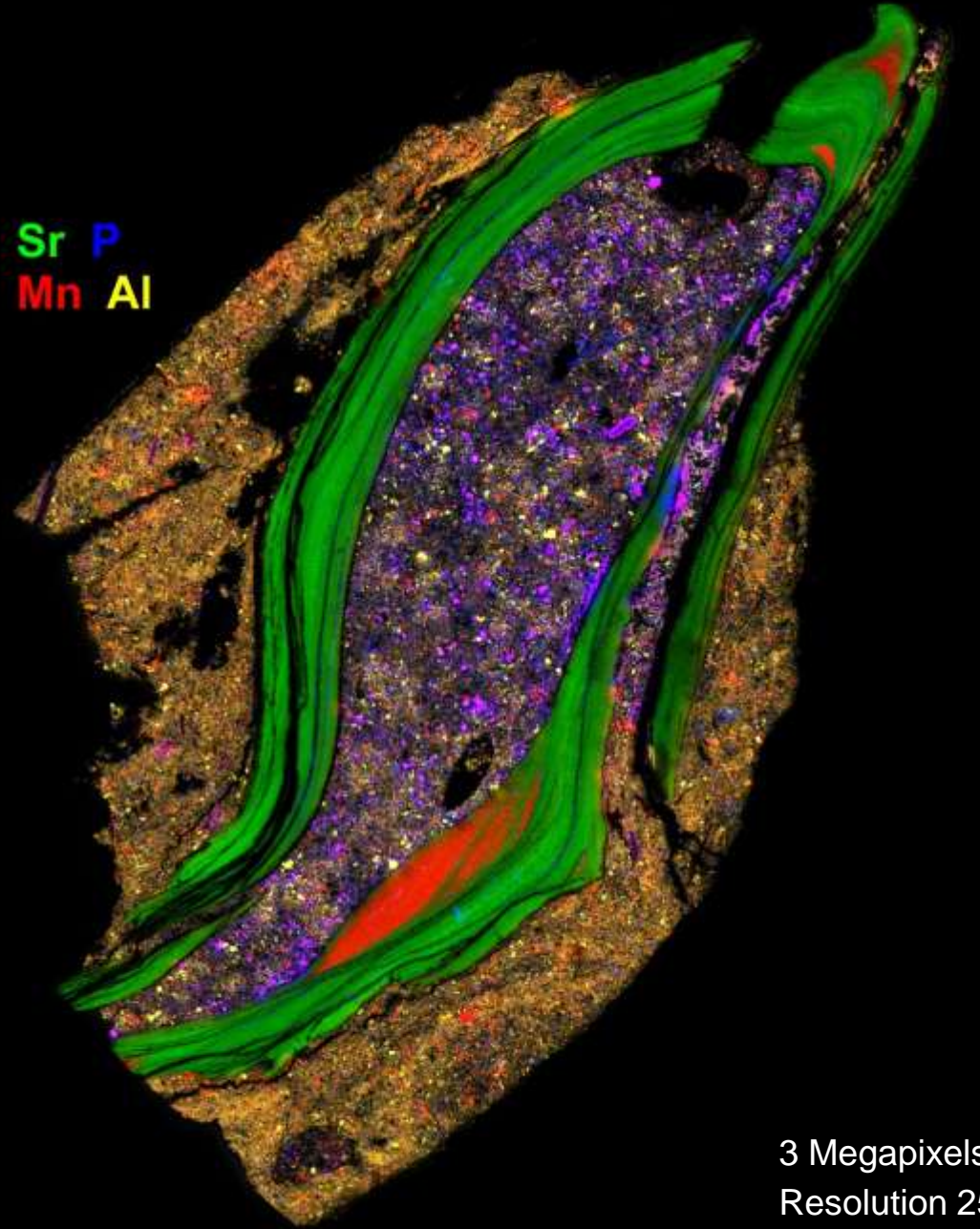
Imagerie LIBS

Exemple

Image
optique



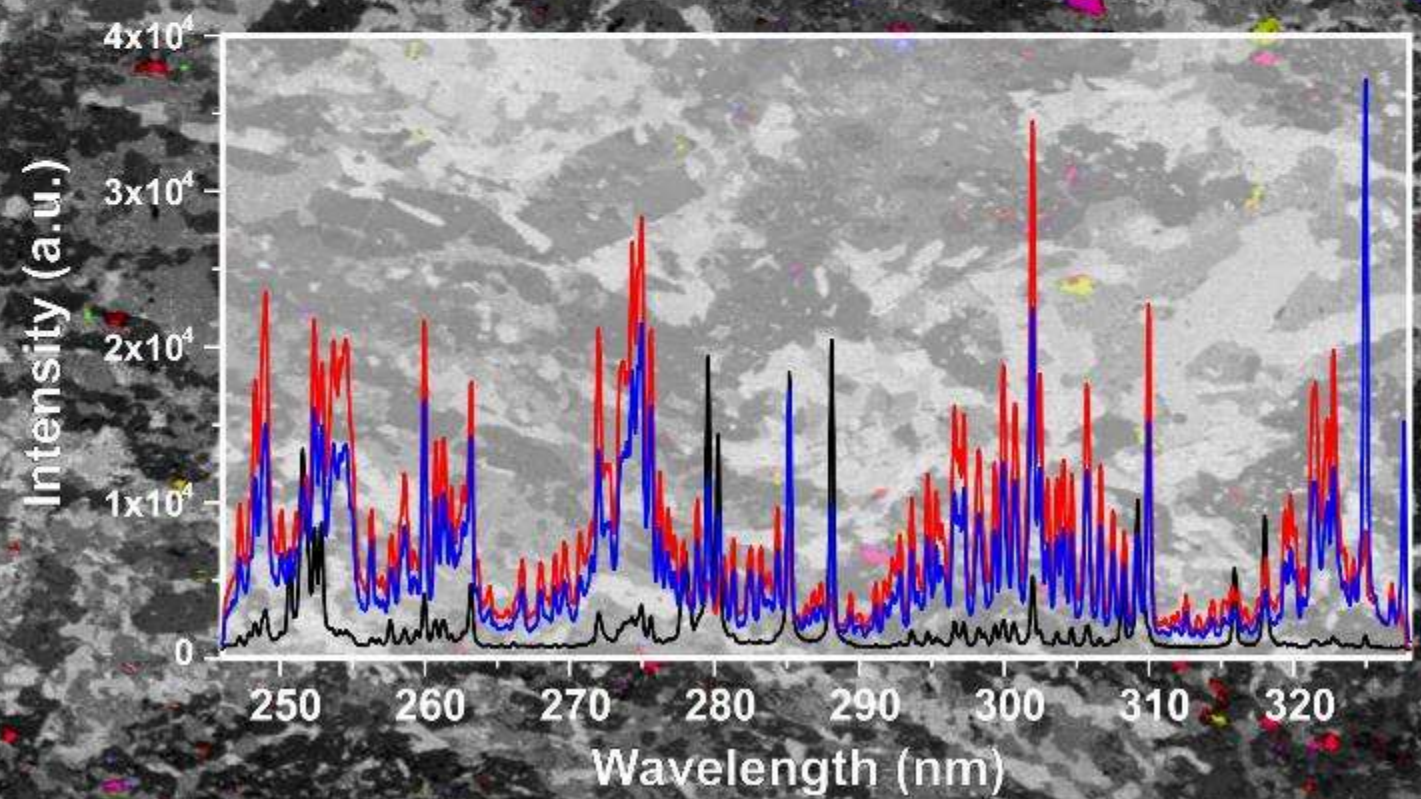
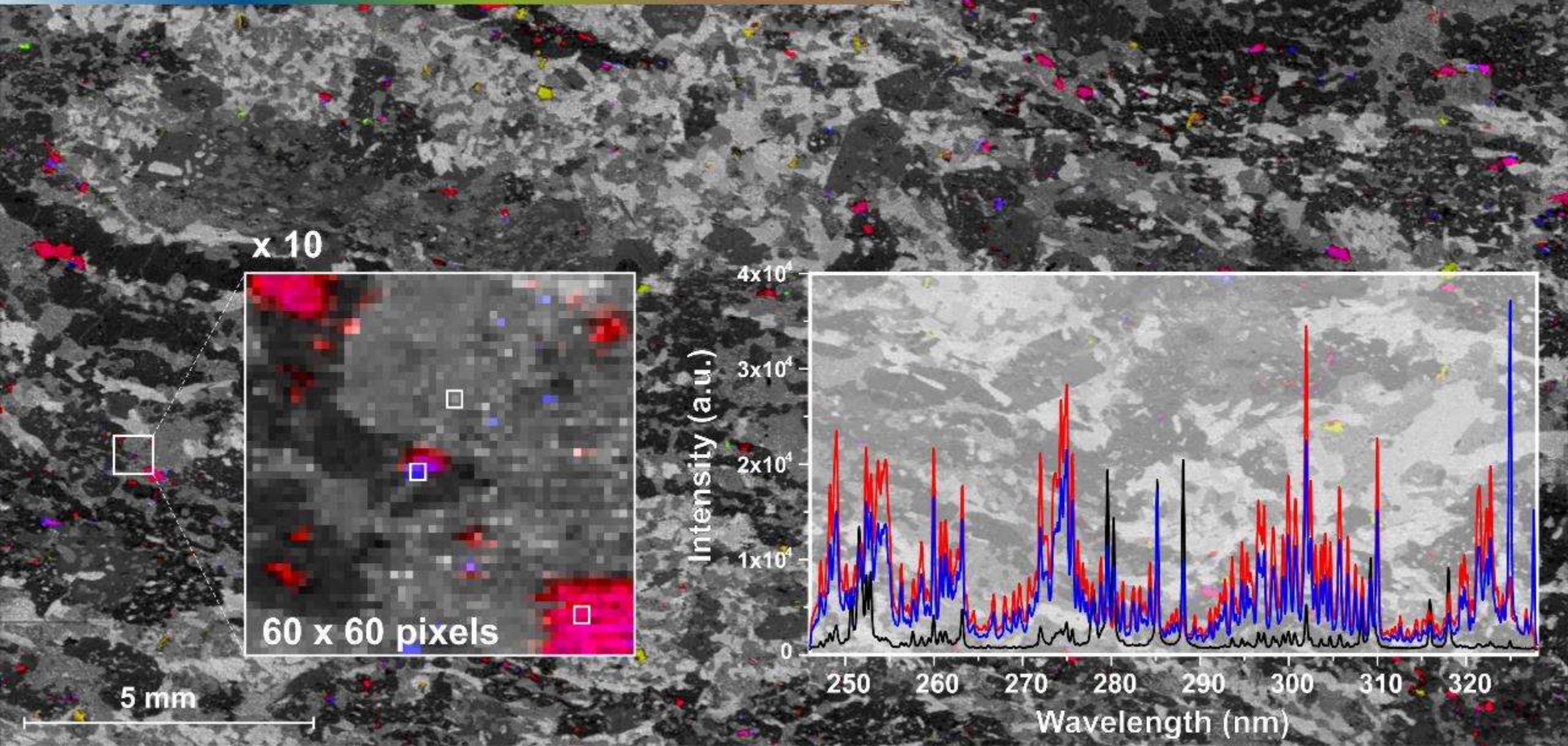
Sr P
Mn Al



3 Megapixels
Resolution 25 μ m

Imagerie LIBS

Pour résumer...



Imagerie LIBS

Etat des lieux rapide

Performances

Vitesse d'acquisition: 100 Hz

Résolution: ~10 μm

LoDs accessibles: 1-10 ppm

Parmi le panel des techniques d'imagerie élémentaire

SEM-EDX
Electron Microprobe

LA-ICP-MS
Synchrotron μXRF
LIBS

Spécificités

Conditions ambiantes

Eléments légers

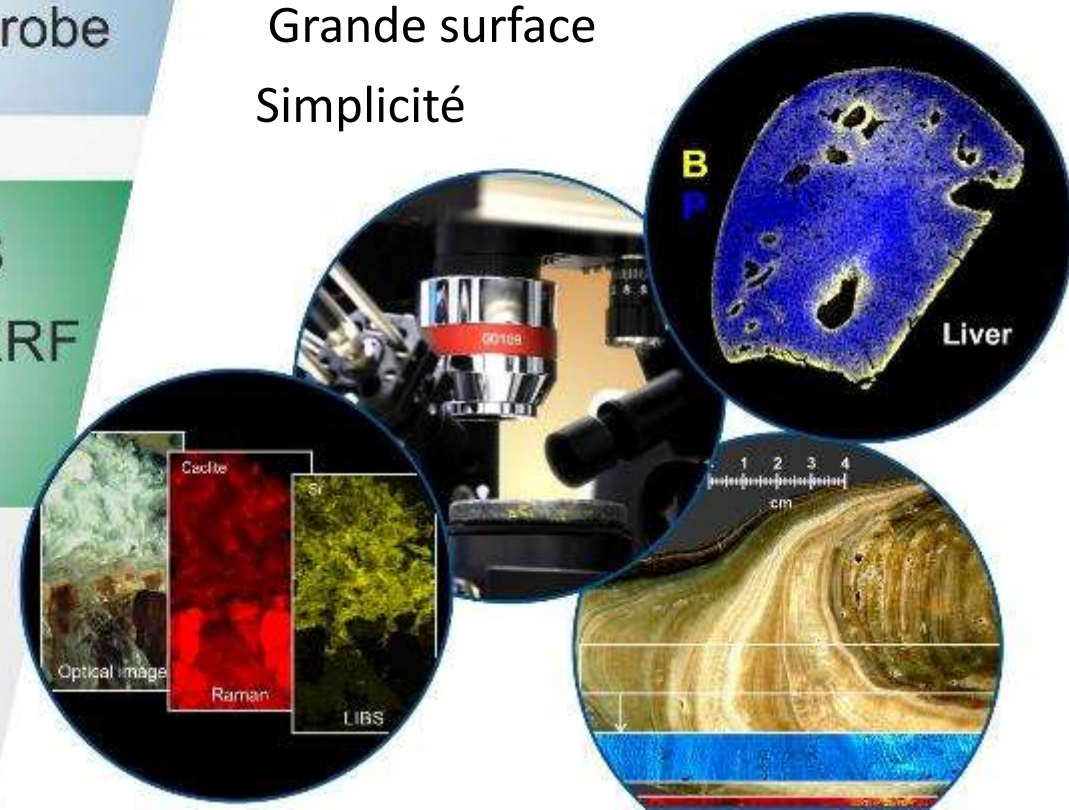
Tout-optique

Grande surface

Simplicité

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Ca											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	REE	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	REE	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

< ppm
 > 500 ppm
 < 20 ppm
 u.n.



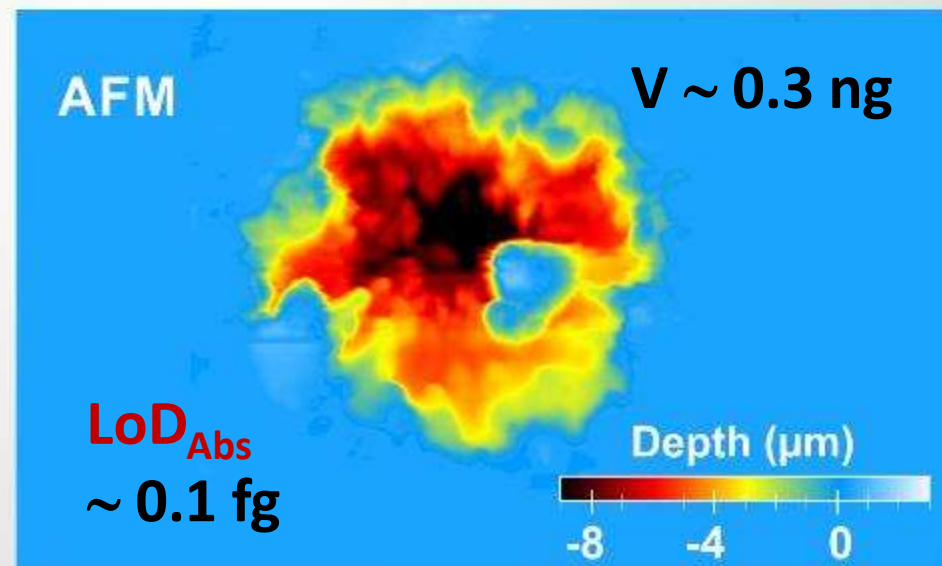
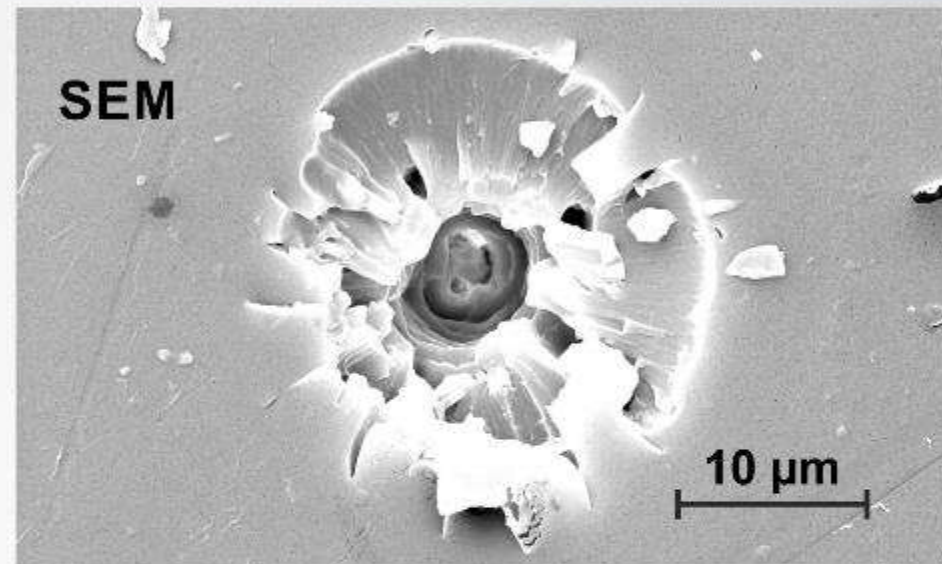
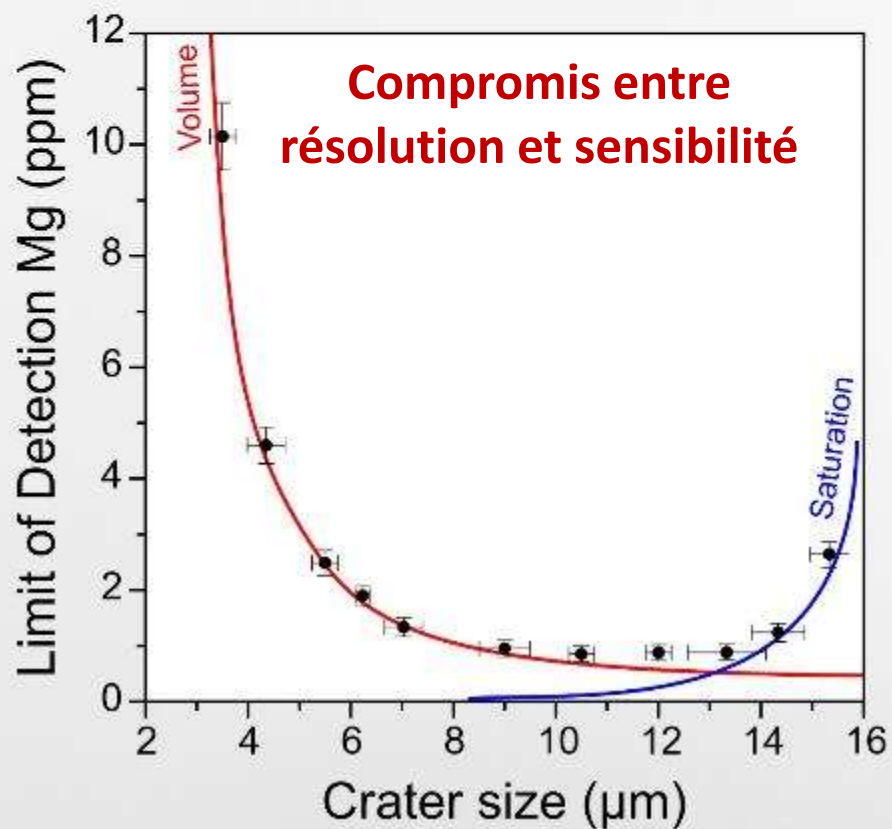
Performances

Résolution v.s. Sensibilité



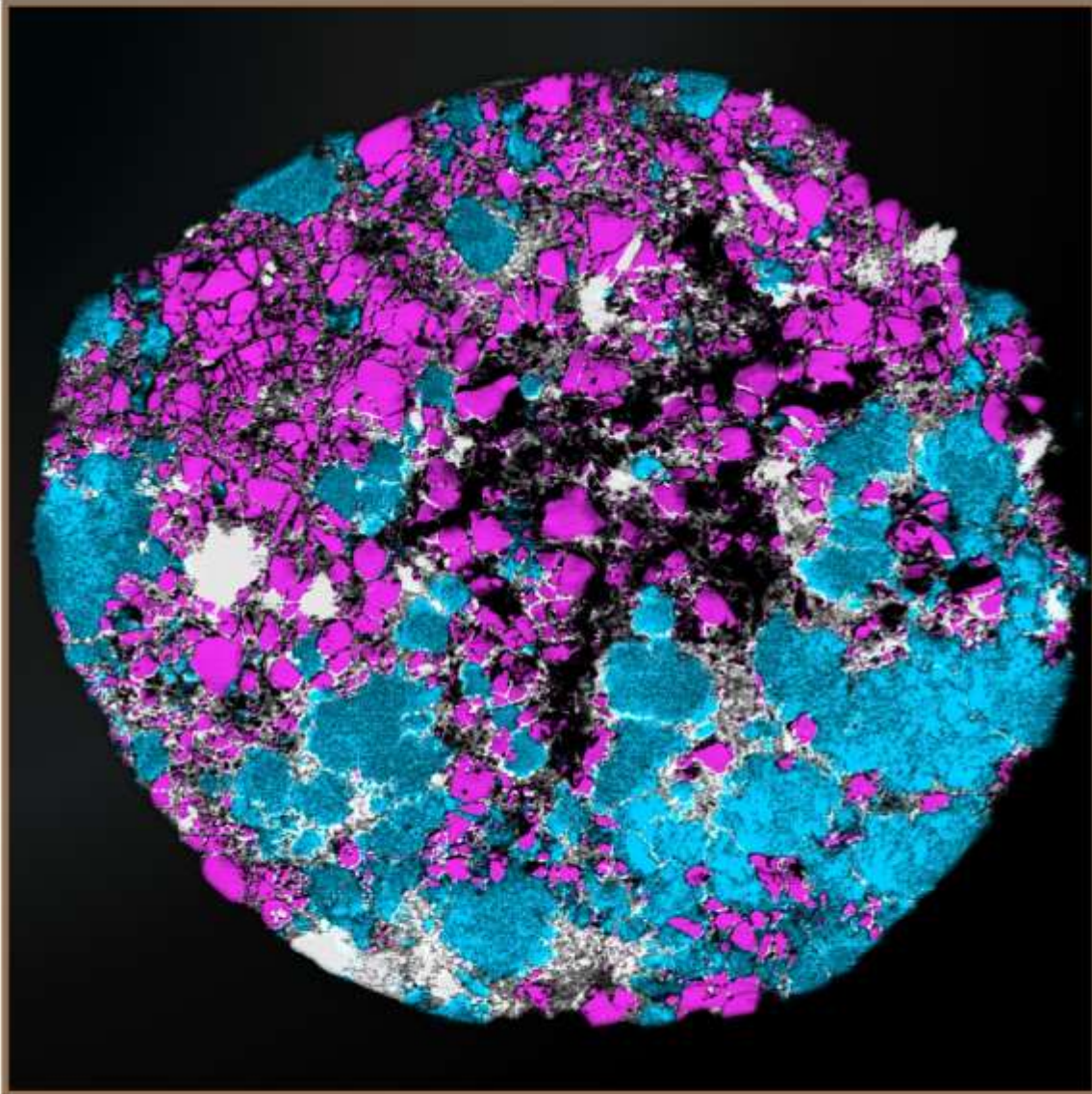
LIBS = 3 effets en 1

L'échantillonnage, l'atomisation et l'excitation se déroulent à partir d'une impulsion laser



Plan

Imagerie élémentaire par LIBS



Chronologie

Principe

Passage en revue

Quelques exemples

Perspectives

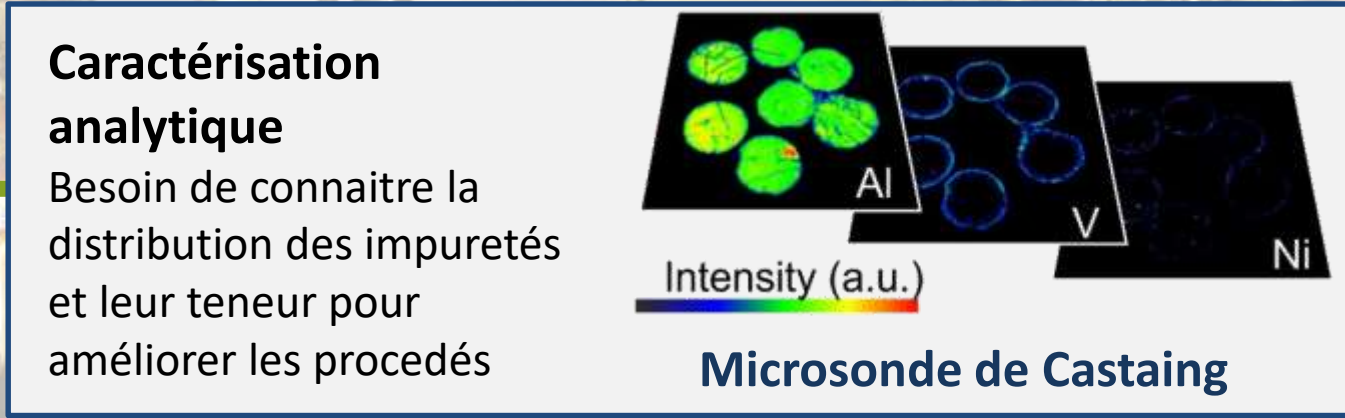
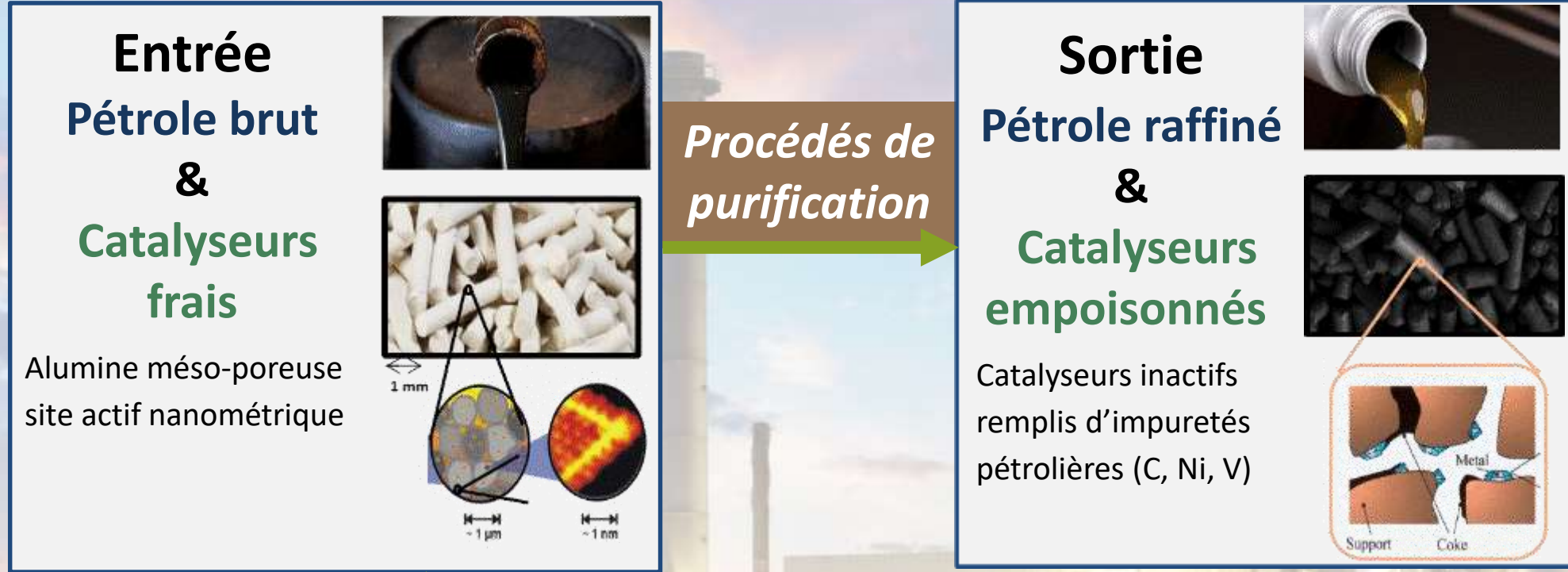
Exemple 1 : Catalyse hétérogène

Un rôle clé dans le raffinage



Exemple 1 : Catalyse hétérogène

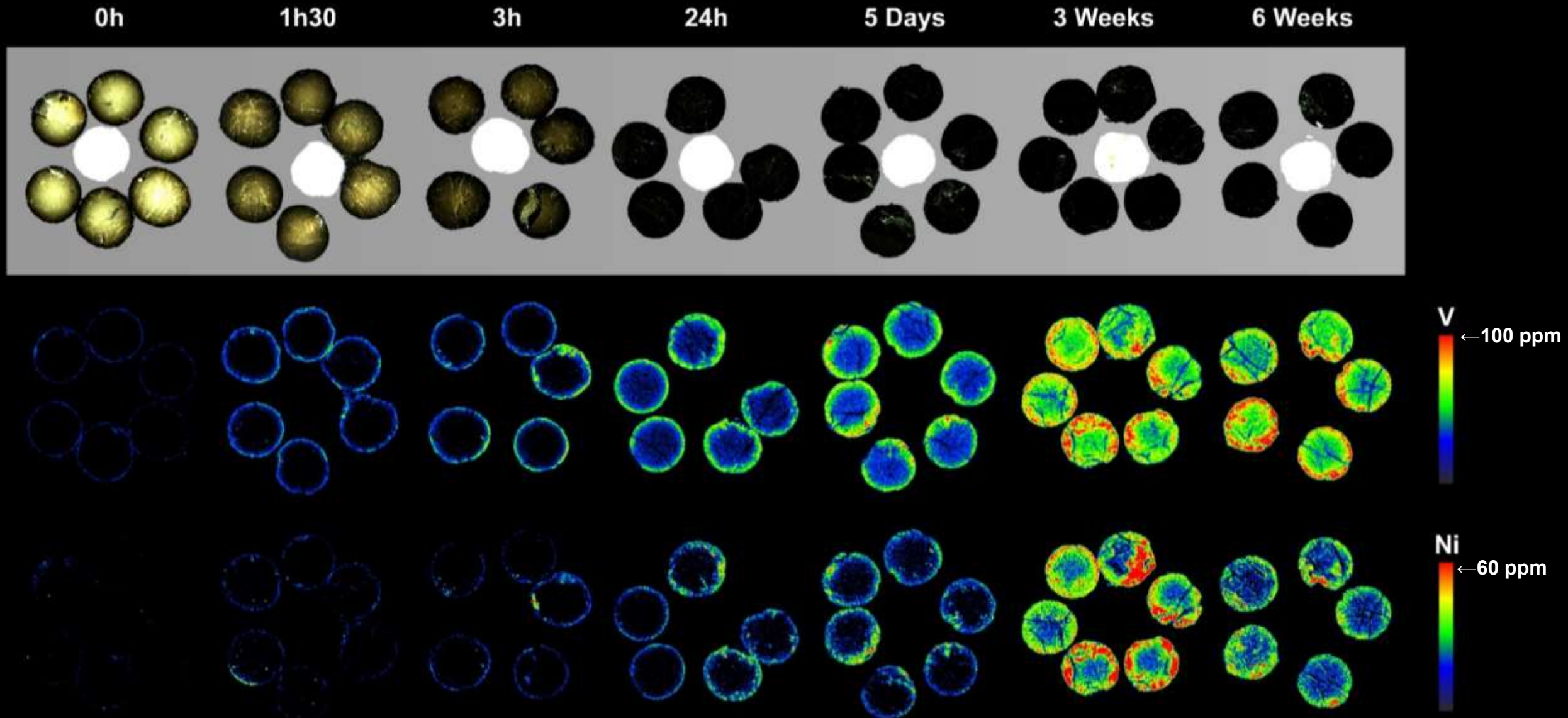
Un rôle clé dans le raffinage



L. Jolivet *et al.* JAAS (2020)
L. Sorbier *et al.* Mater. Sci. Eng (2018).
F. Trichard *et al.* Journal of Catalysis (2018)
F. Trichard *et al.* Spectrochim. Act. B (2017)

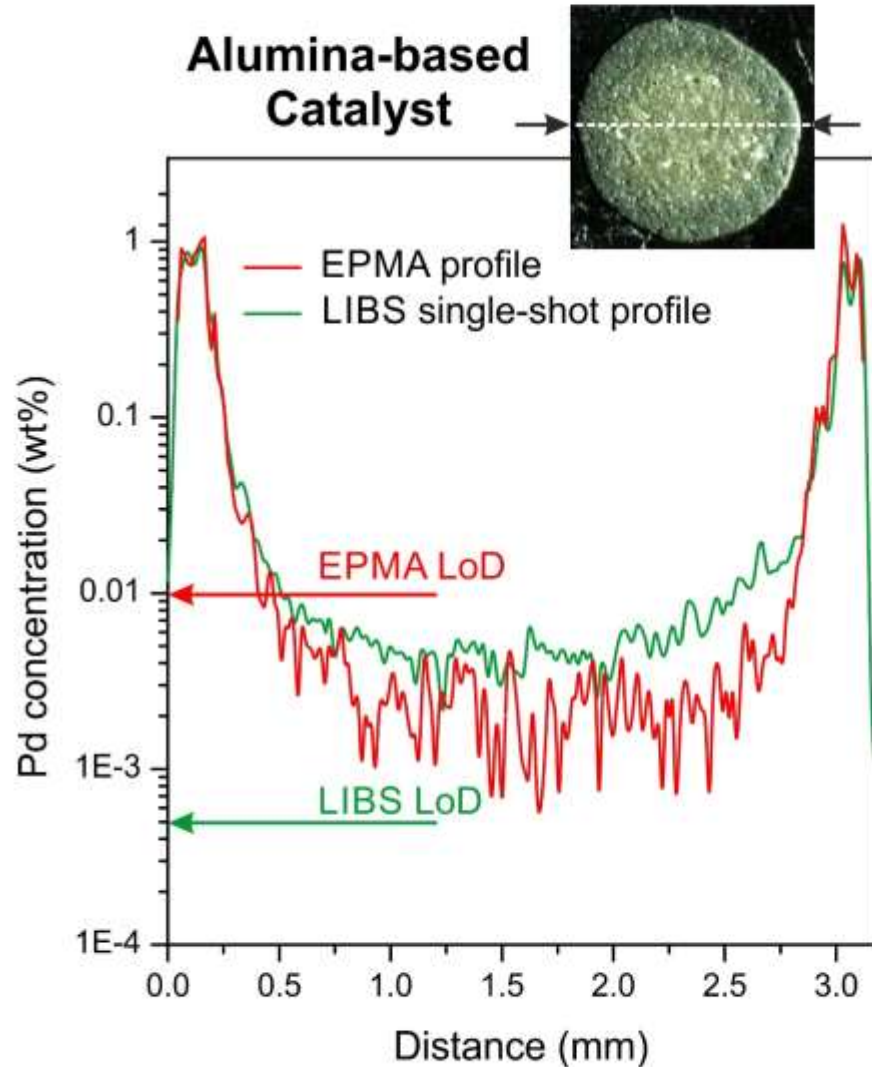
Exemple 1 : Catalyse hétérogène

Hydrodémétallation

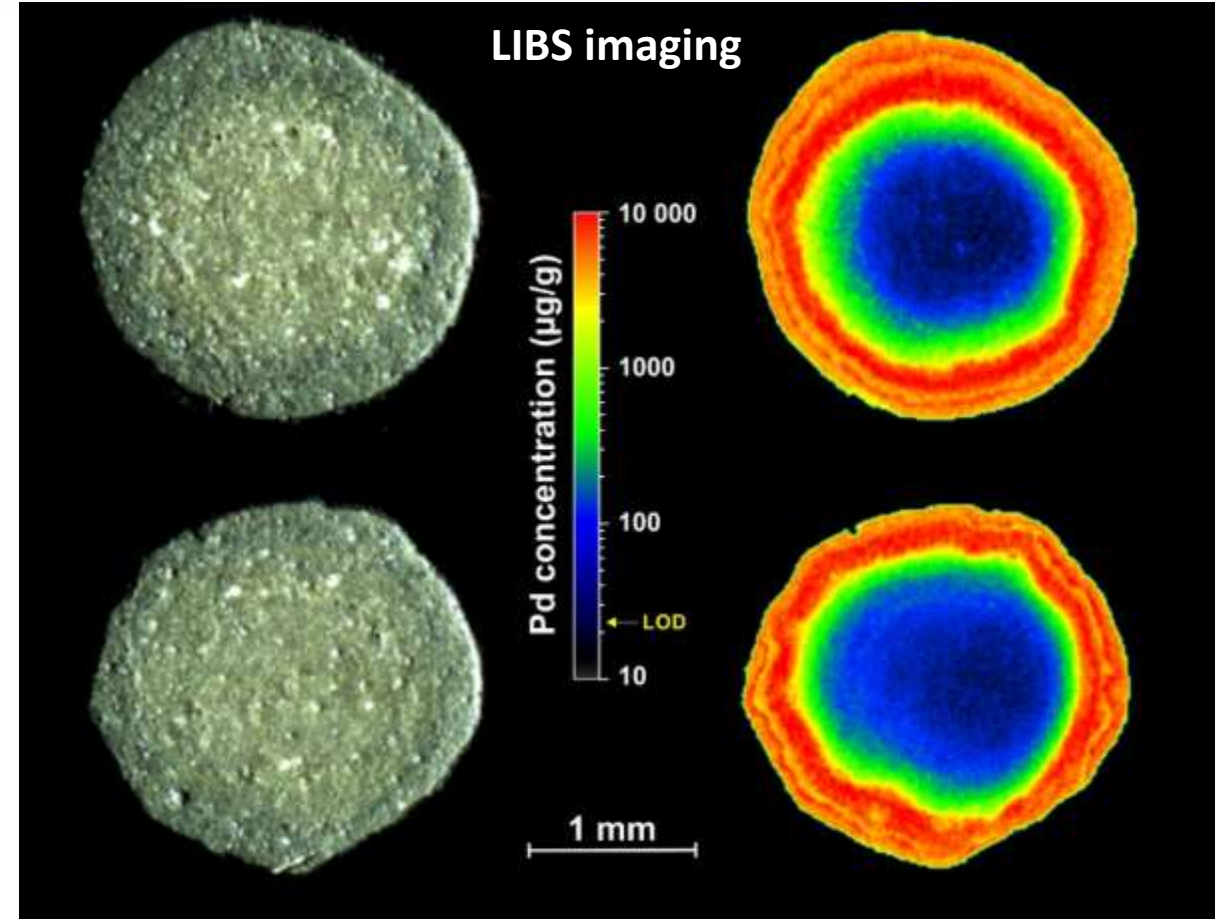


Exemple 1 : Catalyse hétérogène

L'imagerie LIBS a le potentiel de jouer un rôle important



Time for the analysis: EPMA 1,5 hour / LIBS 20 seconds



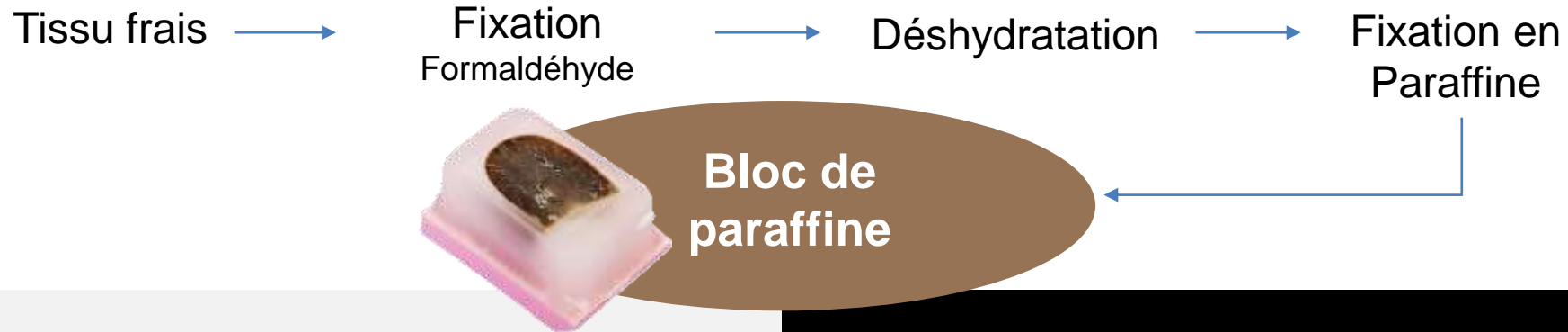
Possibilité d'obtenir des profils quantitatifs moyens sur plusieurs ordres de grandeurs en concentration → amélioration des modèles actuels

Exemple 2 : Aide au diagnostic médical

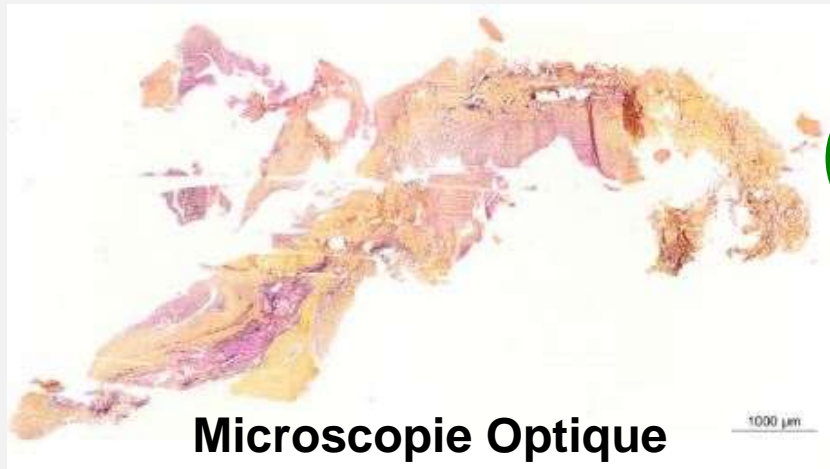
Contexte



Les études histologiques sont généralement conduites afin de visualiser et d'identifier des structures particulières de tissus



Coupes de fines sections et coloration **HES**
(Hematoxylin and eosin)



Imagerie LIBS élémentaire



Biodistribution des métaux

Cas Clinique 1

Rejet de Prothèse



H.E.S.



Pyrocarbon

CoCr alloy

Ti alloy

2 mm

Faible durabilité des prothèses (en France 64% à 5 ans) causée par le détachement de particules et la réaction de l'organisme donnant lieu à des inflammations sévères.

Rapport Histologique :

La membrane est épaisse, fibreuse et compact, quelques zones de fibrocartilage sont observées au voisinage de l'os. Aucune particules détectées.



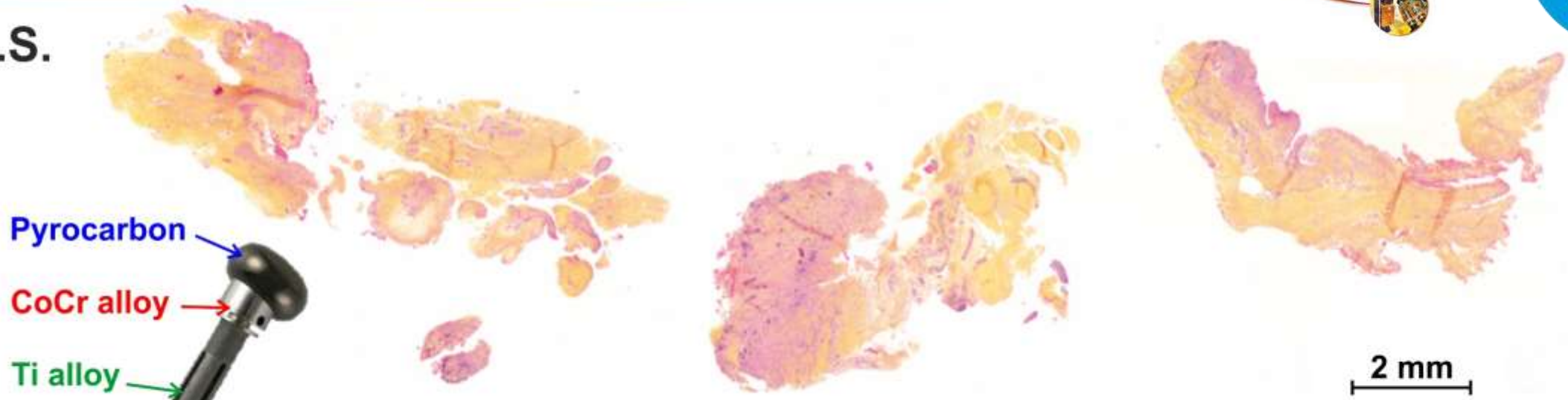
Prothèse
du coude

Cas Clinique 1

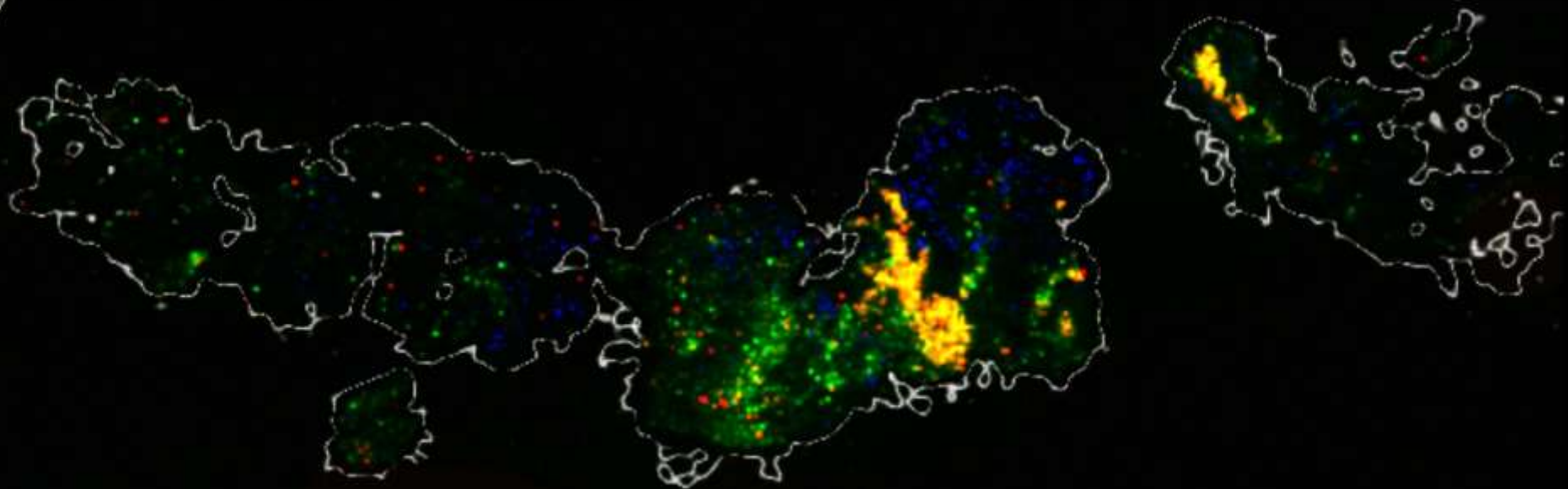
Rejet de Prothèse



H.E.S.



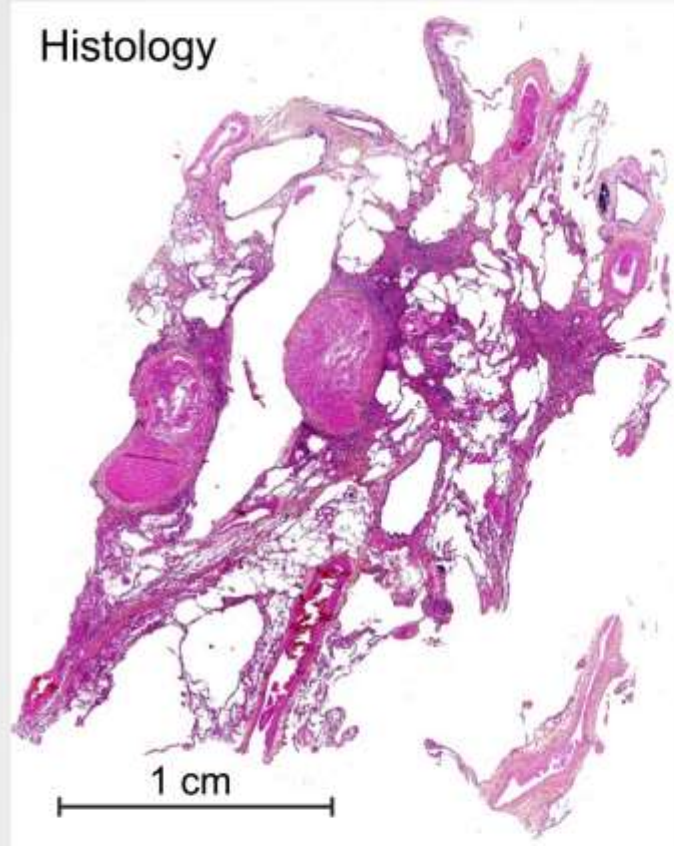
LIBS



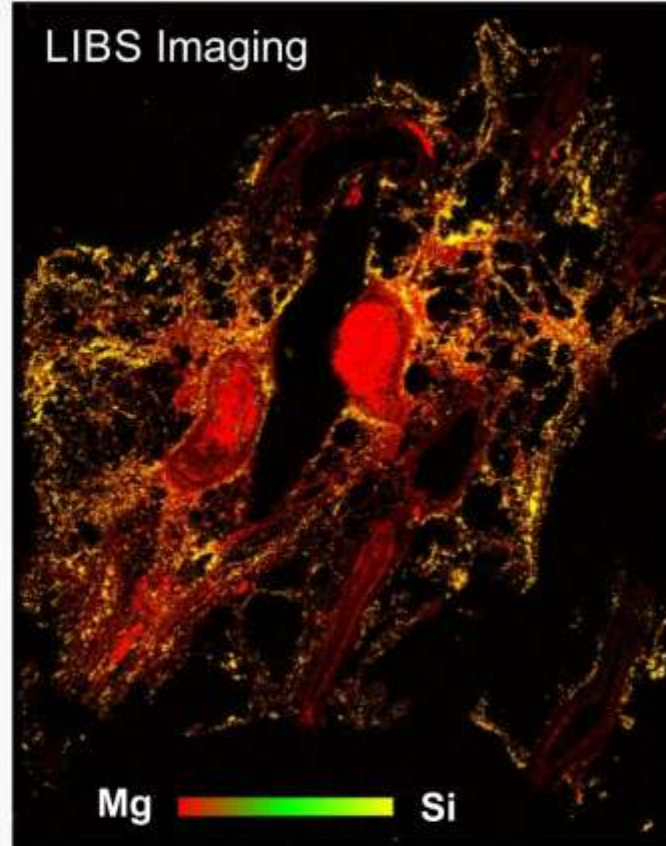
Cas Clinique 2

Maladies pulmonaires

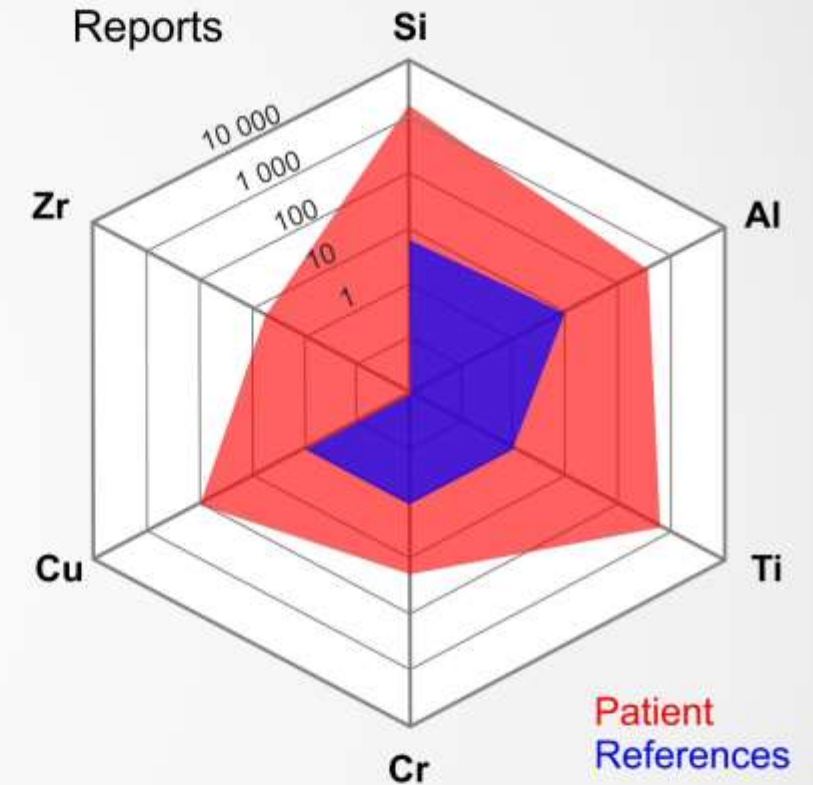
Emphysème idiopathique, transplantation, Exposition environnementale ou professionnelle?



Histologie & MEB-EDX: Non concluant



Imagerie LIBS ⇒ **Maladie idiopathique classifiée en maladie professionnelle**



NB: Aucune des techniques disponibles au laboratoires n'a pu détecter cette forte exposition à la silice...

Projet en cours

Maladies pulmonaires

Etude Clinique: MEDICO-LIBS

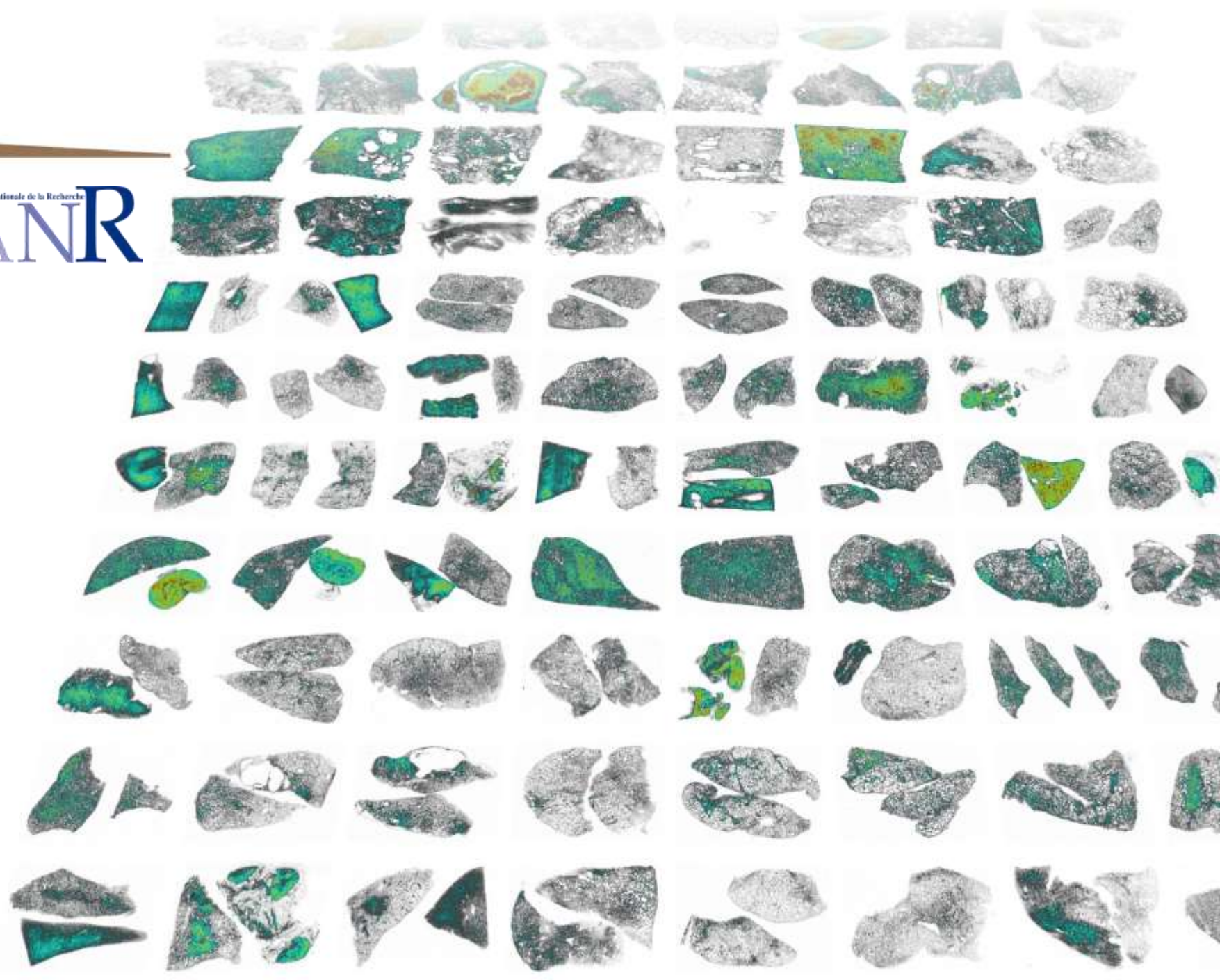
(Multi-elemental analysis of lung diseases by LIBS, NCT03901196)

Aujourd'hui plus de 100 échantillons ont été analysés (soit environ 100 millions de spectres)

Agence Nationale de la Recherche
ANR

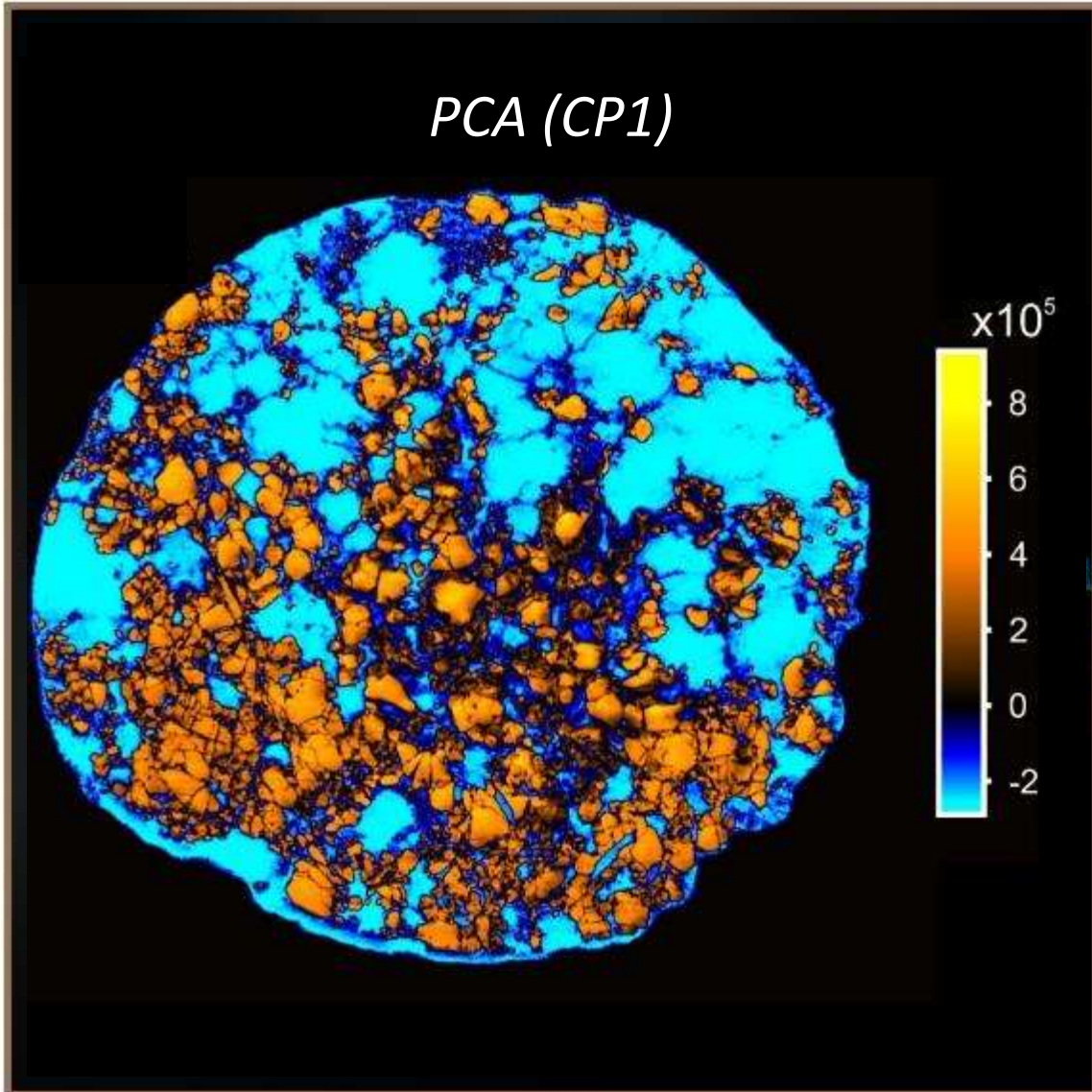


Intensity (a.u.)
P



Plan

Imagerie élémentaire par LIBS



Chronologie

Principe

Passage en revue

Quelques exemples

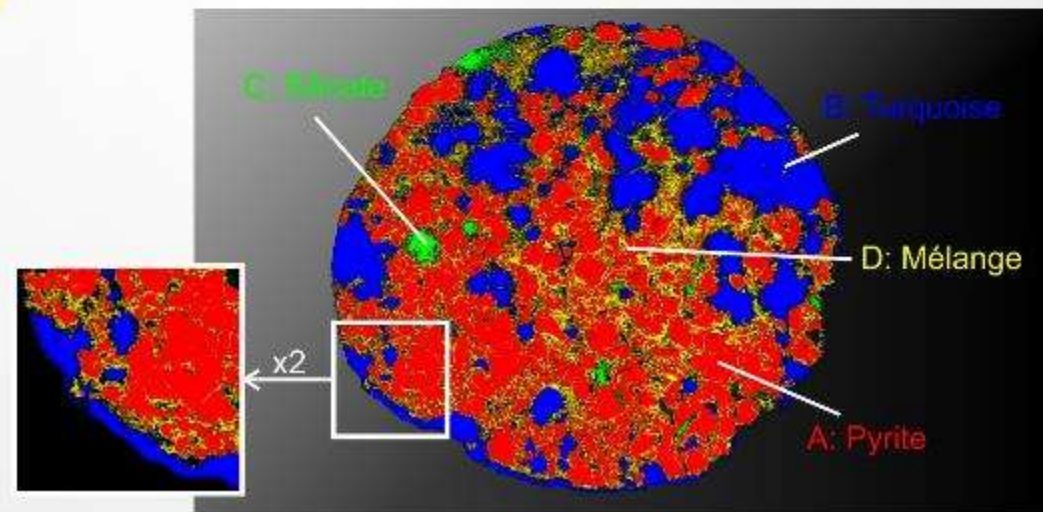
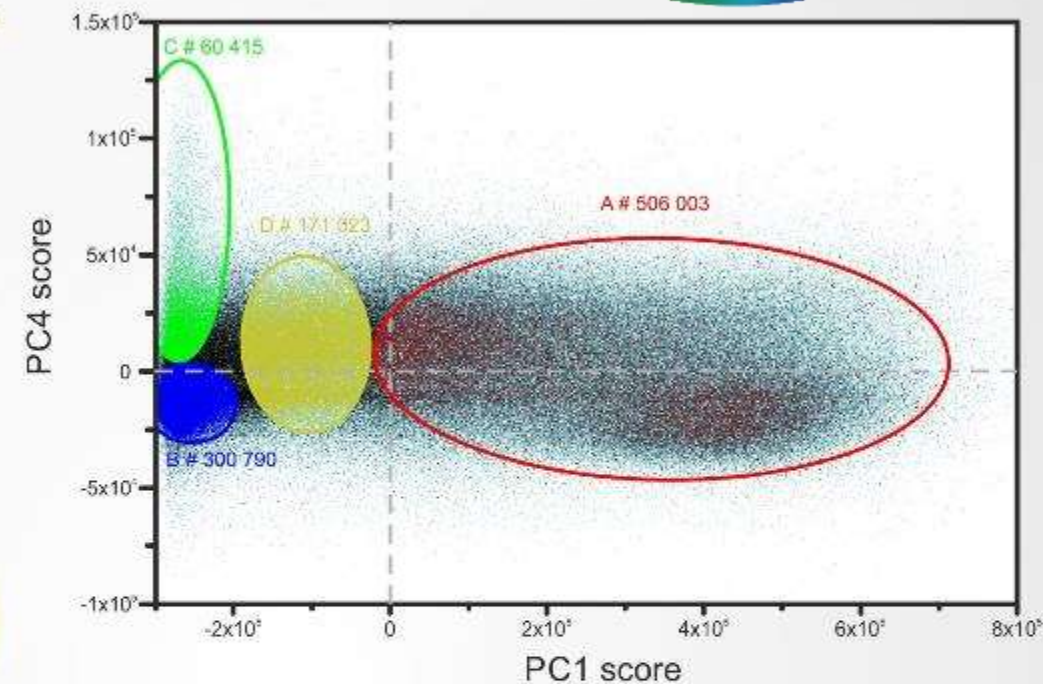
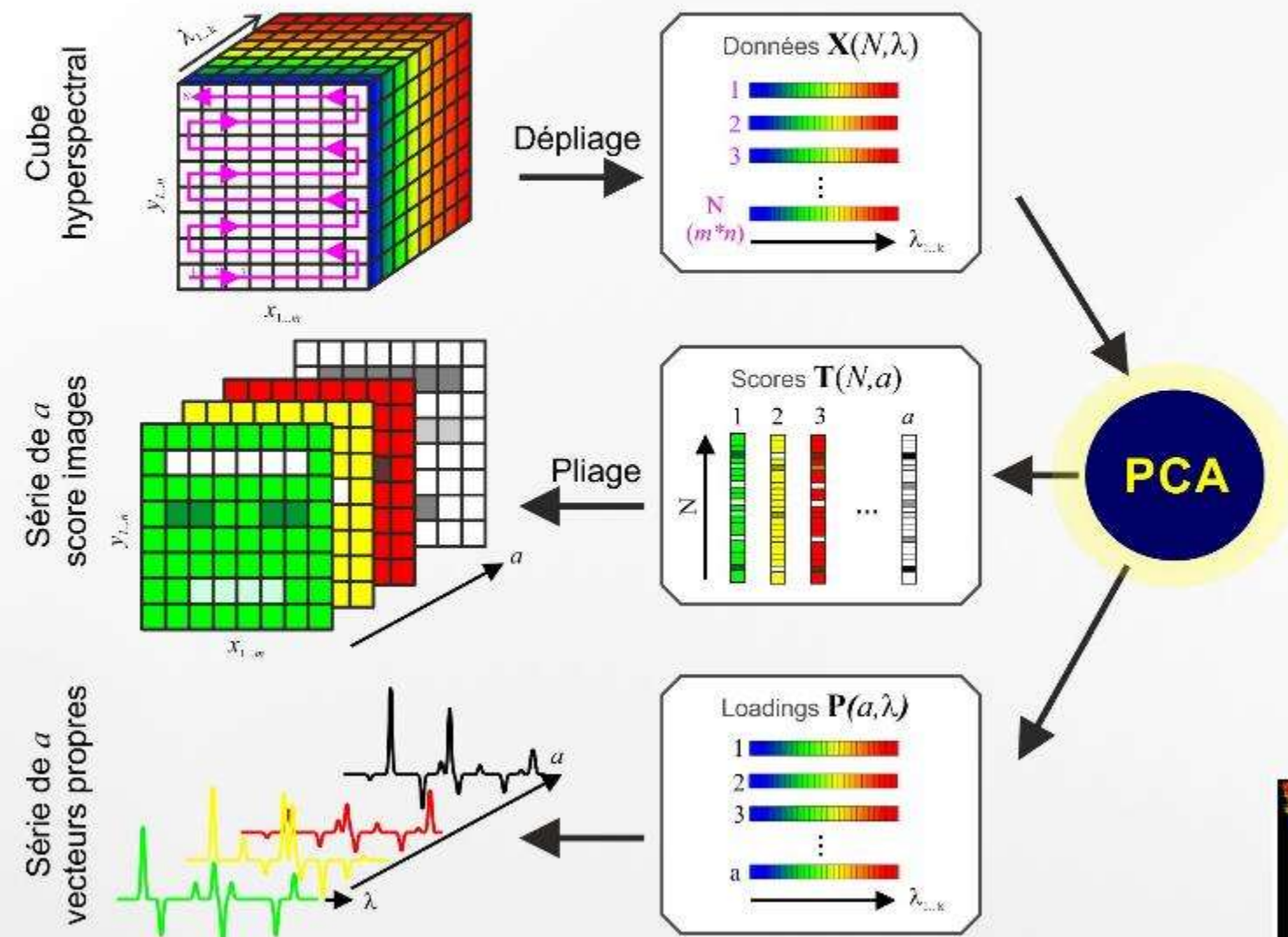
Perspectives

Perspectives

Utilisation de la chimiométrie

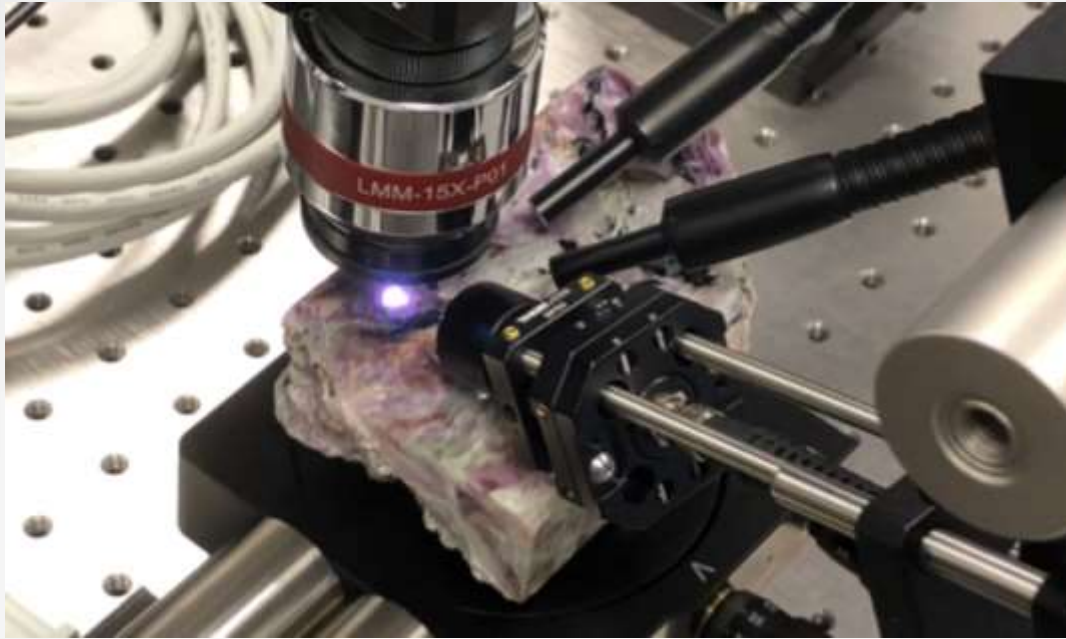
Collaboration L. Duponchel

LASIR

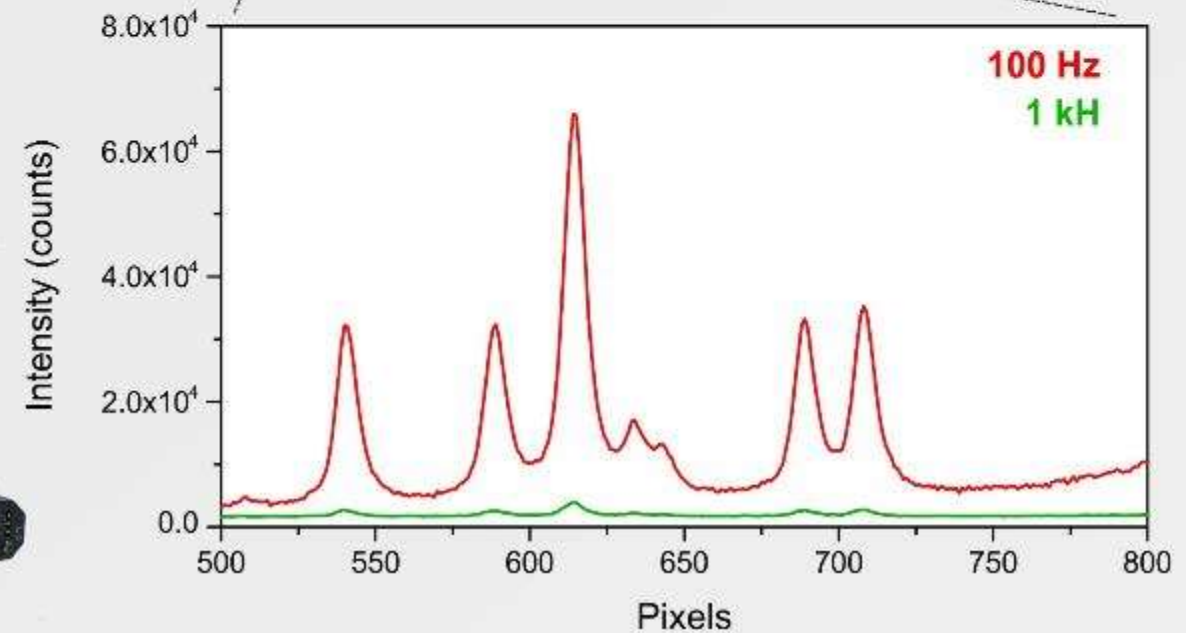
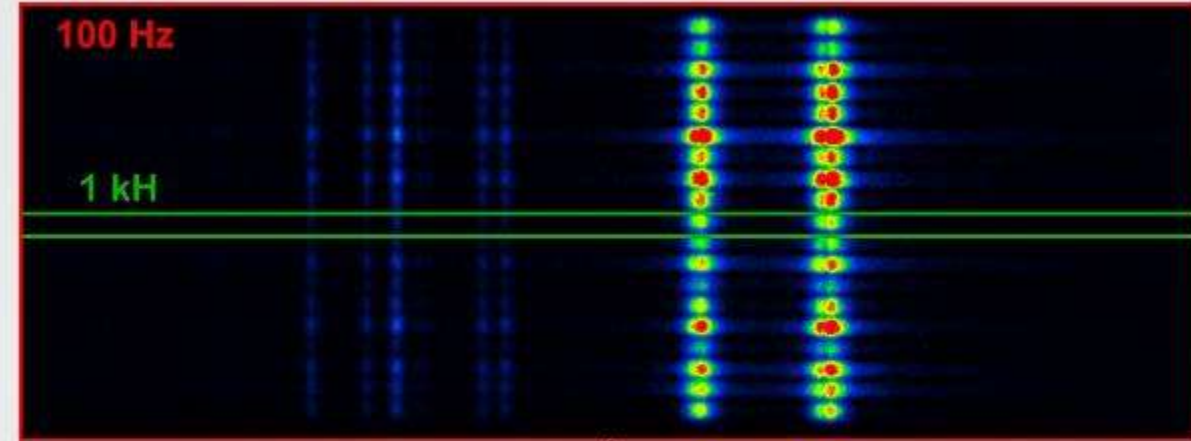
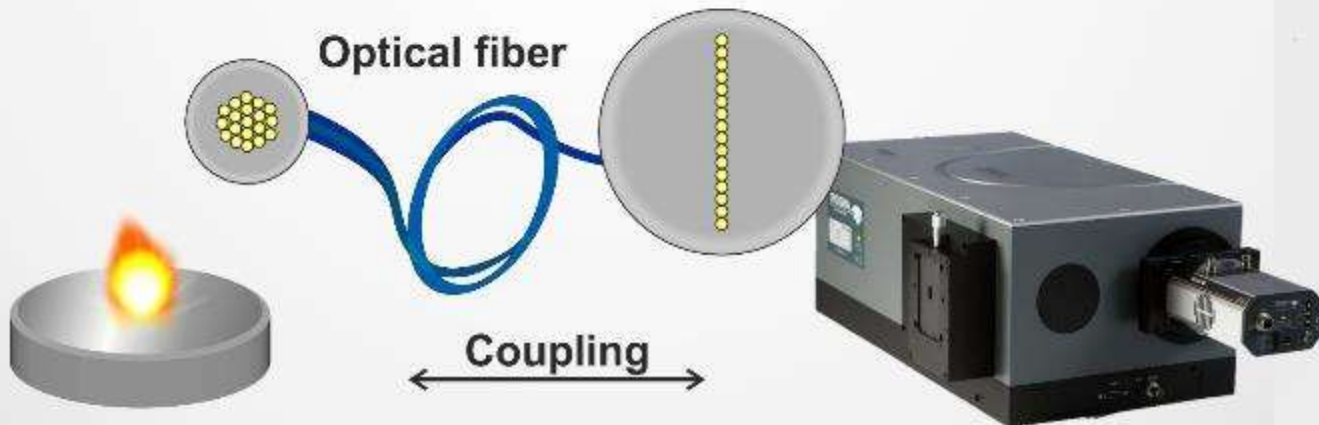


Perspectives

Amélioration de la vitesse d'acquisition

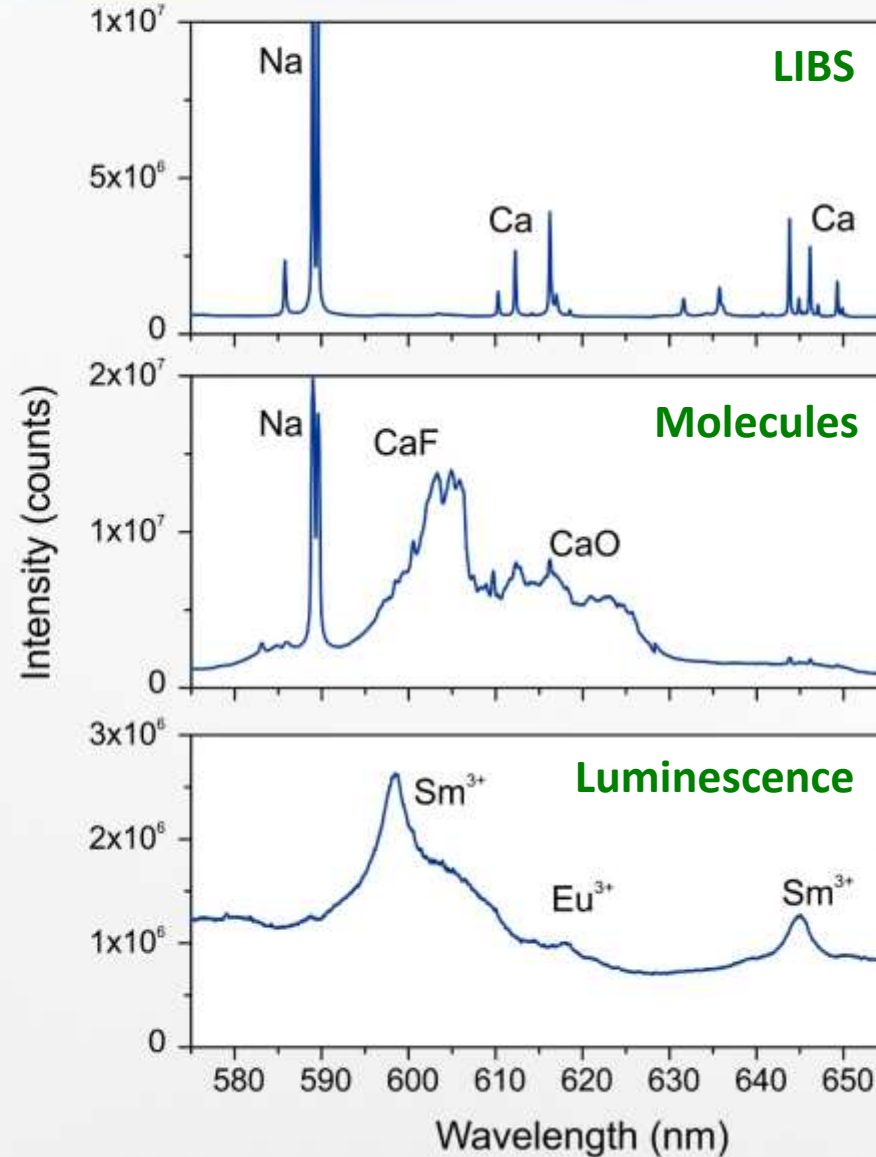
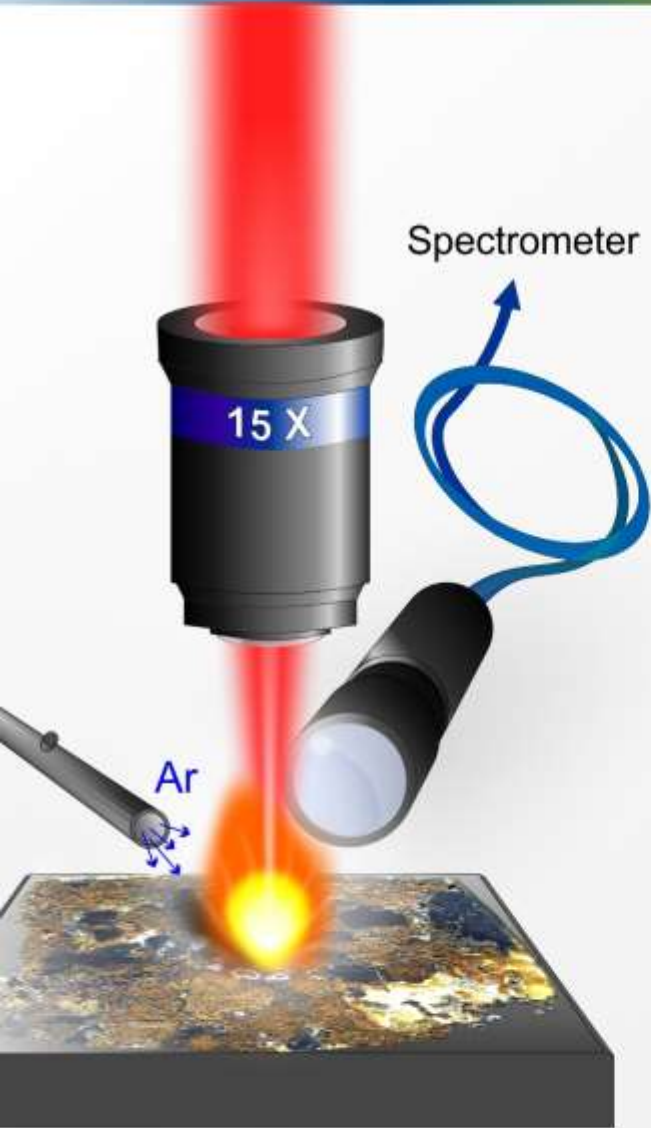


1 megapixels in 17 min!

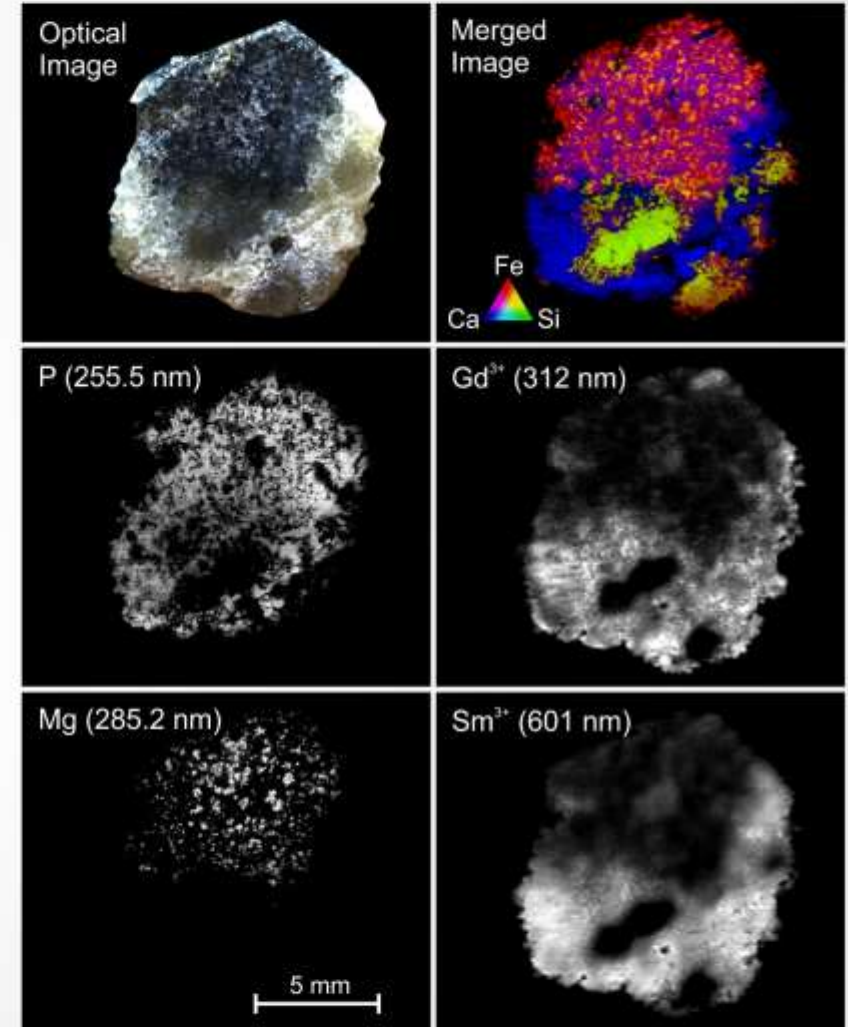


Perspectives

Amélioration des limites de détections



Detection delay

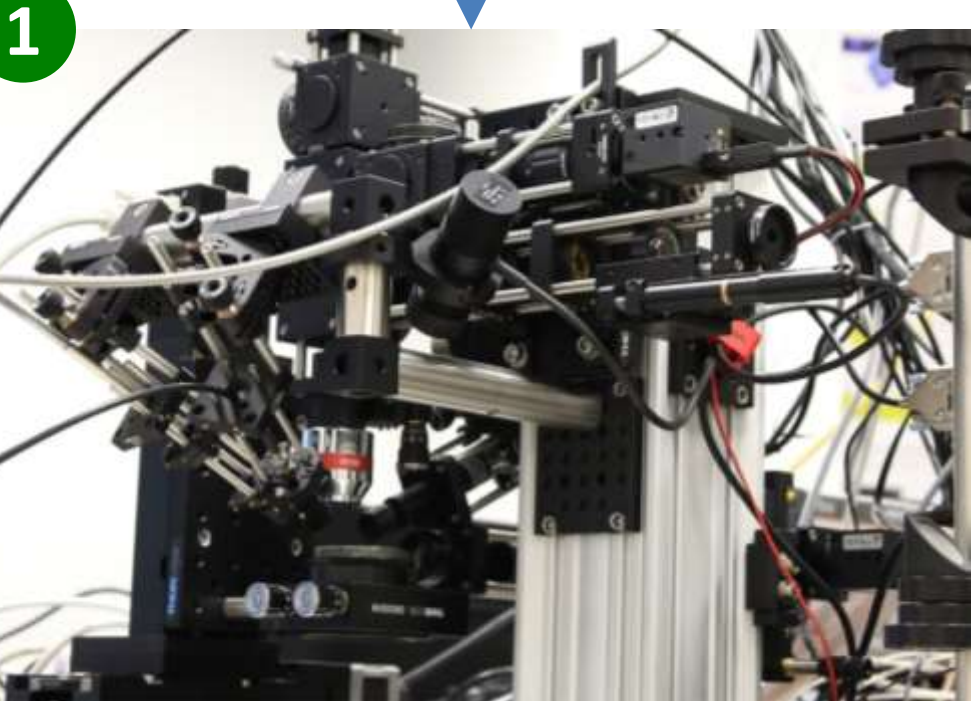


Perspectives

OptoLYSE

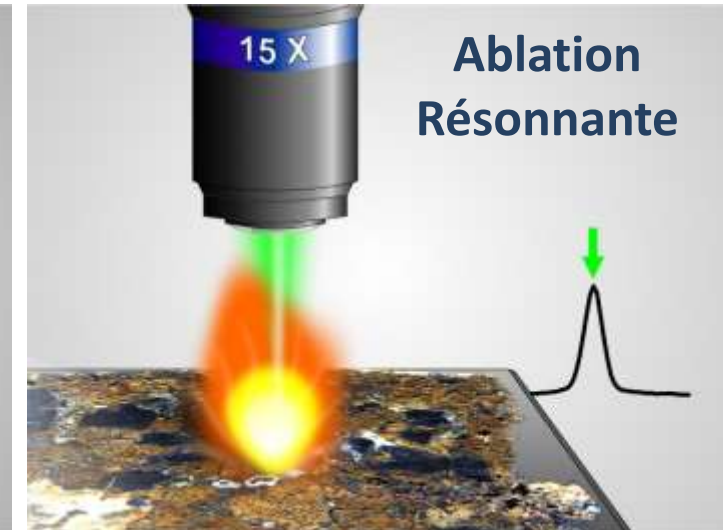
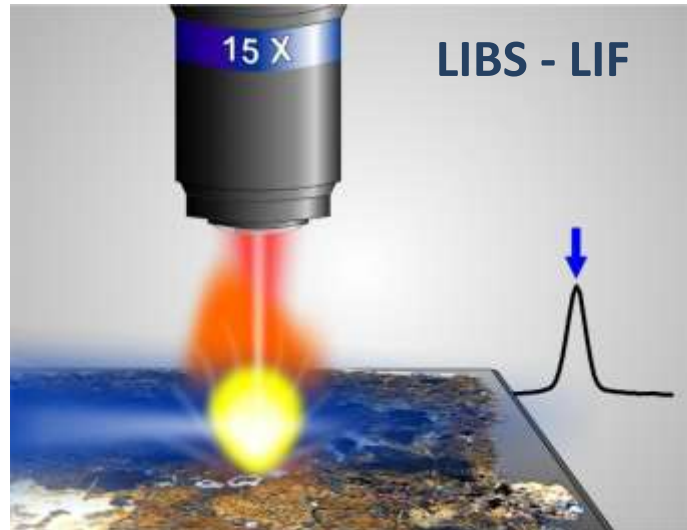
Plateforme d'analyse optique financée par le CPER2016

Projet porté par Christophe Dujardin, et mis en place par Sylvain Hermelin.



Oscillateur
Paramétrique Optique
(ns, 50 Hz, UV-Vis)

Ablation IR, Visible, UV



Conclusion

Imagerie élémentaire par LIBS

Des avantages intéressants !

Facilité d'implémentation et d'utilisation, rapidité d'analyse, compatibilité avec la microscopie optique, opération sous atmosphère ambiante, détection des éléments légers, analyse de grandes surfaces, etc...

Aujourd'hui...

Technique mature (et semi-quantitative) pour les échantillons simple (matrice homogène)

Pour les échantillons multi-phases, l'analyse des données et la calibration nécessite un haut niveau d'expertise (encore beaucoup de travail...)

Notre équipe :



F. Pelascini



M. Leprince



L. Jolivet



S. Moncayo



D. Devismes



B. Busser



L. Sancey



F. Trichard

Collaborateurs LIBS :

C. Fabre, M. Baudalet, B. Bousquet, J.O. Caceres, Y. Cai, H.C. Cheung, V. Detalle, A. Di-Giacomo, F. Doucet, C. Fabre, M. Gaft, J. Hermann, J. Kaiser, L. Özcan, G. Panczer, P. Porizka, G. Valenza.

“Nos” Experts:

G. Alombert, V. Bonnetterre, M. Catinon, J. Cauzid, R. Chapoulie, J. Charles, I. Coronado, A. Detappe, C. Dujardin, B. Franko, S. Kunjachan, K. Leddoux, C. P. Lienmann, F. Lux, J. Martín-Chivelet, N. Pinel, S. Roux, A.M. Sfarighiu, F. Surma, O. Tillement, C. Sasseville, L. Sorbier, M. Vincent, etc...



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID



Compagnies

J. M. Laurent, A. Feugier,
E. Colin



Thanks for your attention!!



CRITT MATERIAUX ALSACE



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID



MINAPATH
Mineral exposome



université
de BORDEAUX

