



Identification de l'origine géographique d'échantillons de yellow cake par LIBS et chimiométrie

Journées LIBS 2009
Bordeaux – 19 mai 2009

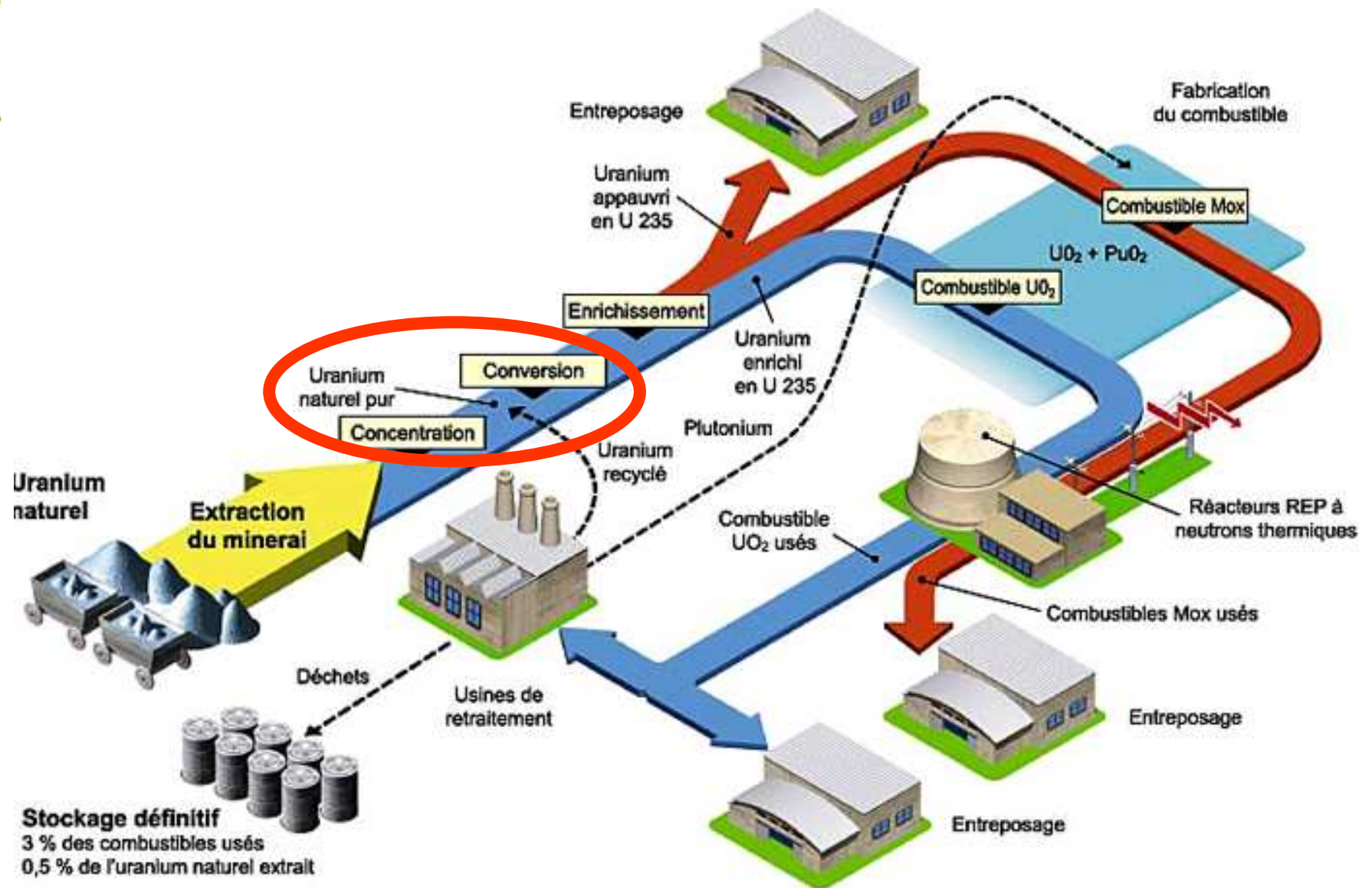
J.-B. Sirven, A. Pailloux, Y. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz, S. Gossé

CEA Saclay
Service de Chimie Physique



- ✚ « **Criminalistique nucléaire** » : déterminer la nature, l'histoire, l'utilisation possible et l'origine de matières nucléaires en circulation illégale (lutte contre la prolifération)
- ✚ → analyses en laboratoire : ICP, XRF, spectro α/γ , MEB, DRX...
- ✚ Intérêt pour l'identification **sur site** de matériaux suspects
- ✚ → instrumentation compacte / mesure rapide
- ✚ **Yellow cake** : concentré uranifère en poudre → fabrication de combustible nucléaire

Yellow cake





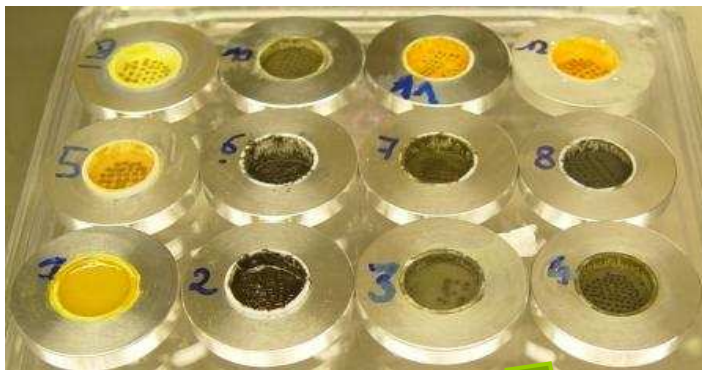
- ✚ « **Criminalistique nucléaire** » : déterminer la nature, l'histoire, l'utilisation possible et l'origine de matières nucléaires en circulation illégale (lutte contre la prolifération)
- ✚ → analyses en laboratoire : ICP, XRF, spectro α/γ , MEB, DRX...
- ✚ Intérêt pour l'identification **sur site** de matériaux suspects
- ✚ → instrumentation compacte / mesure rapide
- ✚ **Yellow cake** : concentré uranifère en poudre → fabrication de combustible nucléaire
- ✚ 80 % U + **impuretés** dont la nature et la concentration (ppm → %) dépendent du minerai initial et des techniques de transformation
- ✚ → **identification de l'origine géographique du yellow cake à partir du spectre des impuretés**

Analyse de yellow cake par LIBS



- ✚ Préparation des échantillons en boîte à gants :
 - Poudre liée avec de la graisse + paraffine pour éviter la contamination
 - Puis chaque échantillon est inséré dans une enceinte étanche
 - 2 g par échantillon
- ✚ 11 échantillons / **1 seul par origine**
- ✚ Analyse LIBS :
 - Système Mobilibs d'IVEA
 - 60 tirs/spectre (même endroit), délai 500 ns, porte 500 ns
 - ~ 25 spectres par échantillon

Échantillons

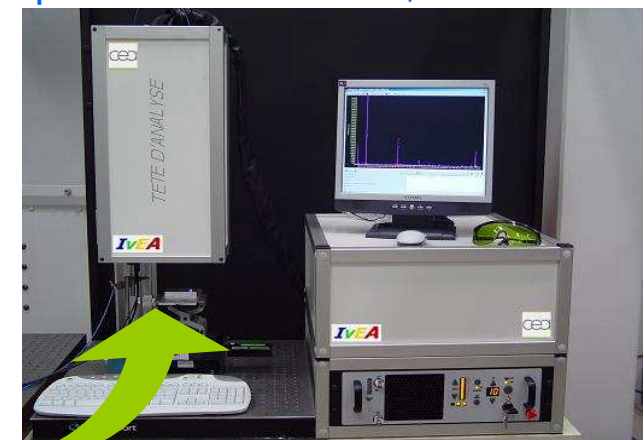


Enceinte



Systeme LIBS

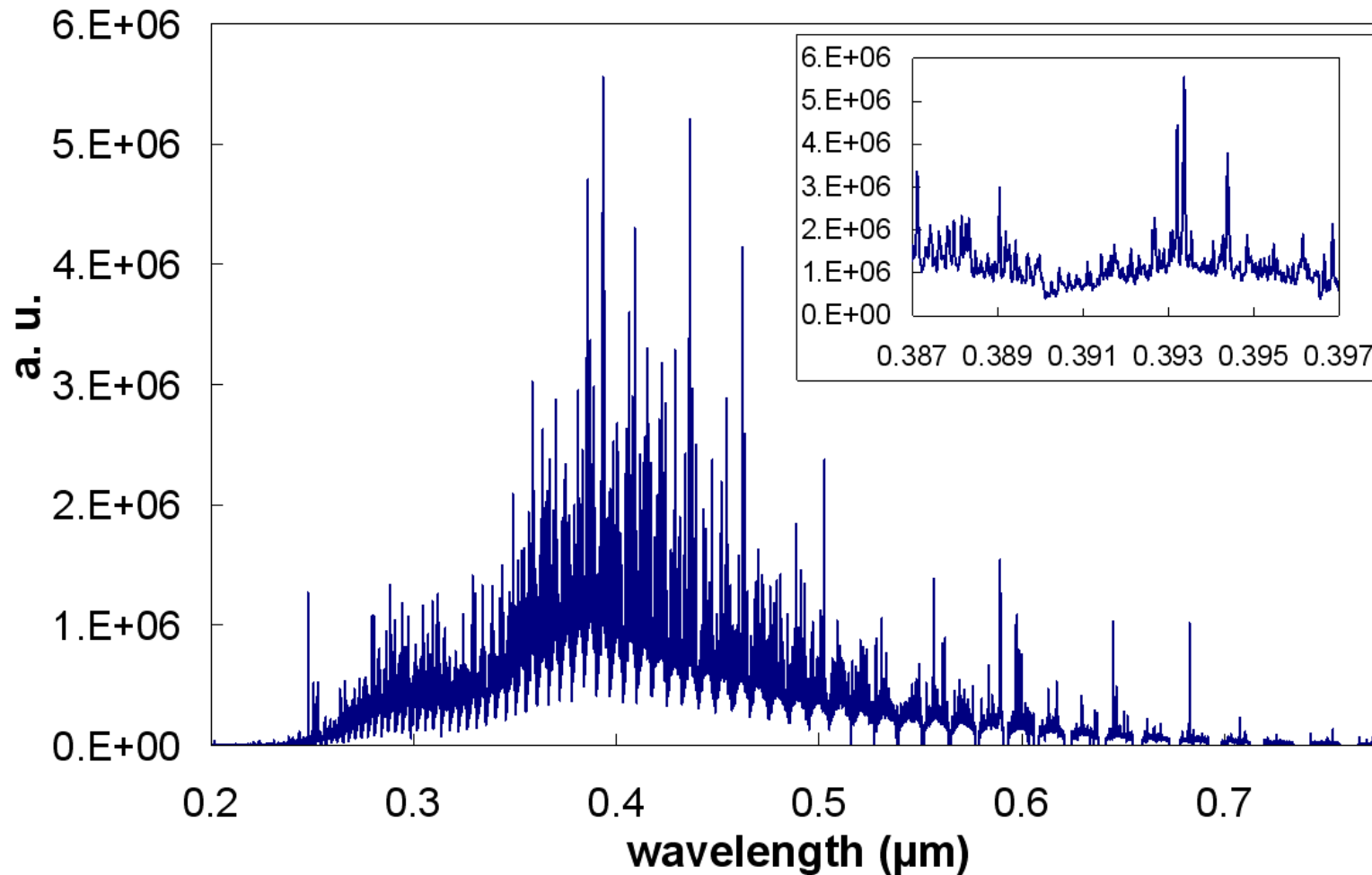
Laser Brio, 266 nm, 7.5 GW/cm², 20 Hz
Spectro. Echelle LLA, $\lambda/\Delta\lambda \sim 10^4$



Spectre LIBS de yellow cake



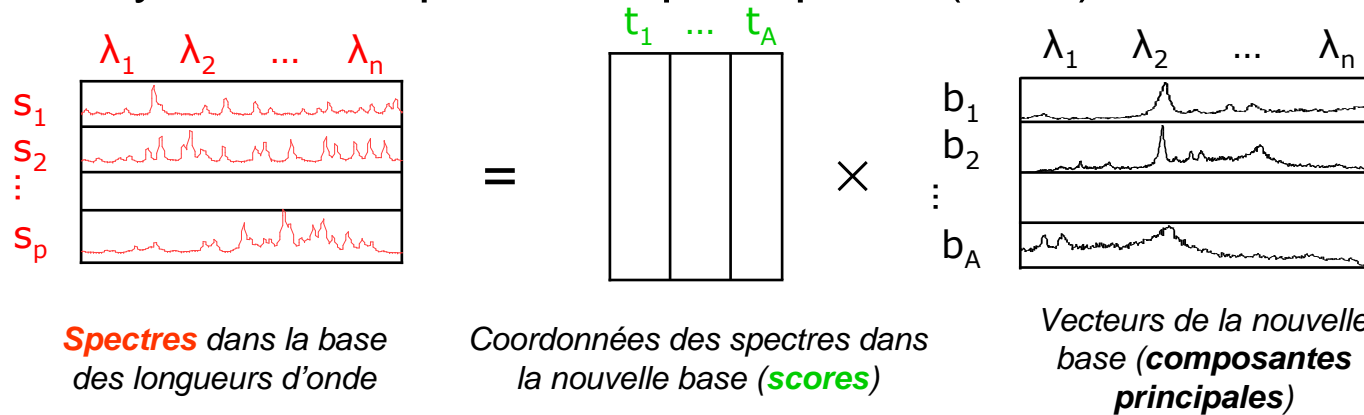
- Spectres de ~ 54000 longueurs d'onde
- En moyenne **plus de 1500 raies** identifiées + raies non résolues ?



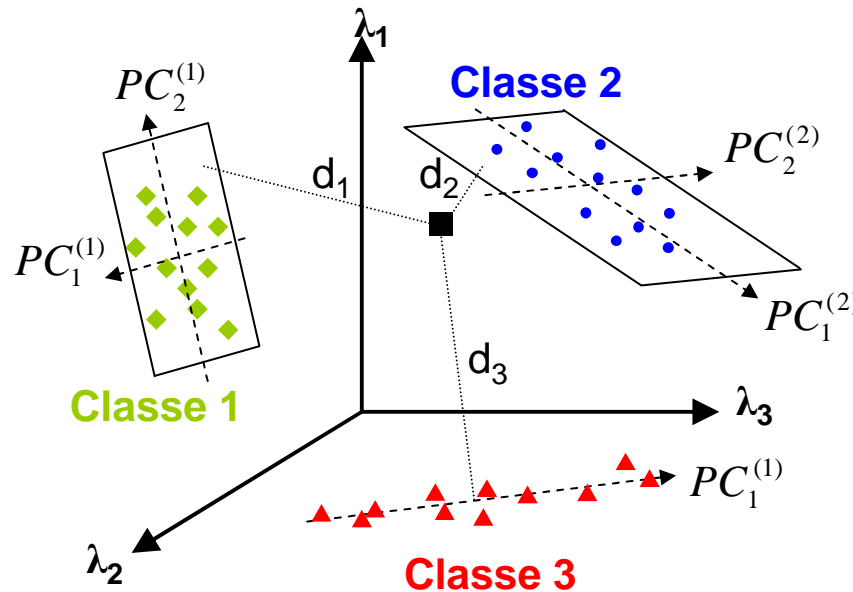
Classification par analyse multivariée



Analyse en composantes principales (ACP)



Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA) (beaucoup de classes)



Données :

- 295 spectres
- Normalisation par la raie de l'U à 502,752 nm
- Lot d'apprentissage (SIMCA) ~ 2/3 des spectres
- 11 classes

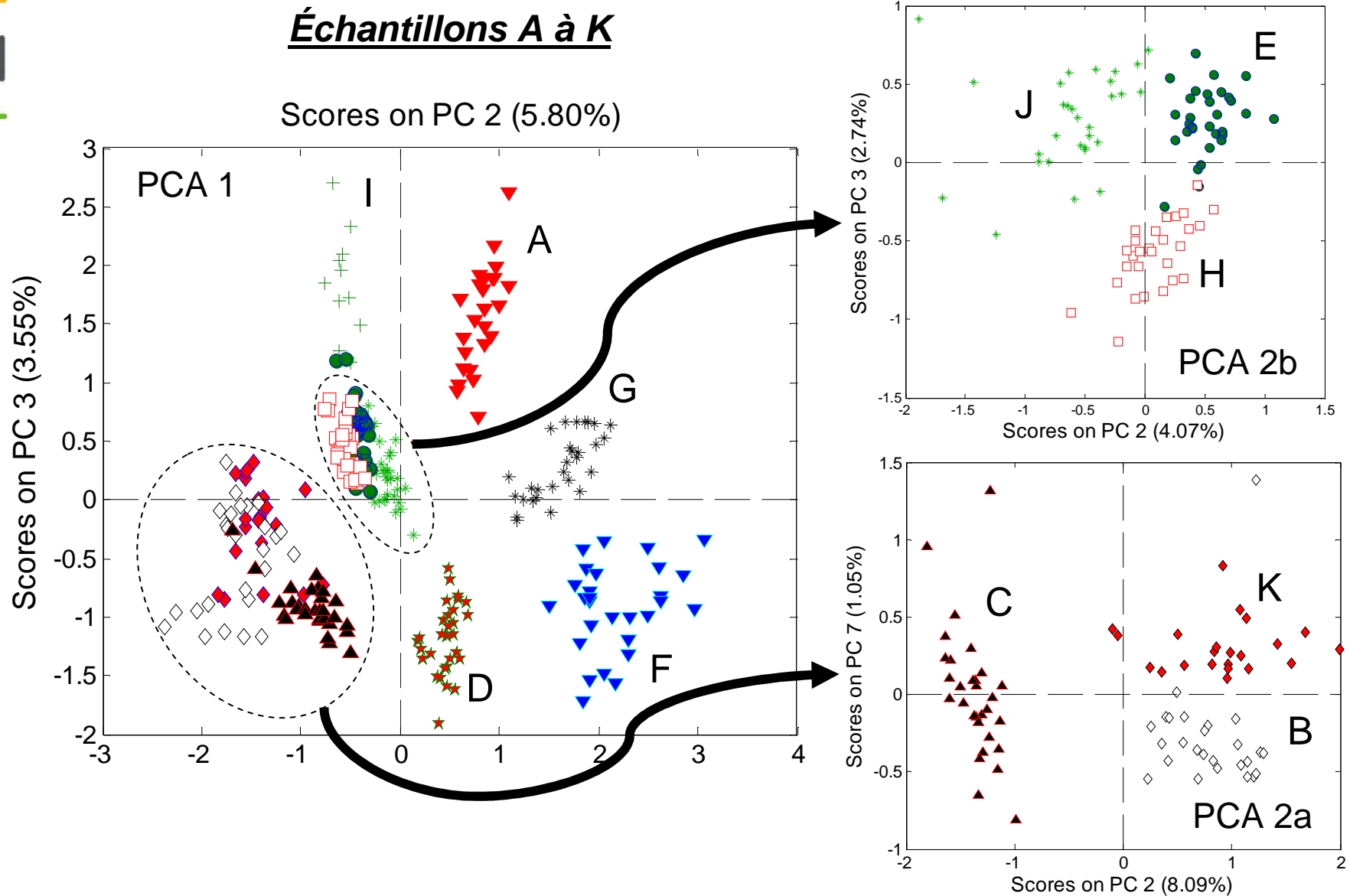
Calculs : Analibs (IVEA), PLS_Toolbox (Matlab)

Démarche d'analyse



1. Analyse des **spectres entiers** → classification par ACP successives / identification d'éléments discriminants
2. Sélection de **41 raies** de ces éléments et calcul de leur intensité
3. **ACP successives** de ces raies → diagnostic visuel
4. Analyse par **SIMCA** de ces raies → automatisation
5. Étude de l'influence du **pouvoir de résolution** du spectromètre sur les performances de classification → utilisation sur site d'un système compact ?
6. Réduction du **nombre de raies** analysées → optimisation du choix du spectromètre

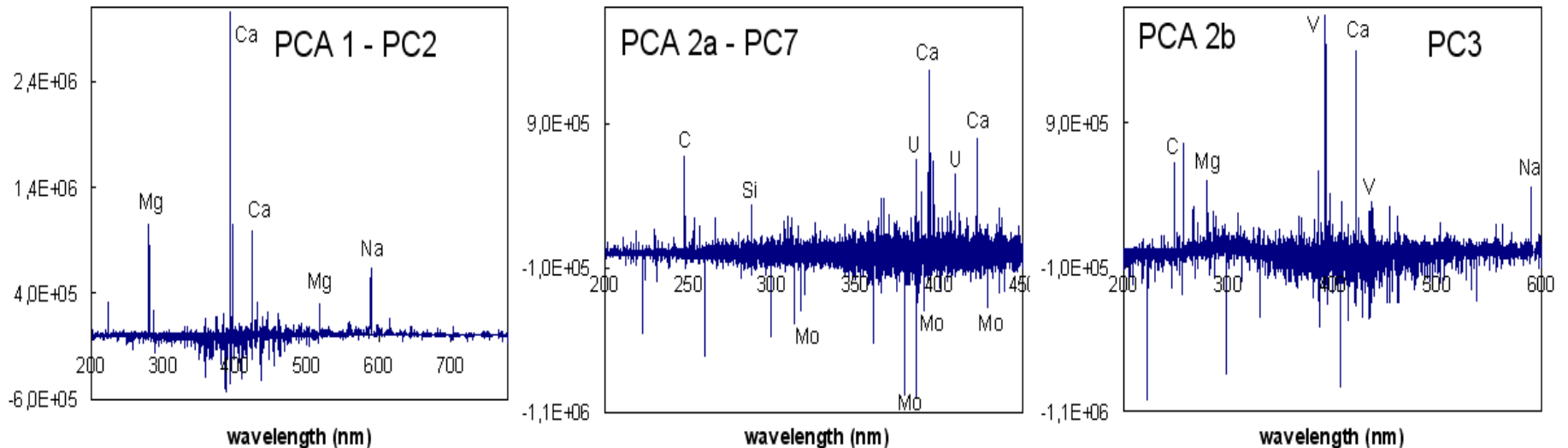
1. ACP des spectres entiers



2. Sélection de raies



- Qu'est-ce qui permet de séparer les échantillons ?
- Analyse des composantes principales → raies discriminantes



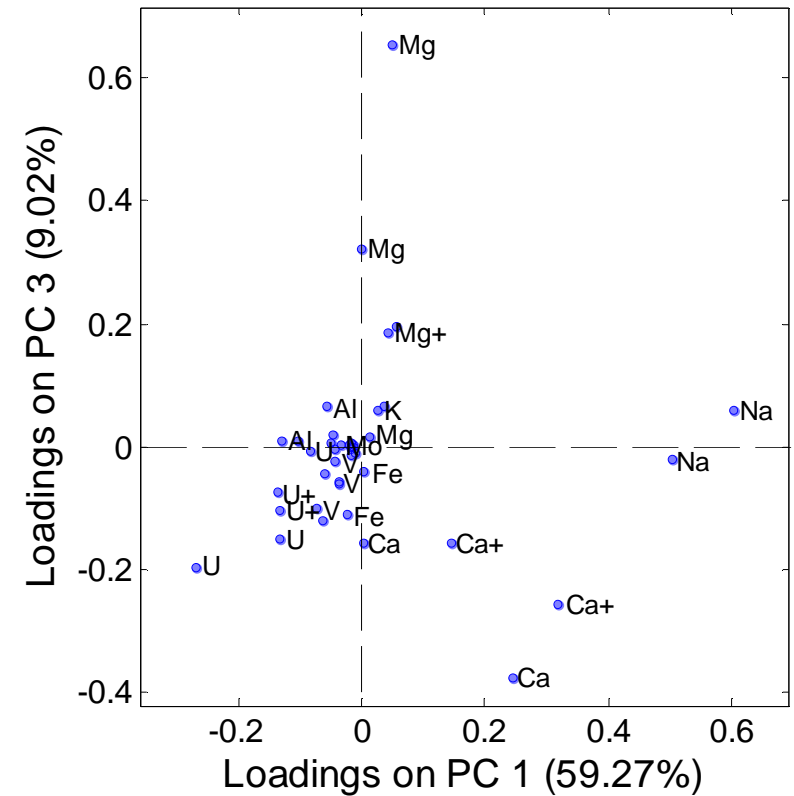
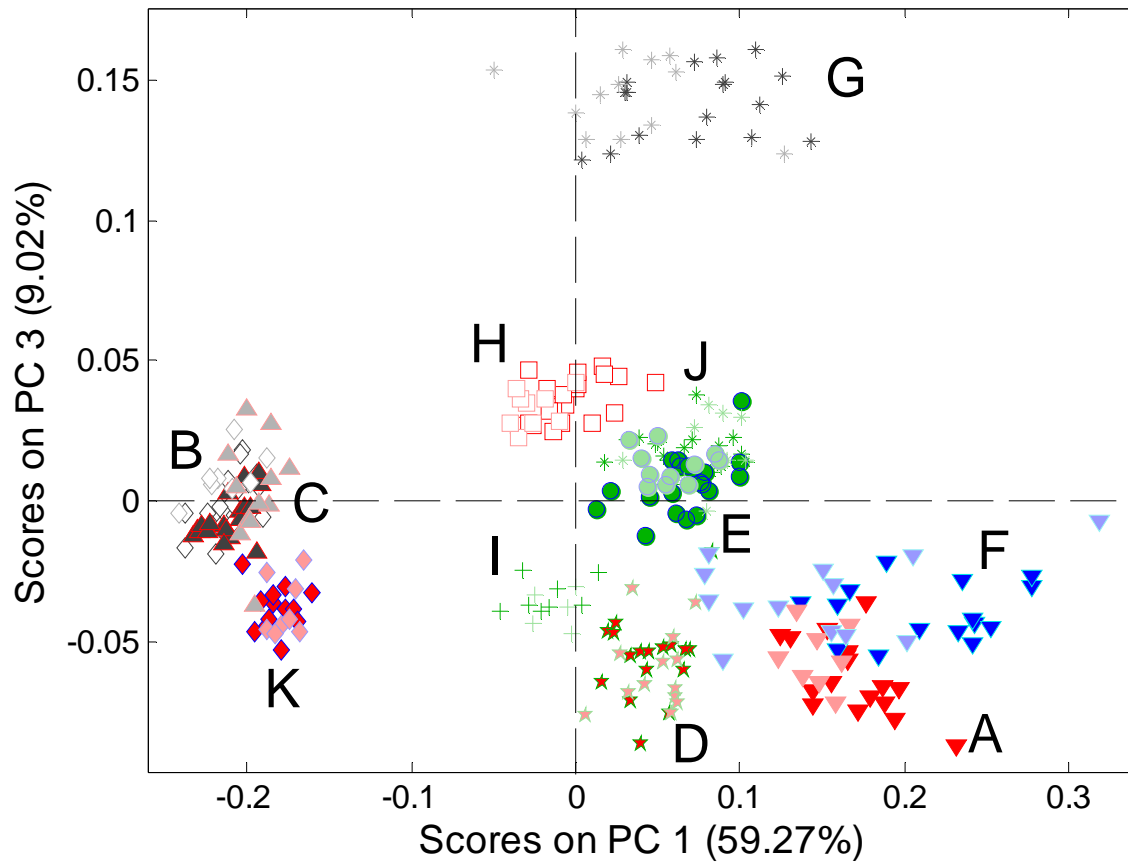
Éléments discriminants :

- Al (3 raies)
- C (1 raie)
- Ca (4 raies)
- Fe (3 raies)
- K (2 raies)
- Mg (5 raies)
- Mo (6 raies)
- Na (2 raies)
- Si (4 raies)
- U (7 raies)
- V (4 raies)

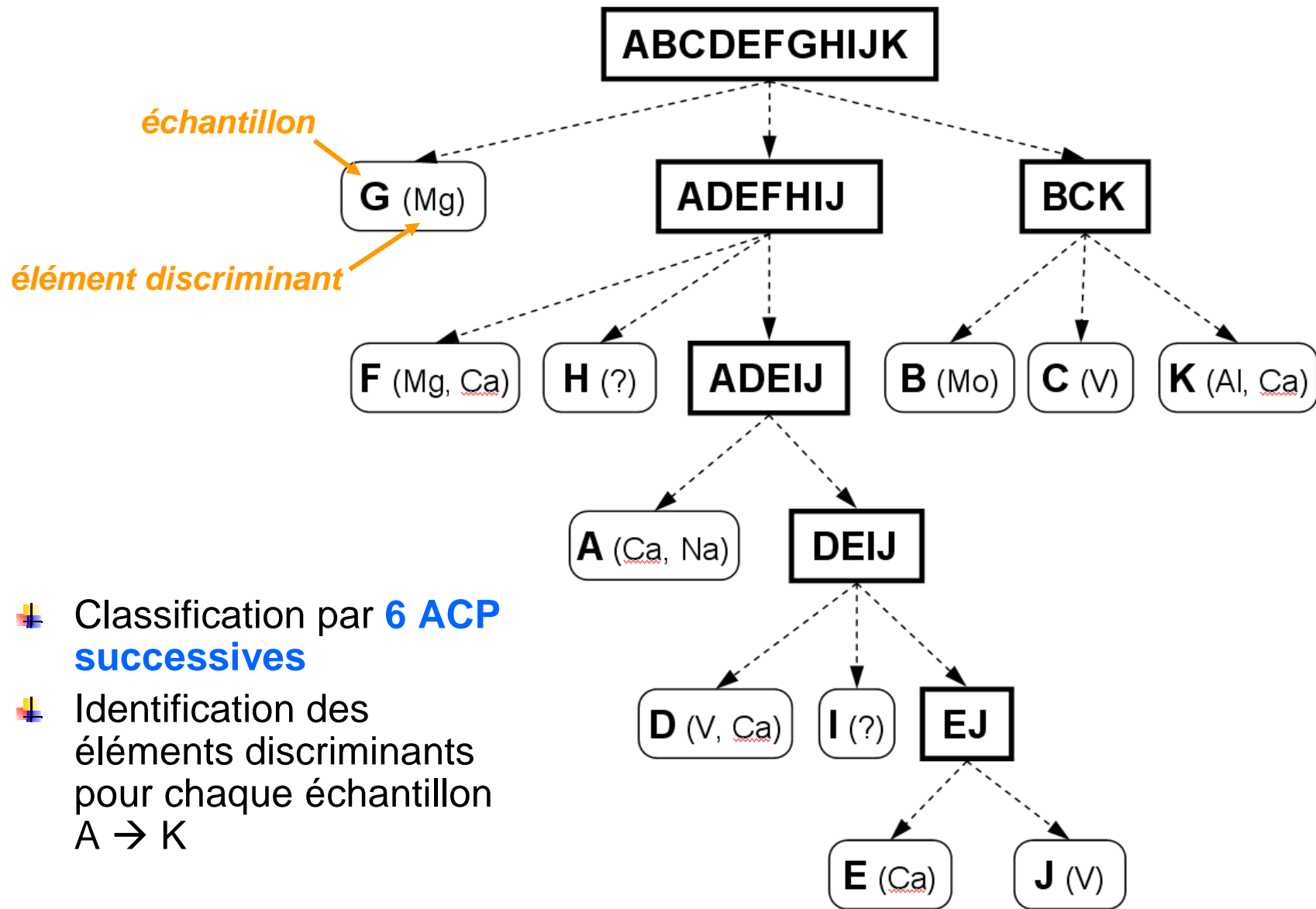
3. ACP des 41 raies sélectionnées



- Objectifs :
 - Améliorer les performances d'identification
 - Interpréter plus facilement les résultats de l'ACP
 - Gagner en temps de calcul



3. ACP des 41 raies sélectionnées

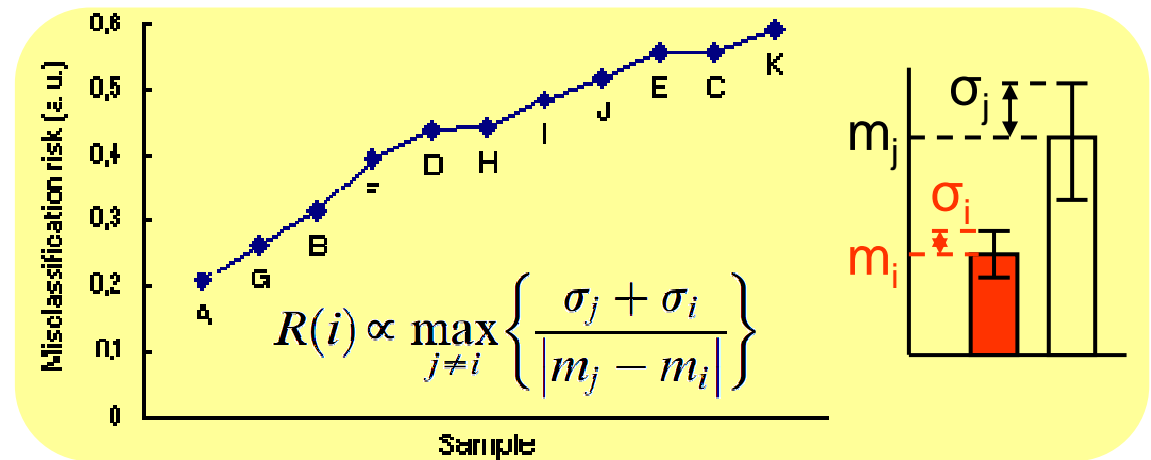
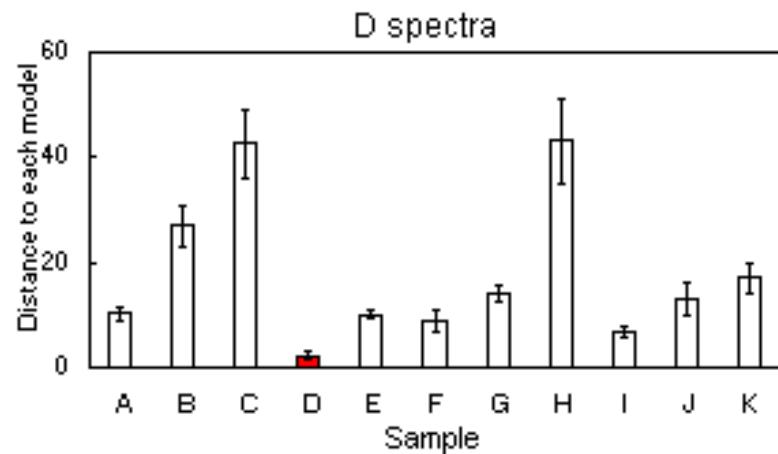
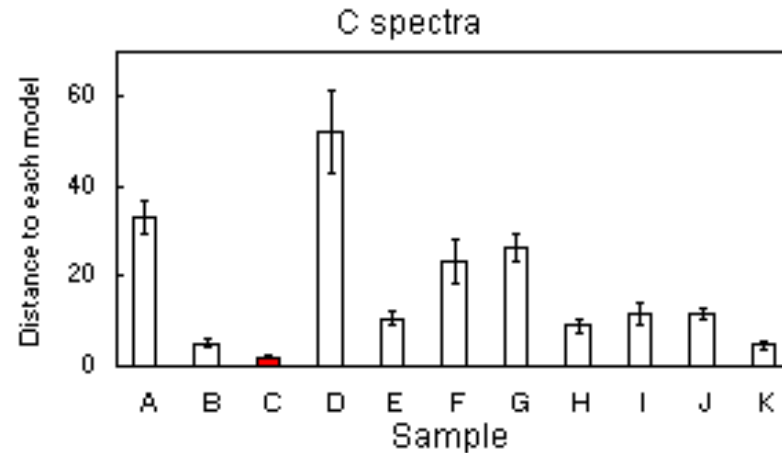
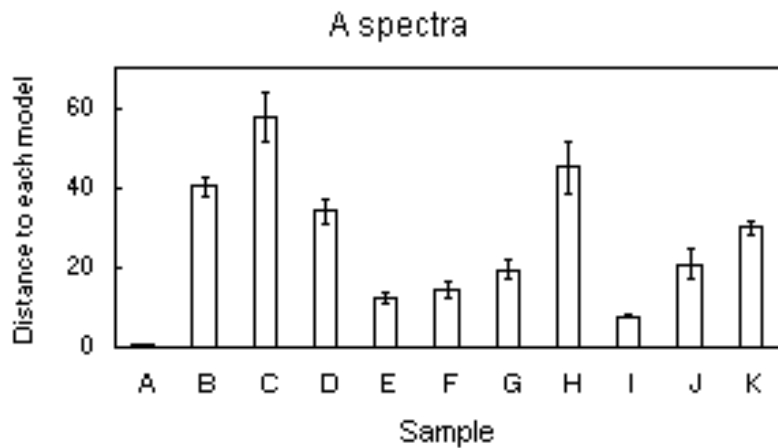


- Classification par **6 ACP successives**
- Identification des éléments discriminants pour chaque échantillon A → K

4. Analyse par SIMCA des 41 raies (lot de test)



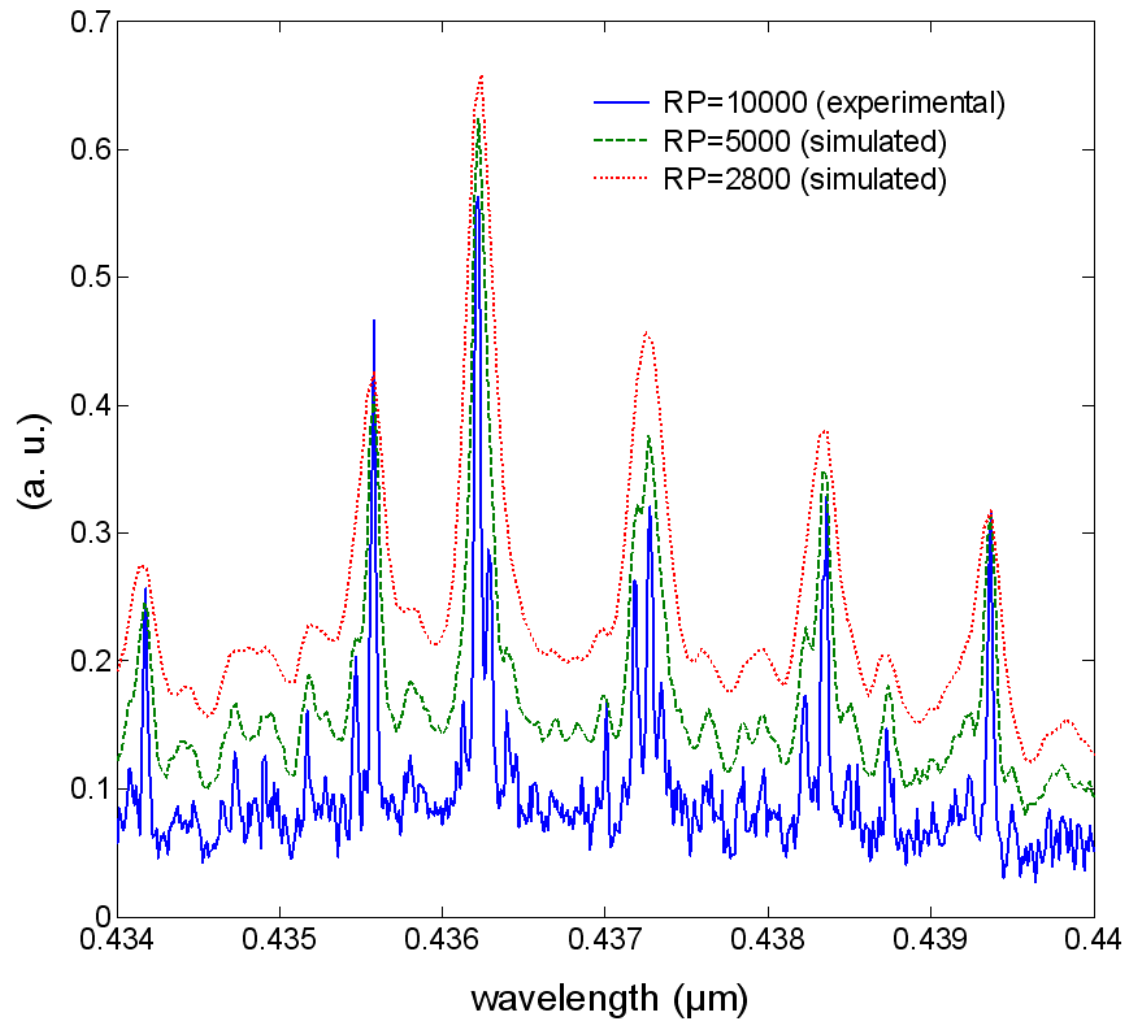
- Représentation de la distance au modèle pour chaque échantillon
- Évaluation du risque de fausse identification
- Classe la plus proche → **taux d'identification correcte 100 %**



5. Influence du pouvoir de résolution



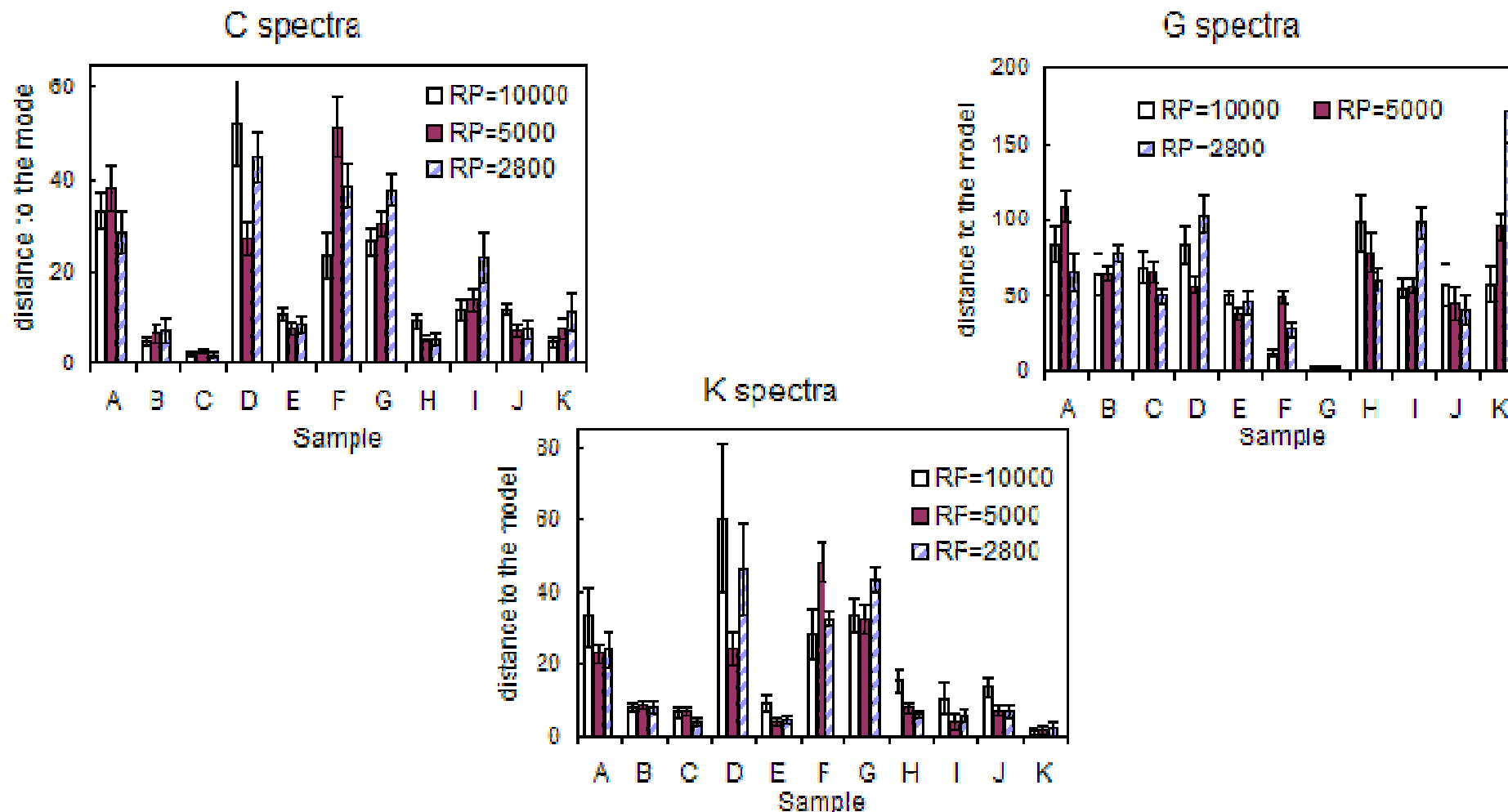
- Simulation de l'utilisation d'un spectromètre de plus faible pouvoir de résolution en convoluant les spectres expérimentaux par une Gaussienne



5. Influence du pouvoir de résolution



- Simulation de l'utilisation d'un spectromètre de plus faible pouvoir de résolution en convoluant les spectres expérimentaux par une Gaussienne



5 (suite) et 6. Influence du nombre de raies



✚ Pour chaque élément, sélection de la raie ayant la plus grande variance → analyse SIMCA avec **10 raies au lieu de 41**

✚ **Taux d'identification correcte** pour les spectres de test :

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
$\lambda/\Delta\lambda = 10000$ (exp.)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\lambda/\Delta\lambda = 5000$ (simul.)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\lambda/\Delta\lambda = 2800$ (simul.)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.86
$\lambda/\Delta\lambda = 2800$ (simul.), 10 raies au lieu de 41	1	1	1	1	0.70	1	1	1	1	1	0.88

✚ **Les performances d'identification restent très bonnes** même à faible pouvoir de résolution / même en divisant le nombre de variables par 4.



- ✚ Traitement de **spectres LIBS très complexes** par méthodes multivariées (analyse « à la main » inenvisageable)

- ✚ **Excellent taux d'identification correcte**, même à basse résolution
→ prometteur pour mesures sur site par instrument compact

- ✚ Évaluation du **risque de fausse classification**

- ✚ Manips et modèle **non représentatifs** des conditions sur site :
 - Adjonction d'un liant
 - Manip sous Ar
 - 1 échantillon par origine

- ✚ **Mesures sur site prévues en 2009**