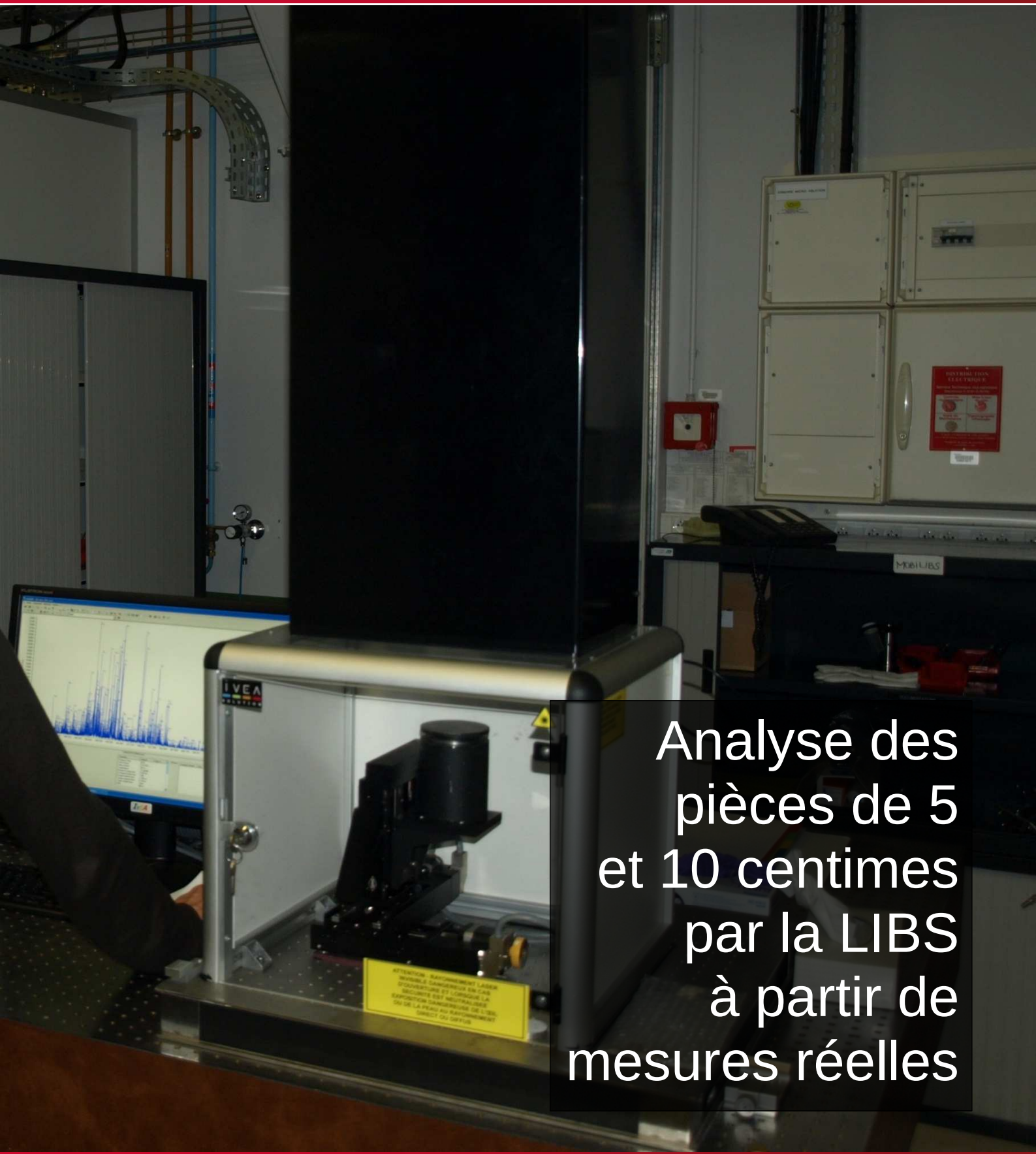
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

LES TP DU CEA



Analyse des pièces de 5 et 10 centimes par la LIBS à partir de mesures réelles

Table des matières

ANALYSE DES PIÈCES DE 5 ET 10 CENTIMES PAR LA LIBS A PARTIR DE MESURES RÉELLES

INTRODUCTION 3

- Les origines de la spectroscopie 3
- Les développements de la spectroscopie 5
- La LIBS ou « le retour de la spectroscopie sur plasma » 7

ACTIVITÉS 10

Objectif 10

Protocole 10

- **Activité 1 :** Une expérience étonnante 10
- **Activité 2 :** Étude de la surface d'une pièce de 5 centimes 11
- **Activité 3 :** Un détail de la surface d'une pièce de 5 centimes 11
- **Activité 4 :** Étude de l'intérieur d'une pièce de 5 centimes 11
- **Activité 5 :** Étude de la surface et de l'intérieur d'une pièce de 10 centimes 12

À L'ATTENTION DU PROFESSEUR 13

Quelques éléments de réponse et quelques remarques 13

ANNEXES 15

- **Annexe 1 :** Principales raies spectrales du fer 16
- **Annexe 2 :** Principales raies spectrales du cuivre 17
- **Annexe 3 :** Principales raies spectrales du sodium 18
- **Annexe 4 :** Principales raies spectrales de l'étain 19
- **Annexe 5 :** Principales raies spectrales de l'aluminium 20
- **Annexe 6 :** Principales raies spectrales du zinc 21

Produit par : CEA / Direction de la Communication / Service Édition Événements

Auteurs : François Saint-Jalm, Professeur de Physique - Chimie à l'Éducation Nationale
et Jean-Baptiste Sirven, Ingénieur de recherche au CEA

Conception graphique : Lucille Colombel, CEA / Direction de la Communication
Image couverture : François Saint-Jalm (CEA)

ANALYSE DES PIÈCES DE 5 ET 10 CENTIMES PAR LA LIBS À PARTIR DE MESURES RÉELLES

INTRODUCTION

Les origines de la spectroscopie

Entre 1859 et 1862, Gustav Kirchhoff et Robert Bunsen posèrent les bases de l'analyse spectrale élémentaire. En 1859, ils découvrirent par ce moyen le césium et le rubidium, deux métaux alcalins. Leur procédé exploitait la propriété qu'ont les substances chimiques introduites dans une flamme de modifier sa couleur. Avant eux, les chimistes observaient cette modification à l'œil nu et s'en servaient comme indice pour orienter l'analyse chimique proprement dite. Kirchhoff et Bunsen améliorèrent cette méthode en décomposant la lumière émise de cette façon à l'aide d'un prisme et en étudiant attentivement les spectres obtenus. Ils pouvaient ainsi procéder à des analyses très fines sur de très petites quantités de matière et découvrir sans doute possible l'existence d'éléments inconnus.

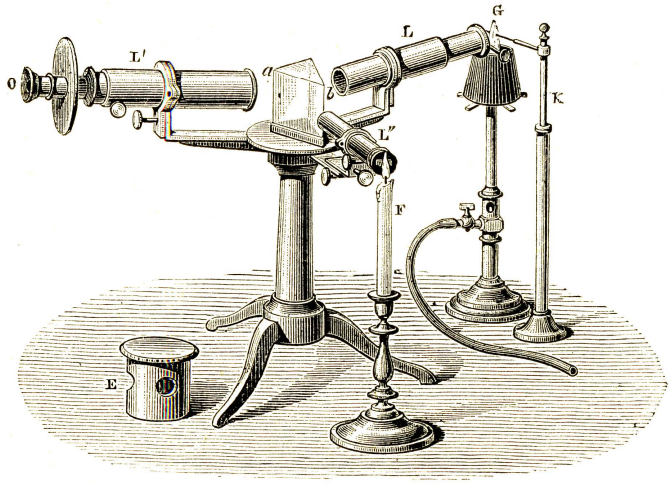
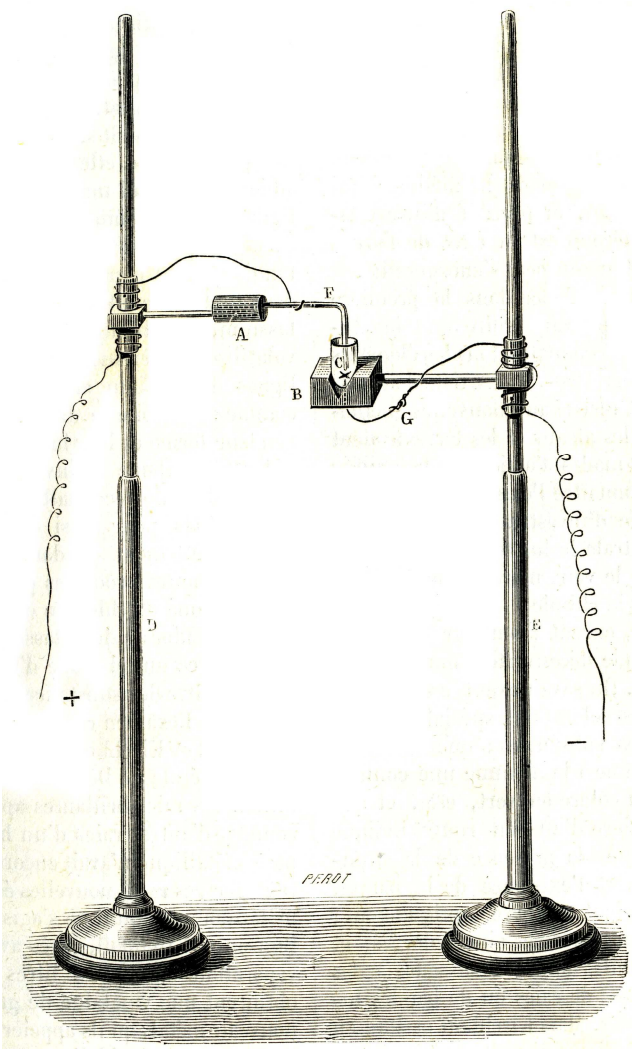


Fig. 586.

Figure 1 *: Spectroscope et bec Bunsen permettant la réalisation de spectres de flammes.*
On remarquera que le collimateur servant à projeter la graduation est éclairé à la bougie !
Édouard Branly : Traité élémentaire de physique,
Paris, V^ve Ch. Poussielgue 1906.

En 1874, Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran améliora encore cette méthode d'analyse en utilisant l'électricité. La substance inconnue était dissoute dans de l'eau contenue dans un récipient dont le fond était relié à la borne négative d'un générateur. Approchant de la surface du liquide une électrode reliée à la borne positive de ce générateur, il faisait apparaître une étincelle dont il décomposait ensuite la lumière à l'aide d'un spectroscope.

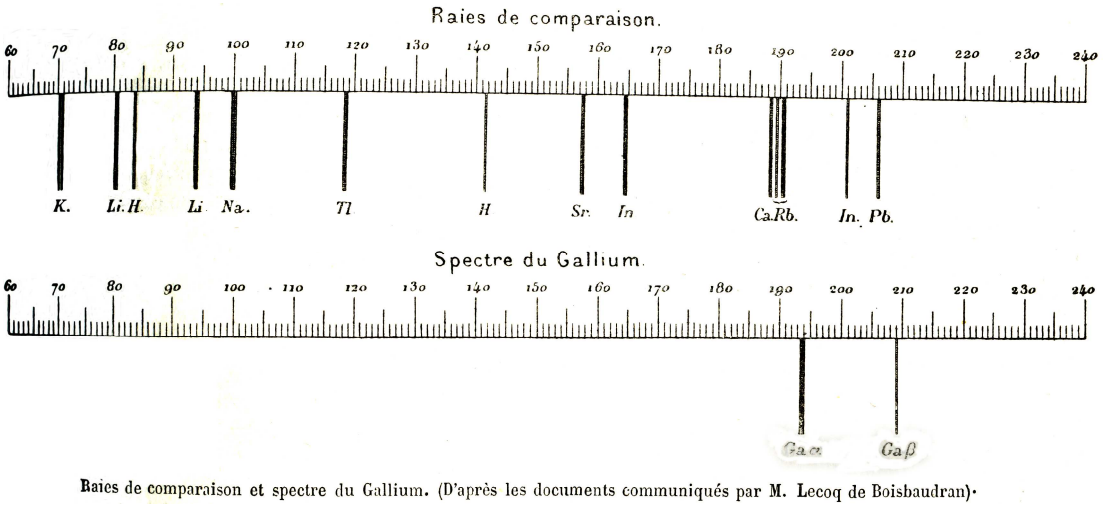


Appareil de M. Lecoq de Boisbaudran, pour l'analyse spectrale
A. Bouchon de liége, relié au support D, et soutenant la tige de platine F, de 0m,001 de diamètre. — C. Petit tube de verre où l'on place la goutte de liquide à analyser, et à la surface de laquelle on fait jaillir les étincelles électriques, dont la lumière est étudiée au spectroscope. — B. Bouchon de liége, soutenant le tube C. et adapté à la potence du support E. — G. Crochet de fil de platine (0m,0003 de diamètre) traversant le tube C.

Figure 2 : *La découverte du Gallium.*
Gaston Tissandier : La Nature, Revue des sciences et de leurs applications aux arts et à l'industrie. 1876 Premier semestre. G. Masson Éditeur.

La matière volatilisée dans l'étincelle étant constituée d'atomes très excités, voire ionisés, on peut dire qu'il s'agissait là de la première analyse spectrale sur plasma jamais réalisée.

Grâce à ce procédé, il découvrit un nouvel élément en 1875 : le gallium.



Raies de comparaison et spectre du Gallium. (D'après les documents communiqués par M. Lecoq de Boisbaudran).

Figure 3 : *Première observation des raies spectrales du gallium. Gaston Tissandier : La Nature, Revue des sciences et de leurs applications aux arts et à l'industrie. 1876 Premier semestre. G. Masson Éditeur.*

Les développements de la spectroscopie

Deux domaines utilisèrent avec profit les propriétés analytiques de la spectroscopie : la chimie et l'astronomie.

En chimie, on comprit vite qu'il était intéressant de procéder à des analyses dans des conditions moins brutales que celles qui caractérisent les flammes et les étincelles électriques. On développa ainsi la spectroscopie d'absorption de substances dissoutes ou de solides partiellement transparents, et cela dans plusieurs domaines de longueur d'onde (infrarouge, visible, ultraviolet). Ainsi, la destruction des édifices chimiques était évitée et l'analyse des composés moléculaires ou cristallins devenait accessible.

En astronomie, l'ingéniosité des observateurs fut aiguillonnée par le fait que, jusqu'à récemment avec les neutrinos, les seules informations nous parvenant des différents objets peuplant notre univers étaient contenues dans la lumière que nous en recevons. Ainsi, une analyse élémentaire et moléculaire des étoiles, de leur atmosphère, des différents nuages de gaz et de poussière qui se trouvent dans l'espace interstellaire des galaxies, par exemple, a permis d'extraordinaires progrès dans la connaissance du monde où nous vivons. Mais ce n'est pas tout. L'étude des décalages en fréquence des différentes raies spectrales (effet Doppler) permet de déterminer la vitesse de rotation d'une étoile sur elle-même tout en ne l'observant que sous la forme d'un point. La démultiplication de certaines raies spectrales en plusieurs raies fines (effet Zeeman) permet la mesure du champ magnétique régnant dans les régions émissives. L'exploitation des observations de la lumière que nous recevons des étoiles sur de longues durées a permis d'étudier (toujours par effet Doppler) leurs modes de vibration (astérosismologie) et d'en tirer des informations sur leur structure interne. On a également réussi à utiliser l'effet Doppler pour détecter l'existence de planètes gravitant autour de certaines étoiles (exoplanètes). À l'échelle des galaxies, on a pu mesurer la vitesse animant les différentes étoiles autour de leur centre et mesurer, lorsqu'il existe,

la masse du trou noir géant qui s'y trouve, et également être amené à supposer l'existence d'une matière invisible mais dotée d'une masse : la matière noire.

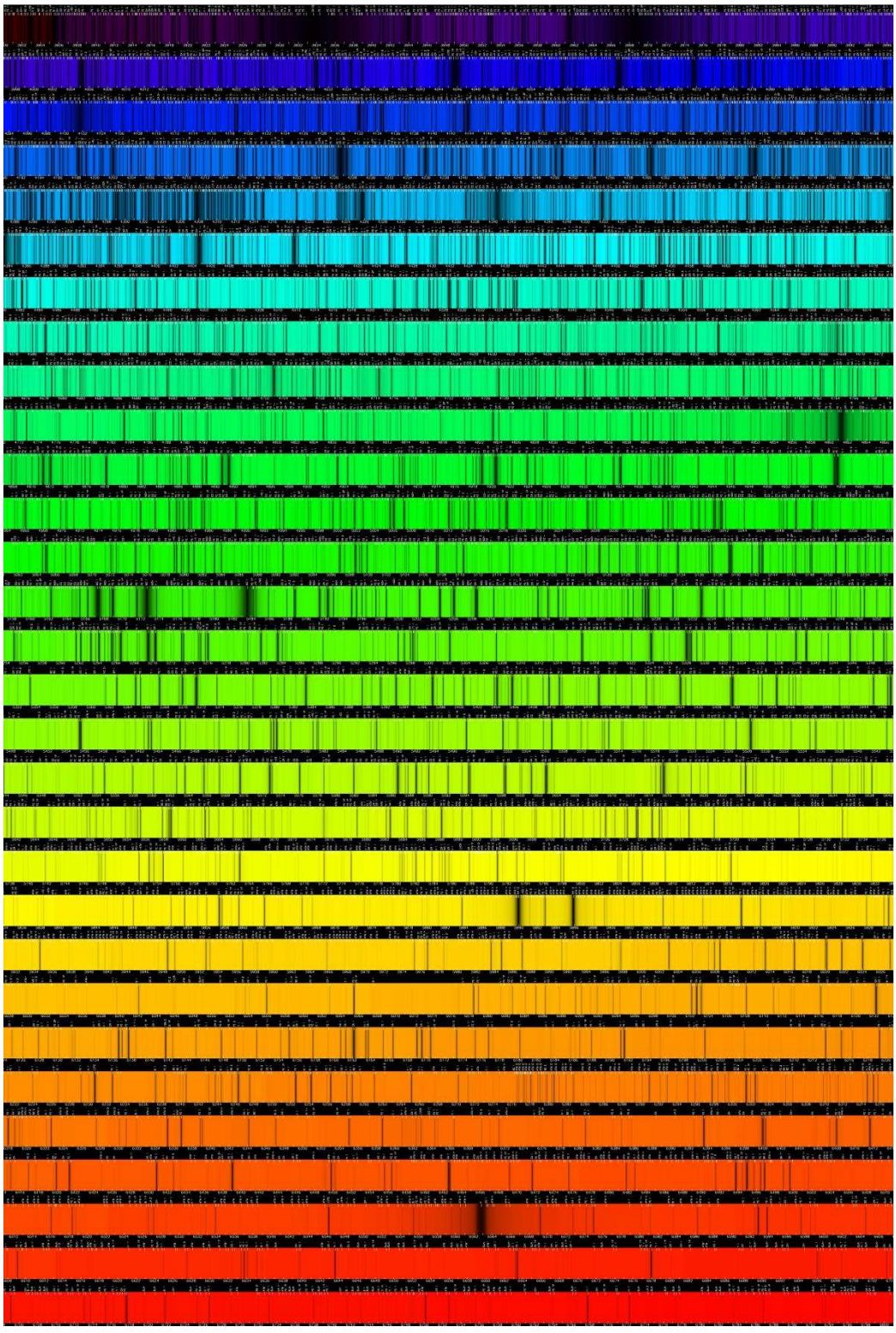


Figure 4 : *Le spectre solaire avec l'identification de chaque raie.*
Image : OBSPM/Lesia

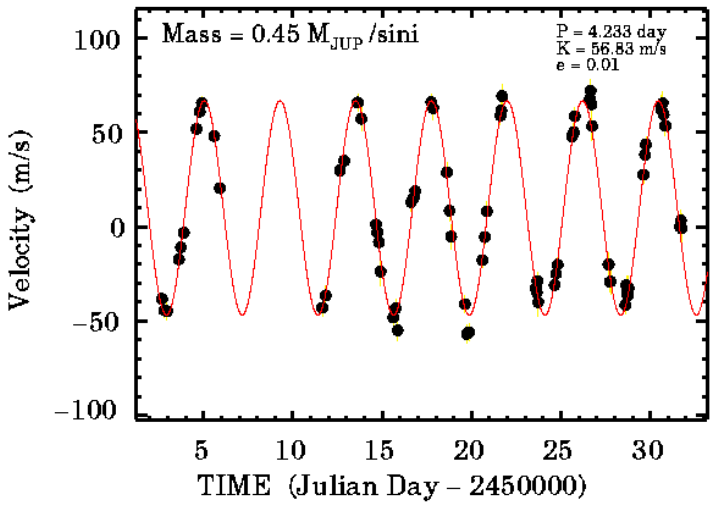


Figure 5 : *Vitesse radiale de l'étoile 51-pegasi mesurée par effet Doppler.*
La période de révolution de la planète qui gravite autour d'elle est de 4,233 jours.
Image : Butler & Marcy

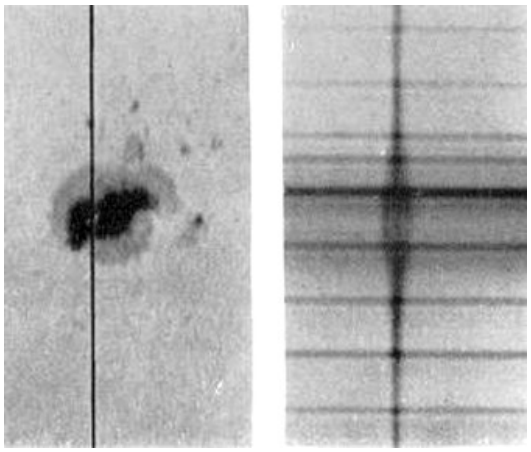


Figure 6 : *Effet Zeeman sur une raie spectrale du soleil le long de la ligne verticale. La démultiplication apparaît à l'endroit de la tache solaire : le champ magnétique y est plus intense et il est possible de mesurer son intensité.*
Image : G.E. Hale, F. Elleman, S.B. Nicholson et A.H.Joy.
The astrophysical journal, Vol 49, pp 153-178, 1919.

La LIBS ou « le retour de la spectroscopie sur plasma »

La première tentative d'utiliser un laser pour créer un plasma dont on se propose d'analyser la lumière émise remonte à 1963.

Avec le développement des lasers et des spectromètres, la technique de spectrométrie d'émission sur plasma créé par laser (LIBS) a connu un regain d'intérêt à partir des années 80. Sa polyvalence et sa capacité à réaliser des mesures rapides et sur site, ont ouvert un large champ d'applications. La détection de composés dangereux a ainsi fait l'objet d'un certain nombre de travaux à cette époque avant de se diversifier largement.

Aujourd'hui, les recherches sur la LIBS concernent des secteurs aussi variés que le nucléaire, la sécurité, les procédés industriels, le patrimoine culturel ou encore la criminalistique. La plus spectaculaire d'entre elles a été en partie mise au point au CEA : il s'agit de l'instrument ChemCam emporté sur Mars par le robot Curiosity.

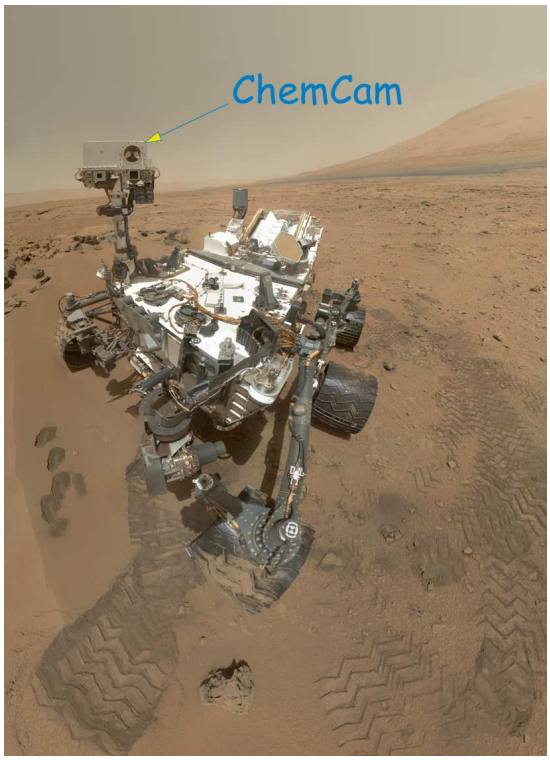


Figure 7 : *Autoportrait*
Image : NASA/JPLCaltech/MSSS

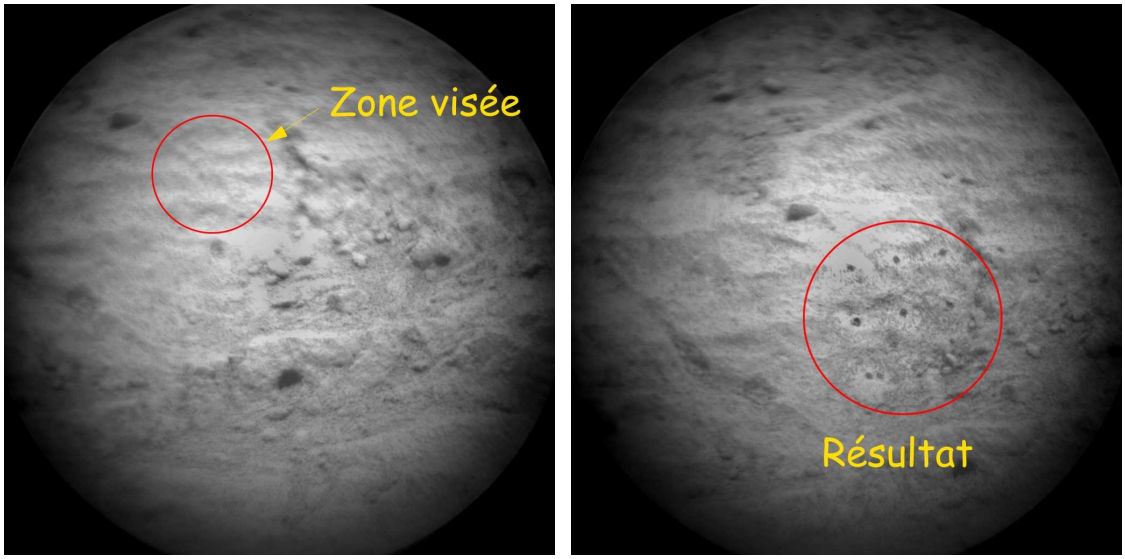


Figure 8 : *Analyse d'une roche martienne par ChemCam*
Images : NASA/JPL-Caltech/LANL

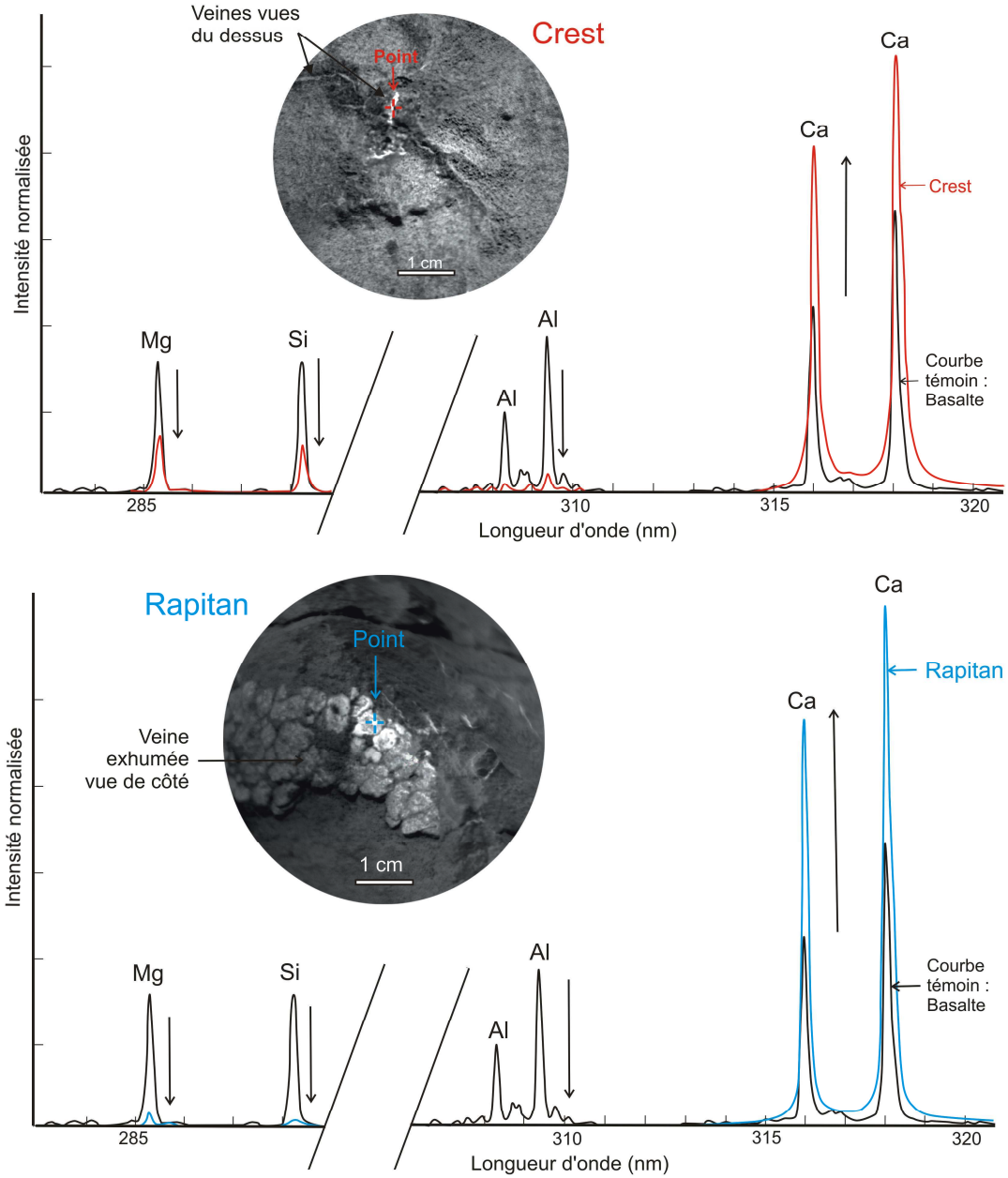


Figure 9 : *Découverte de roches martiennes contenant du calcium.*
Image : NASA/JPL-Caltech/LANL/CNES/IRAP/LPGNantes/CNRS

L'association de l'analyse à distance effectuée par ChemCam avec l'analyse chimique qui est ensuite faite dans le laboratoire embarqué SAM ainsi que l'analyse minéralogique que réalise l'instrument CheMin à l'aide de rayons X, permettra peut-être de savoir si des conditions compatibles avec l'émergence de la vie ont un jour existé sur la planète Mars.

ACTIVITÉS

Objectif

L'objectif de ce TP est de procéder à l'analyse élémentaire de deux pièces de monnaie européennes : les pièces de 5 et 10 centimes d'euro.

Protocole

■ **Activité 1 :** Une expérience étonnante

Prendre une pièce de cinq centimes et une autre de dix centimes. Approcher un aimant.
Que constate-t-on ?

Une analyse élémentaire de la surface et de l'intérieur de ces deux pièces effectuée à l'aide de la LIBS est proposée ci-dessous afin de valider ou d'infirmer les hypothèses qui viennent d'être émises.

Présentation de l'expérience effectuée sur une pièce de 5 centimes
On a effectué une première mesure en surface (une vingtaine de tirs qui forme un plasma d'atomes ionisés. Les atomes du plasma se désexcitent et émettent une série de raies caractéristiques de ces atomes).
Puis on a creusé la pièce avec le faisceau laser (200 impulsions) et on a effectué une deuxième mesure. Le spectre obtenu est bien différent (voir ci-dessous).

Exploitation des données expérimentales faites sur une pièce de 5 centimes
Elles sont dans le fichier « Pièces de centimes d'euros.xlsx » ou « Pièces de centimes d'euros.xls ». Se placer sur la **feuille 1** « **5 centimes** ». Elle comporte les deux séries de mesures (25758 lignes !) et 4 graphiques : Le premier permet de voir d'un coup d'œil que les deux séries de mesures ne donnent pas le même résultat (visualisé en zoom 100 %). Le second graphique correspond à l'étude de la surface. Le troisième correspond à l'étude de l'intérieur de la pièce. Le quatrième est un détail du second.
Six annexes sont également fournies : elles contiennent les données spectrales correspondant à certains éléments. On peut également trouver ces données sur le site :
http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm

[Cliquer sur « Periodic table » puis sur l'élément voulu (lorsqu'on sait un peu ce que l'on cherche), ou sur « finding list » où l'on trouve toutes les raies répertoriées (mais il y a là une quantité de raies dont la longueur d'onde s'approche de celle que l'on cherche à identifier)].

■ **Activité 2 :** Étude de la surface d'une pièce de 5 centimes

- Se placer en « zoom 10% » pour observer à l'écran les graphiques 2 et 3 et se limiter pour commencer au graphique 3 : « Pièce de 5 centimes (Surface) ».
  Repérer la vingtaine de raies spectrales qui sont au-dessus de l'ordonnée 8000. Pour cela on peut soit imprimer le graphique en format A3, effectuer un repérage approximatif à la main et aller chercher les abscisses exactes dans les données numériques qui sont dans les deux premières colonnes (en se replaçant en « zoom 100% »), soit cliquer sur le graphique au niveau de la courbe pour sélectionner la série, puis placer le pointeur au sommet de chaque pic de façon à lire directement l'abscisse du point le plus haut (c'est moins précis car on peut rater le point qui est au sommet).
- Comparer les longueurs d'onde obtenues avec celles qui sont fournies en annexe ou sur le site « nist ».
- Conclure en ce qui concerne la composition de la surface de la pièce de 5 centimes.

■ **Activité 3 :** Un détail de la surface d'une pièce de 5 centimes

- Observer le graphique 4 « Doublet à 589 nm et 589,6 nm » qui se situe sous le graphique 2. C'est un détail du graphique 3.
- À quoi correspond ce doublet ?
- Vérifier dans les annexes à quel élément il correspond.
- Comment expliquer la présence de cet élément à la surface de la pièce ?

■ **Activité 4 :** Étude de l'intérieur d'une pièce de 5 centimes

Passer au graphique 2 « Pièce de 5 centimes : profondeur (après 200 tirs) » et refaire le même travail. Attention il y a beaucoup de raies … il faut commencer par se limiter aux vingt qui sont les plus intenses.
Conclure en ce qui concerne la composition élémentaire de l'intérieur de la pièce.

■ **Activité 5 :** Étude de la surface et de l'intérieur d'une pièce de 10 centimes

Continuer avec le fichier « Pièces de centimes d'euros.xlsx » ou « Pièces de centimes d'euros.xls ». Passer sur la **feuille 2 : « 10 centimes »**.

On a procédé de la même façon qu'avec la pièce de 5 centimes : une première série de mesures a été faite avec 20 « tirs » effectués en surface. Puis on a creusé la pièce en effectuant 300 « tirs » et on a effectué une nouvelle série de mesures avec 20 nouveaux « tirs ».

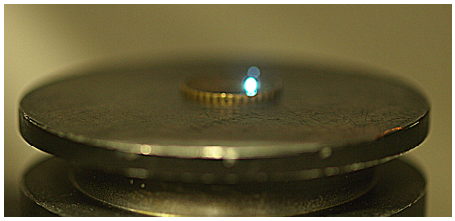


Figure 13 : *Plasma créé par un tir de laser sur une pièce de 10 centimes. Image : François Saint-Jalm (CEA).*

- Visualiser le graphique 1 avec un affichage en zoom 10 %.
- Sélectionner une trentaine de raies parmi les plus intenses.
- Identifier les éléments correspondant à ces raies.
- Explorer la zone comprise entre 280 et 300 nm en traçant les deux courbes dans cet intervalle. Utiliser les données spectrales sur le site : http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/findinglist.htm
- Trouver certaines raies de l'étain.
- Conclure en ce qui concerne les constituants de « l'alliage nordique » dont est constituée la pièce de 10 centimes d'euros.
- Comparer les graphiques 1 et 2, ou visualiser le graphique 3 avec le zoom approprié de façon à pouvoir comparer la composition de la surface et celle de l'intérieur.
- Conclure en ce qui concerne la présence des raies caractéristiques du sodium dans l'un des spectres.

À L'ATTENTION DU PROFESSEUR

Quelques éléments de réponse et quelques remarques

Il faut fournir un aimant à chaque groupe. Pour les pièces, demander aux élèves d'apporter leur monnaie…

Exploitation des données expérimentales faites sur la pièce de 5 centimes

- Étude de la surface de la pièce
  On trouve un grand nombre de raies caractéristiques du cuivre donc celle-ci est recouverte de cuivre ou d'un alliage fait à base de cuivre.

- Un détail de la surface
  C'est le célèbre doublet du sodium. Cette pièce a été manipulée et un peu de sueur s'y est déposée, laissant des traces de chlorure de sodium.

- Étude de l'intérieur de la pièce
  On trouve un grand nombre de raies caractéristiques du fer. L'intérieur de la pièce est constitué de fer (en réalité d'acier).

Analyse de la surface et de l'intérieur de la pièce de 10 centimes

On trouve des raies correspondant au cuivre, à l'aluminium et au zinc. L'alliage dans lequel les pièces de 10, 20 et 50 centimes d'euro est ce qu'on appelle « l'alliage nordique ». Il est composé de 89 % de cuivre, 5 % de zinc, 5 % d'aluminium et 1 % d'étain. Comme ce dernier élément est en faible quantité, les raies émises par les atomes d'étain sont peu intenses par rapport aux trois autres éléments.

Avec les raies du zinc, les observations sont qualitativement compatibles avec la composition de l'alliage nordique.

La composition de l'intérieur de la pièce de 10 centimes semble la même que celle de l'extérieur. En tout cas, il n'y a pas de fer à l'intérieur.

On trouve du sodium en surface. Il est dû à la manipulation de la pièce par l'opérateur : un peu de sueur s'est déposée et a laissé des traces de chlorure de sodium.

ANNEXES

Annexe 1 : Principales raies spectrales du fer

Les données indiquées ci-dessous sont issues de « Basic Atomic Spectroscopic Data » : http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm

LONGUEUR D'ONDE (NM)
243,34951
238,20376
239,56254
240,48858
248,32708
248,81426
249,06443
249,32637
252,28494
258,58758
259,83692
259,93956
260,70871
268,47536
271,90273
273,95474
274,93216
275,57365
278,81047
296,68982
302,001
302,04907
305,74458
340,74597
342,71194
344,06060
346,58606
347,54502
349,05740
352,60408
355,49246
357,00977
358,11931
358,53188
360,88594
361,87678
363,14631
364,78428

LONGUEUR D'ONDE (NM)
367,99133
368,74568
370,92463
371,99348
372,76189
373,48638
373,71316
374,55613
374,82622
374,94854
375,82329
379,95476
381,58403
382,04253
382,58811
382,78225
384,04375
385,99114
387,85732
388,62822
390,29458
400,52419
404,58125
406,35942
413,20581
414,38682
426,04746
427,17607
430,79023
432,57622
438,35449
440,47505
492,05029
496,75967
516,74883
522,71509
526,95376
532,80386
537,14897

Annexe 2 : Principales raies spectrales du cuivre

Les données indiquées ci-dessous sont issues de « Basic Atomic Spectroscopic Data » : http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm

LONGUEUR D'ONDE (NM)
213,5981
261,837
276,637
287,7100
296,116
310,860
324,754
327,396
329,054
330,795
465,112
510,554
515,324
521,820
529,252
570,024
578,213
793,313
809,263

Annexe 3 : Principales raies spectrales du sodium

Les données indiquées ci-dessous sont issues de « Basic Atomic Spectroscopic Data » : http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm

Longueur d'onde (nm)
249,315
261,181
266,100
267,183
267,809
280,952
284,172
288,115
329,054
288,626
290,114
290,492
291,752
291,905
291,985
292,095
292,349
293,774
294,750
295,124
295,240
297,713
297,966
298,063
298,419
305,367

Longueur d'onde (nm)
305,616
309,273
312,442
313,548
313,786
314,571
314,928
316,374
317,906
318,979
321,219
325,796
327,422
328,560
330,135
330,496
331,804
332,769
353,305
363,127
371,107
439,281
445,523
588,9950
589,5924

Annexe 4 : Principales raies spectrales de l'étain

Les données indiquées ci-dessous sont issues de « Basic Atomic Spectroscopic Data » : http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm

Longueur d'onde (nm)
231,7230
233,4812
235,485
242,1694
242,9495
270,6505
283,9976
286,3315
300,9133
303,4115
317,5035
326,2331

Annexe 5 : Principales raies spectrales de l'aluminium

Les données indiquées ci-dessous sont issues de « Basic Atomic Spectroscopic Data » :
http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm

Longueur d'onde (nm)
209,4264
281,6185
308,2153
309,2710
358,6557
390,0675
394,4006
396,152
466,3056
466,68
559,3302
600,641
607,3198
618,342
620,1463
624,336
633,5701

Annexe 6 : Principales raies spectrales du zinc

Les données indiquées ci-dessous sont issues de « Basic Atomic Spectroscopic Data » : http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm

Longueur d'onde (nm)
202,54845
206,20011
206,42266
209,99273
213,85735
250,19945
255,79460
319,631
330,25829
334,50134
468,01359
472,21569
481,05321
492,40132
589,43607

www.cea.fr

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Direction de la Communication | Service Editions - Evènements
91191 Gif-sur-Yvette Cedex | T. +33 (0)1 64 50 16 09

Établissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019