DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

LES TP DU CEA



La LIBS au service de la Police Scientifique

Table des matières

LA LIBS AU SERVICE DE LA POLICE SCIENTIFIQUE

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

ACTIVITES 10

Objectif 10

L'enquête policière 10

Traitement des mesures effectuées 10

- **Réalisation de quatre étalonnages** 11
- **Activité 1** : Tracer les droites d'étalonnage 11
- **Activité 2** : Étude de l'échantillon inconnu 12

Poursuite de l'enquête policière 10

- **Activité 3** : Répondre à certaines questions 13

ANNEXE 14

Aide à l'utilisation des feuilles de calcul 15

- Calcul des sommes de trois pixels 15
- Calcul de la moyenne des sommes de trois pixels 15
- Calcul de l'écart-type des sommes de trois pixels 16
- Calcul de l'erreur relative 16
- Tracé de la courbe *(moyenne des intensités) = f(pourcentage massique)* 16
- Tracé de la courbe de régression 17
- Disposition des barres d'incertitudes 18
- Étude de l'échantillon inconnu 19

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

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

Conception graphique : Lucille Colombel, CEA / Direction de la Communication
Image couverture : NASA

LA LIBS AU SERVICE DE LA POLICE SCIENTIFIQUE

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.

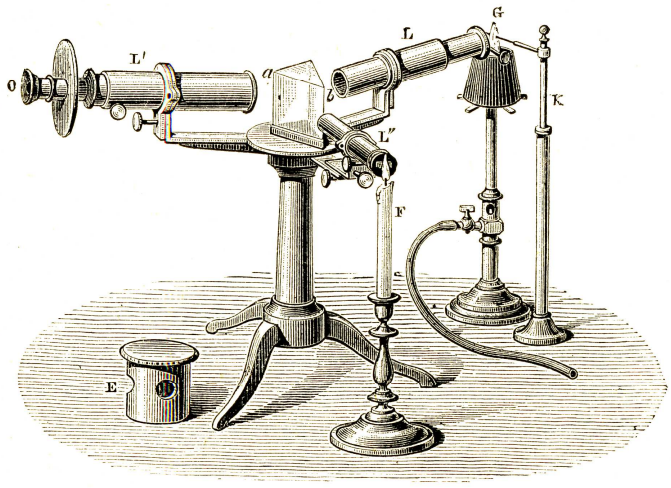
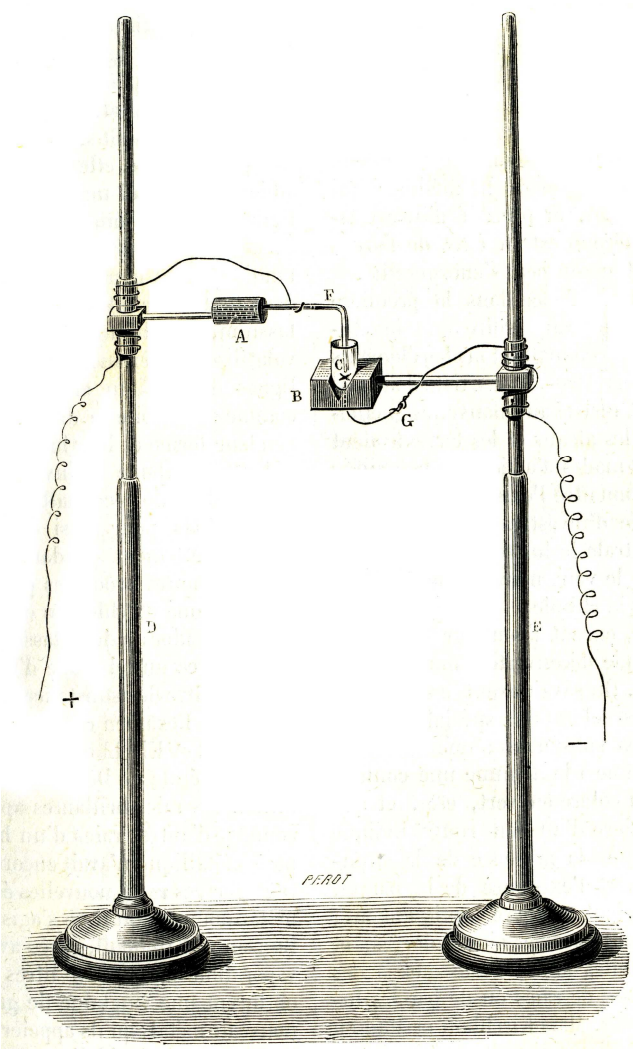


Fig. 586.

***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.

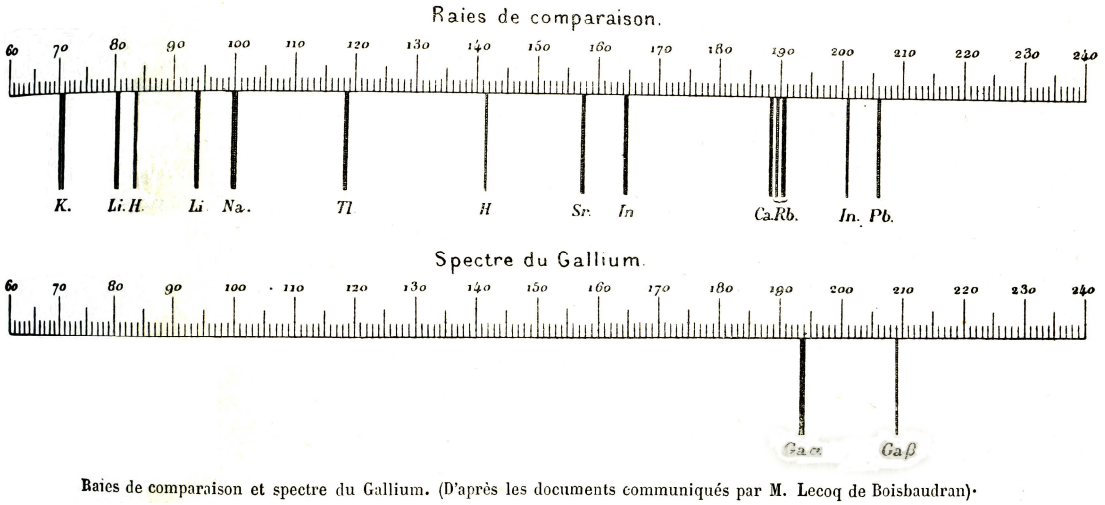


Appareil de M. Lecoq de Boisbaudran, pour l'analyse spectrale
A. Bouchon de liége, relié au support D, et soutenant la tige de platine F, de 0m,001 de diamètre. — C. Petit tube de verre où l'on place la goutte de liquide à analyser, et à la surface de laquelle on fait jaillir les étincelles électriques, 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,0005 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.

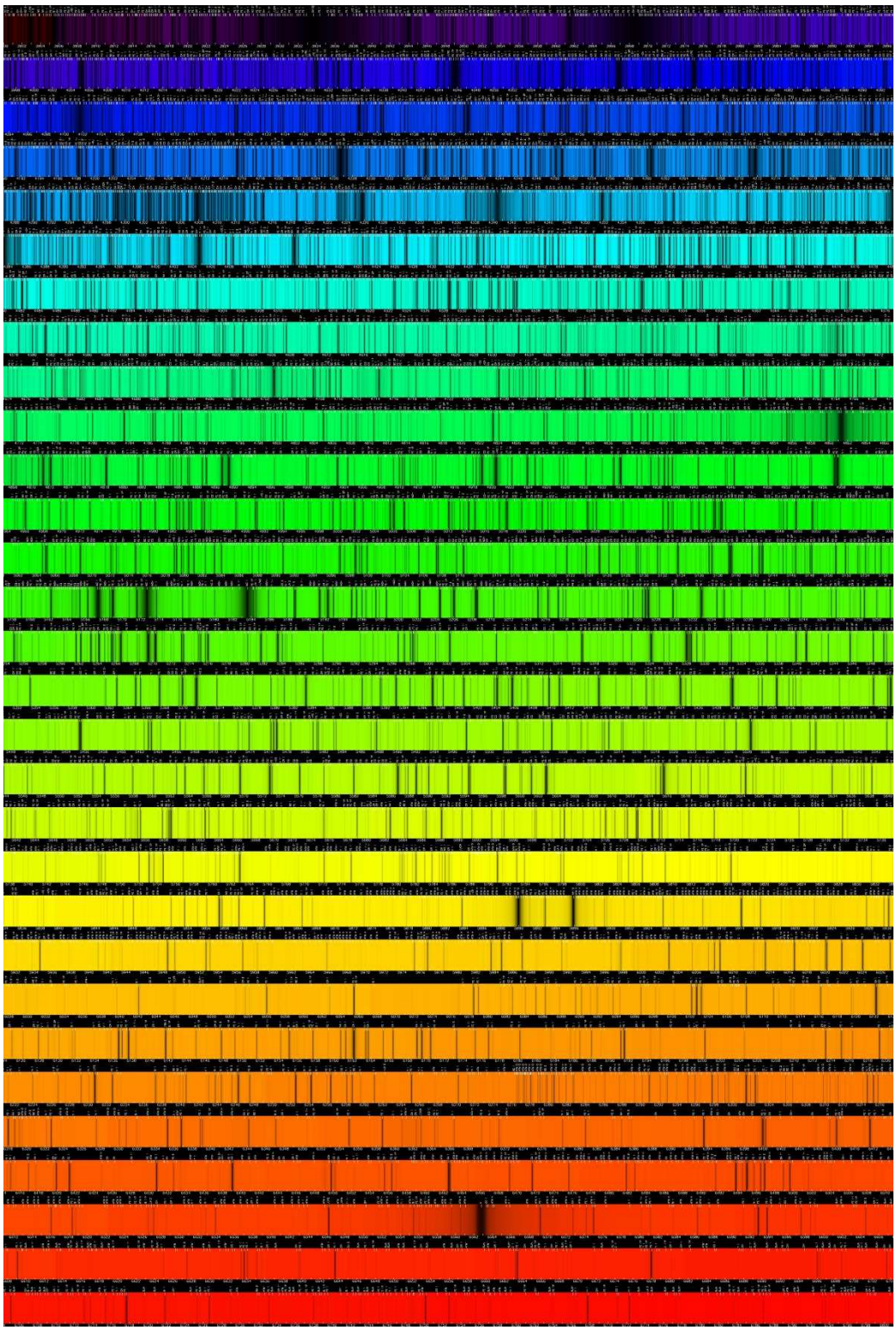


Figure 4 : *Le spectre solaire avec l'identification de chaque raie.*
Image : OBSPM/Lesia.

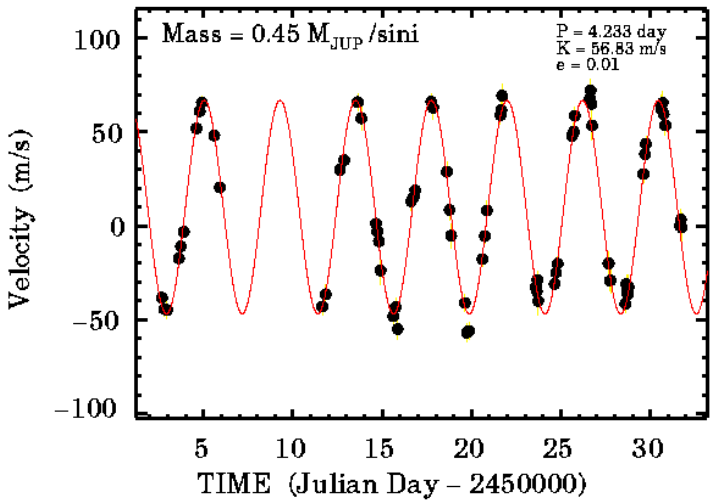


Figure 5 : *Vitesse radiale de l'étoile 51-pegasi mesurée par effet Doppler.*
La période de révolution de la planète qui gravite autour d'elle est de 4,233 jours.
Image : Butler & Marcy

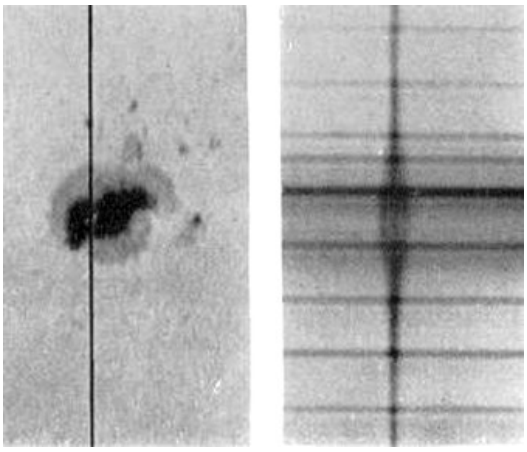


Figure 6 : *Effet Zeeman sur une raie spectrale du soleil le long de la ligne verticale. La démultiplication apparaît à l'endroit de la tache solaire : le champ magnétique y est plus intense et il est possible de mesurer son intensité.*
Crédit Image : G.E. Hale, F. Elleman, S.B. Nicholson et A.H.Joy.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

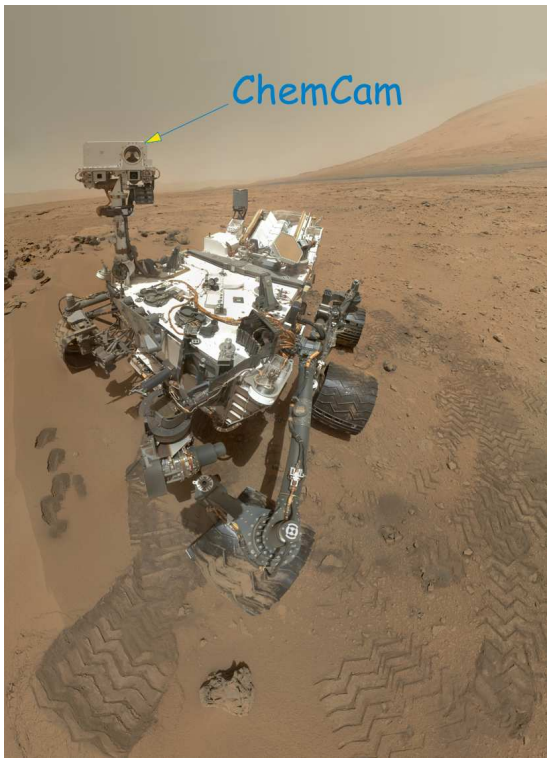


Figure 7 : *Autoportrait*
Image : NASA/JPLCaltech/MSSS

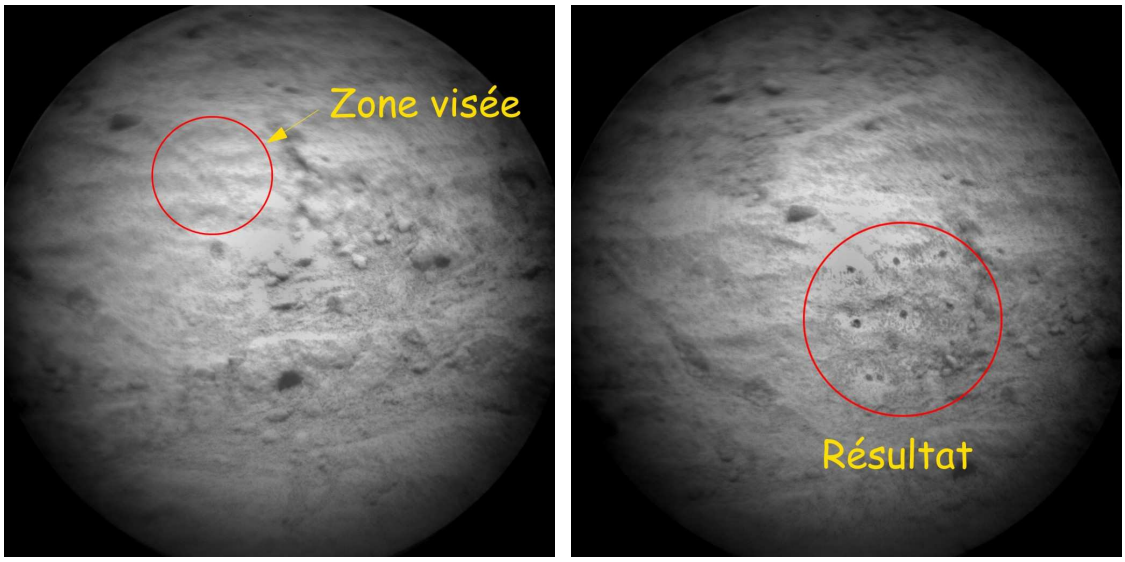


Figure 8 : *Analyse d'une roche martienne par ChemCam.*
Images : NASA/JPL-Caltech/LANL.

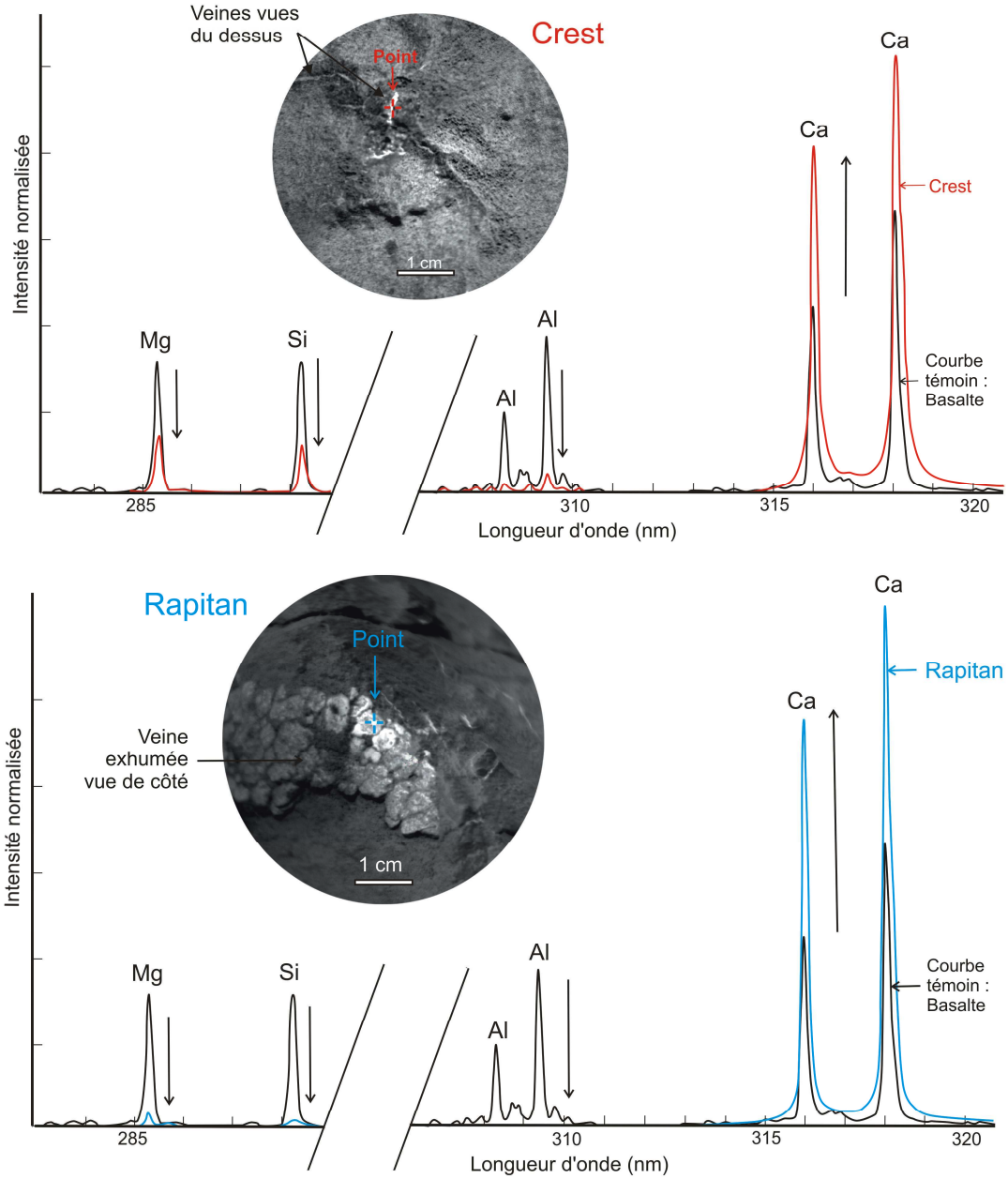


Figure 12 : *Découverte de roches martiennes contenant du calcium.*
Image : NASA/JPL-Caltech/LANL/CNES/IRAP/LPGNantes/CNRS.

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 d'effectuer l'analyse quantitative des impuretés contenues dans un échantillon d'aluminium impliqué dans une enquête policière (police scientifique) afin de démasquer un suspect.

L'enquête policière

Un crime horrible a été commis et on a retrouvé le corps de la victime caché sous des branchages dans une forêt. La police scientifique, rapidement arrivée sur les lieux, passa le secteur au peigne fin. On ne parvint malheureusement pas à trouver de traces de pneumatiques, bien qu'il fût à peu près certain que le corps ait été transporté pour être caché. En effet, la pluie et le temps avaient tout effacé. On peut donc dire qu'à part ce que l'on a trouvé sur le corps de la victime, « les indices étaient plutôt maigres ». Heureusement, l'un des policiers découvrit, à l'embranchement du chemin de forêt avec la route départementale qui mène à la scène de crime, une petite trace métallique sur le muret qui borde ce chemin.

On eut alors recours à la technique LIBS, et on réalisa trente mesures sur ce qui a été ensuite appelé « l'échantillon inconnu ». On calcula alors un « spectre moyen » à partir des trente mesures effectuées et on trouva qu'il s'agissait d'une trace d'aluminium contenant différentes impuretés (cuivre, magnésium, fer et zinc). Il était tentant d'en conclure qu'il s'agissait là d'une trace laissée récemment par la jante d'une roue d'automobile car il n'y avait pas encore d'oxydation visible.

Ensuite les physiciens de la police scientifique se procurèrent quatre échantillons d'aluminium contenant les impuretés « susdites » en différentes quantités connues. Pour chacun, ils réalisèrent trente spectres à partir desquels un spectre moyen fut calculé. Puis il fallut sélectionner une raie spectrale caractéristique de chaque impureté. Cette raie devait être assez intense et relativement isolée des autres raies émises par le plasma créé lors de la mesure. Dans une première approche, on peut penser que son intensité devrait être proportionnelle à la concentration massique de l'impureté émettrice. Cette proportionnalité a donc été exploitée.

Ainsi, pour chaque raie choisie (c'est-à-dire pour chaque impureté), une droite d'étalonnage a été tracée à partir des mesures faites sur les quatre échantillons connus. L'équation donnant l'intensité de la raie en fonction de la concentration massique de l'impureté a ainsi été calculée par nos physiciens-policiers pour chaque élément concerné.

Ensuite, utilisant ces équations et les mesures faites sur la trace trouvée sur le muret, ils ont calculé la concentration massique en cuivre, magnésium, fer et zinc de la trace d'aluminium qui constitue l'un des seuls indices matériels à la disposition des enquêteurs.

Traitement des mesures effectuées

■ Réalisation de quatre étalonnages

- Présentation des données fournies : Quatre échantillons connus d'alliage d'aluminium ont donc été étudiés. Pour chacun, 30 spectres ont été réalisés (30 mesures) et un spectre moyen en a été tiré. Ils sont accessibles dans les fichiers informatifs : « Échantillon Al 3326.xlsx », « Échantillon Al 42423.xlsx », « Échantillon Al 63698.xlsx » et « Échantillon Al 68404.xlsx ». Les données de l'échantillon « inconnu » sont dans le fichier « Échantillon inconnu.xlsx ». Ces fichiers contiennent aussi les profils des raies qui serviront dans ce TP. Il n'est pas question de les exploiter ici : chaque mesure conduit à 53 858 valeurs ! Avec trente mesures, nous disposons par échantillon de 1 615 740 valeurs !!

  Les raies spectrales sélectionnées sont présentées de façon comparative dans le fichier informatif : « Données sur les raies étudiées.xlsx ». Il peut être utile de visualiser les profils des quatre raies : on peut ainsi voir que l'intensité de ces raies n'est pas la même selon les échantillons dont la composition massique est indiquée.

  La concentration massique des quatre impuretés est également donnée, pour chaque échantillon, dans le fichier de calcul nommé « Courbes d'étalonnage.xlsx ».

■ **Activité 1 :** Tracer les droites d'étalonnage

Le travail se fait donc sur le fichier « Courbes d'étalonnage.xlsx ». Il comporte une feuille pré-remplie, avec les résultats de mesure, pour chaque impureté (et donc pour chaque raie étudiée). Commencer par le cuivre en suivant bien les instructions, puis refaire le même travail pour les autres éléments.

Une aide détaillée est fournie en annexe pour celles et ceux qui ont des difficultés à utiliser les immenses potentialités du tableur. Cette aide se situe au niveau « débutant » et il est évidemment possible de s'en passer.

Pour chaque élément étudié, et pour chaque échantillon, on a retenu les mesures obtenues pour trois pixels du spectromètre centrés sur le maximum d'émission de chacune des raies (voir le profil des raies sur les fichiers cités ci-dessus).

- Il faut, pour commencer, faire la somme des intensités des trois pixels, puis calculer la moyenne et l'écart-type de ces sommes.

- Il est recommandé de calculer « l'erreur relative » sur cette moyenne.

- Ces deux grandeurs (moyenne et écart-type), une fois calculées, se recopient automatiquement dans le tableau qui résume les résultats et qui contient aussi la donnée des pourcentages massiques de l'élément étudié dans chaque échantillon. Ce tableau est celui qui est situé au-dessus de la partie relative à l'échantillon inconnu.

- Ensuite, il faut tracer la courbe (*moyenne des intensités*) = f(*pourcentage massique*) à partir des valeurs de ce tableau (on ne mettra que les points).

- On s'efforcera de placer les barres d'erreur sur les points portés sur ce graphique.

- Il faut ensuite tracer la droite de régression linéaire passant au plus près des points obtenus.

- On doit enfin trouver l'équation de la droite de régression linéaire ainsi que le coefficient de corrélation de cette droite avec les points utilisés.

■ **Activité 2 :** Étude de l'échantillon inconnu

- Il faut effectuer exactement les mêmes calculs sur l'échantillon inconnu et trouver, pour lui, la « moyenne des sommes de trois pixels ».

- On doit enfin utiliser ce résultat et l'équation obtenue précédemment pour en tirer le pourcentage massique de l'élément étudié et contenu dans l'échantillon inconnu impliqué dans l'enquête policière. Ce calcul doit être effectué dans la ligne « Pourcentage trouvé ». Ce résultat se recopie de lui-même dans la feuille « Résultats ».

- Une fois ce travail effectué pour toutes les impuretés envisagées, on aura, sur la dernière feuille du fichier, la composition complète de l'échantillon inconnu.

Poursuite de l'enquête policière

Finalement, après de nombreuses recherches effectuées à l'aide de méthodes d'enquête plus classiques, deux suspects ont été trouvés.

Le premier suspect est *Othon Frédéric Wilfrid Aristidès (boucher)*.

La composition des jantes en aluminium de son automobile est la suivante :
Aluminium : 98,9 % ; Cuivre : 0,45 % ; Magnésium : 0,24 % ; Fer : 0,19 % ; Zinc : 0,22 %.

Le deuxième suspect est *Georges Jacques Babylas Blondeaux (agent d'assurances)*.

La composition des jantes en aluminium de son automobile est la suivante :
Aluminium : 98,9 % ; Cuivre : 0,02 % ; Magnésium : 0,93 % ; Fer : 0,11 % ; Zinc : 0,04 %.

■ **Activité 3 :** Répondre aux questions suivantes

1. Les résultats de mesures et calculs faits sur l'échantillon inconnu permettent-ils d'écarter les deux suspects ?

2. Permettent-ils d'écarter l'un des deux suspects et si oui, lequel ?

3. Dans le cas où seul un des deux suspects a été écarté, l'autre (quel est son nom ?) est-il coupable ?

4. Est-on dans un cas de figure où il est impossible de conclure ?

Pour répondre à ces questions, il peut être utile d'effectuer quelques calculs. Il est possible de les faire dans la feuille « résultats ».

ANNEXE

Aide pour l'utilisation des feuilles de calcul (version débutant)

Calcul des sommes de trois pixels

- Cliquer sur la case située sous les trois données (ligne « somme de trois pixels »).
- Écrire : =somme(
- Faire alors un « glissé » avec la grosse croix du pointeur sur les trois cases concernées en appuyant sur le bouton gauche de la souris.
- Écrire :)
- Appuyer sur la touche : Entrée. … la somme est calculée.
- Si nécessaire, resélectionner la case précédente.
- Placer le pointeur (grosse croix) d'Excel sur le petit carré en bas à droite de la case choisie. La grosse croix devient une petite croix. Faire alors un glissé latéral avec le bouton gauche appuyé en couvrant toutes les cases où l'on souhaite voir les sommes calculées. Une fois le bouton gauche relâché, les trente sommes sont calculées !

Calcul de la moyenne des sommes de trois pixels

- Cliquer sur la case concernée par ce calcul (case AG7 dans le cas de l'échantillon Al3326) pour la sélectionner.
- Écrire : =moyenne(
- Faire comme ci-dessus un glissé (avec le bouton gauche appuyé) sur les trente cases où se trouvent les sommes précédemment calculées.
- Écrire :)
- Appuyer sur la touche : Entrée. … la moyenne est calculée.

Calcul de l'écart-type des sommes de trois pixels

- Cliquer sur la case concernée par ce calcul (case AH7 dans le cas de l'échantillon Al3326).
- Écrire : =ecartype(
- Faire comme ci-dessus un glissé (avec le bouton gauche appuyé) sur les trente cases où se trouvent les sommes précédemment calculées.
- Écrire :)
- Appuyer sur la touche : Entrée. … l'écart type est calculé.

Calcul de l'erreur relative

- Sélectionner la case concernée par ce calcul (case AL7 pour l'échantillon Al3326).
- Écrire : =100*
- Cliquer sur la case AH7
- Écrire : /
- Cliquer sur la case AG7
- Appuyer sur la touche : Entrée

Tracé de la courbe (*moyenne des intensités)=f(pourcentage massique)*

Plusieurs méthodes permettent de créer un graphique à partir des données contenues dans la feuille de calcul. Ici, plusieurs sources d'ennui s'accumulent et nous conduisent à utiliser une méthode indirecte. En effet, certaines données figurent dans des cases résultant de la fusion de plusieurs cases (les cases H31 à H34), de plus, les données destinées à constituer les abscisses se trouvent après celles qui serviront pour les ordonnées. Donc, bien suivre les instructions suivantes :

- Placer le pointeur sur une case vierge, par exemple la case P27.

- Cliquer sur l'onglet « Insertion », puis sur l'option « Nuage de points » et enfin choisir « Nuage de points avec marqueurs uniquement ». Un graphique vierge apparaît alors.

- Effectuer un clic droit sur le zone de traçage et choisissez « Sélectionner des données ». Une fenêtre s'ouvre avec comme plage de donnée l'indication « ='Cu 327,4 nm'!$P$27 ». Effacer cette information.

- Cliquer sur « Ajouter ». Une nouvelle fenêtre s'ouvre.

- Cliquer sur la zone intitulée « Valeurs de la série des abscisses X », puis cliquer sur l'onglet de la feuille de calcul (tout en bas, là où est écrit « Cu 327,4 nm »). L'indication ='Cu 327,4 nm'! apparaît.

- Ajouter alors manuellement $H$31:$H$34.

- Cliquer sur la zone intitulée « Valeurs de la série des abscisses Y », effacez « ={1} », puis cliquer sur l'onglet de la feuille de calcul. L'indication ='Cu 327,4 nm'! apparaît de nouveau.

- Ajouter alors manuellement $B$31:$B$34 ou faites glisser votre pointeur sur ces cases (ici, pas de problème de cases fusionnées).

- Cliquer sur « OK », puis de nouveau sur « OK ». Les points sont déjà sur le graphique.

- Si vous en avez le temps, et si vous appréciez une belle présentation, vous pouvez ajouter un titre au graphique ainsi qu'aux axes en restant avec le graphique sélectionné et en cliquant sur l'onglet « Disposition » situé en dessous de l'information « Outils de graphiques » de la barre d'outils. Vous pouvez enlever l'information « Série 1 », redimensionner et mieux placer ce graphique sur votre feuille.

Tracé de la droite de régression

- Faire un clic droit sur un des points de la série tracée.

- Choisir « Ajouter une courbe de tendance » dans la boîte de dialogue qui s'est ouverte.

- Choisir l'option « linéaire » et cocher en bas de la nouvelle boîte de dialogue les cases correspondant à « Afficher l'équation sur le graphique » et à « Afficher le coefficient de détermination (R^2) sur le graphique ». Fermer cette boîte.
- L'équation est maintenant apparente ainsi que le coefficient R^2. Plus la valeur de celui-ci est proche de « 1 », plus les valeurs de la série conviennent pour une régression linéaire.

Disposition des barres d'incertitude

Comme on n'a pas d'information sur l'incertitude relative aux pourcentages massiques des différents éléments dans les échantillons connus, on ne placera ici que les barres d'erreur relatives aux intensités et qui ont été estimées grâce au calcul de l'écart type des trente mesures effectuées. Pour cela, utiliser la procédure suivante :

- Faire un clic gauche sur le graphique si celui-ci n'est pas sélectionné.
- Choisir l'onglet « Disposition » dans la zone de la barre d'outils intitulée « Outils de graphiques », puis dans la partie « Analyse » cliquer sur « Barres d'erreur » et sur « barres d'erreur avec pourcentage » ou sur « barres d'erreur avec écart type ». Peu importe quel type de barres d'erreur a été choisi : vous allez régler ces barres sur l'écart type que vous avez calculé et qui se trouve reporté dans les cases C31 à C34. L'important est que les barres d'erreur provisoires que vous avez soient bien visibles.
- Faire un clic droit sur une des barres d'erreur horizontales et cliquer sur « supprimer ».
- Faire un clic droit sur les barres d'erreur verticales et cliquer sur « format des barres d'erreur ». Une boîte de dialogue s'ouvre.
- Choisir l'option « Personnalisé » et cliquez sur le bouton « Spécifier une valeur ». Une nouvelle boîte de dialogue s'ouvre.
- Pour la « Valeur d'erreur positive », cliquer d'abord sur le carré à droite pour faire apparaître toute la ligne, laissez « ={1} » surligné et cliquez sur l'onglet de la fenêtre. On voit alors écrit : « ='Cu 327,4 nm'! ». Puis ajouter au clavier : « $C$31:$C$34 ». Enfin cliquer sur le carré de droite pour revenir à la fenêtre précédente.
- Faire exactement la même chose pour la « Valeur d'erreur négative ».

Étude de l’échantillon inconnu

On peut maintenant passer à l’étude de l’échantillon inconnu dont les données se trouvent en bas de chaque feuille.

- Faire pour cet échantillon exactement les mêmes calculs que pour les autres échantillons afin d’aboutir à une valeur moyenne de l’intensité de chaque raie étudiée.

- Calculer le pourcentage massique de chaque élément envisagé en utilisant l’équation de la droite de régression trouvée.

- Rassembler enfin les résultats obtenus sur la feuille « Résultats ».

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