

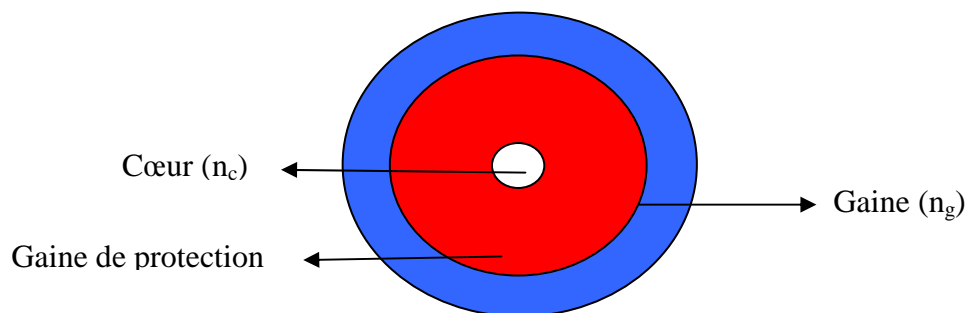
## Spectrophotomètre UV Visible (200 nm – 800 nm)

Cet appareil est constitué d'une fibre optique, d'un réseau de diffraction, et d'une caméra linéaire (capteur CCD de 2048 pixels de  $14 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ). On obtient sur la ligne vidéo une information directement liée à la répartition spectrale de la lumière diffusée par un échantillon.

### I – Etude de la fibre optique

La fibre optique est de type plastique à saut d'indice (polyméthacrylate de méthyle issu du recyclage des bouteilles d'eau minérale). Le cœur, de 1 mm de diamètre, a pour indice de réfraction :  $n_c = 1,450$ . Une gaine d'indice de réfraction :  $n_g = 1,433$ , entoure le cœur de la fibre optique et permet une réflexion totale de la lumière.

On prendra pour l'indice de réfraction de l'air :  $n_a = 1$



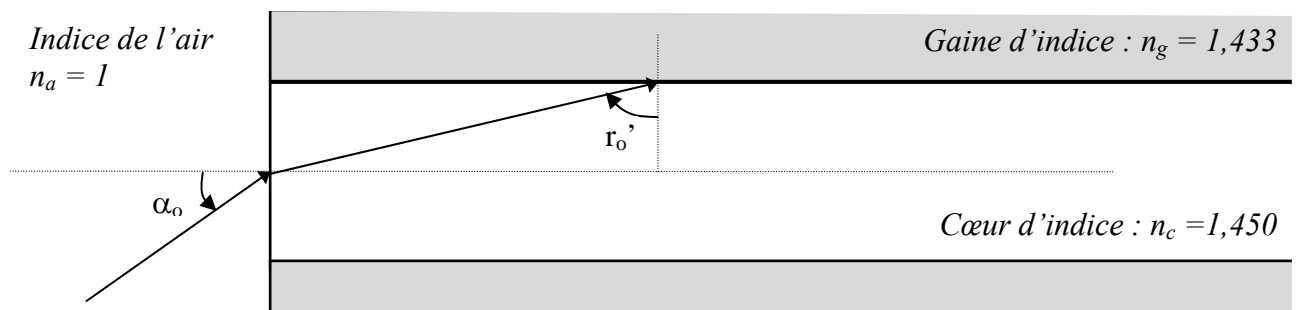
a) Montrer que des rayons qui se propagent dans le cœur se réfléchissent totalement lorsqu'ils atteignent la gaine sous un angle d'incidence supérieur à :  $r_o' = \text{arc sin}(n_g/n_c)$ .

- Calculer numériquement  $r_o'$ .

b) Montrer que l'ouverture numérique :  $\sin \alpha_o$  est égale à :  $\sin \alpha_o = \sqrt{n_c^2 - n_g^2}$

c) Calculer numériquement le demi angle d'ouverture  $\alpha_o$  du cône formé par les rayons pénétrant dans la fibre et pouvant s'y propager.

d) A quelle vitesse  $v$  se propage la lumière dans cette fibre ?

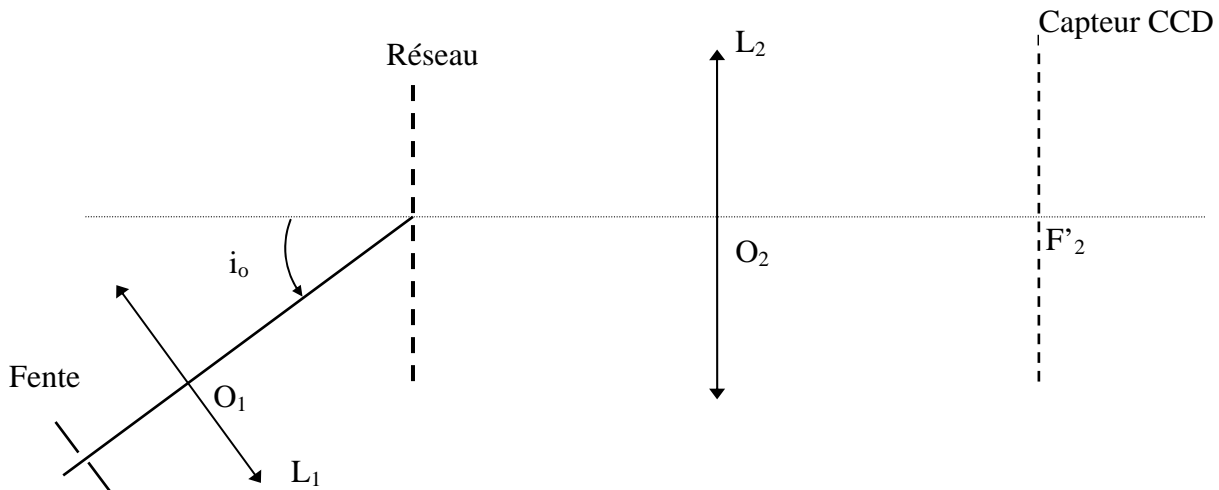


## II – Etude du système dispersif

Le réseau a pour caractéristique :  $n = 600 \text{ traits/mm}$

La lentille  $L_1$ , de distance focale :  $O_1F'_1 = 75 \text{ mm}$ , donne un faisceau parallèle de lumière qui arrive sur le réseau sous une incidence  $i_o$ .

Dans le plan focal image de la lentille  $L_2$ , de distance focale :  $O_2F'_2 = 75 \text{ mm}$ , on place le capteur CCD.



La fente est éclairée par la lumière transmise par la fibre optique

- Où se trouve la fente  $F$  pour que le faisceau émergent de  $L_1$  soit un faisceau de lumière parallèle ?
- On se place dans le spectre normal d'ordre :  $k = -2$  : pour les radiations de longueur d'onde :  $\lambda_o = 254 \text{ nm}$ . L'angle  $i_o'$  est nul. Calculer alors l'angle d'incidence  $i_o$ .
- Compléter le schéma optique ; l'image d'un faisceau parallèle de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_o$  se forme au foyer image de  $L_2$ .
- Tracer la marche d'un faisceau lumineux de longueur d'onde :  $\lambda_1 = 200 \text{ nm}$ .
  - Déterminer l'angle d'émergence  $i'_1$ .
  - Montrer que le faisceau converge à une distance :  $x_1 = 4,87 \text{ mm}$  de  $F'_2$ .
- Quelle est, en  $\text{nm/mm}$ , la dispersion du réseau au niveau du capteur ?
- La fente d'entrée a une largeur :  $l = 0,15 \text{ mm}$ . Le grandissement  $\gamma$  du système optique étant égal à 1, quelle est la largeur  $l'$  de l'image fente dans le plan focal de  $L_2$  ?
  - En déduire la résolution, ou bande passante  $\Delta\lambda$ , de ce spectrophotomètre.

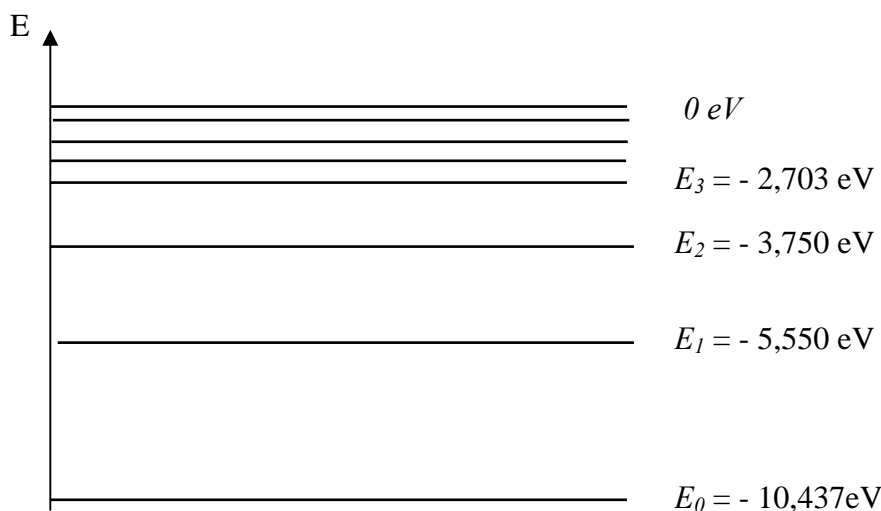
Formule générale d'un réseau plan par transmission :  $\sin i' - \sin i = k n \lambda$

### III – Etude d’une eau contaminée par le mercure, suite à l’orpaillage en Guyane

Dosage du mercure à l’état de vapeur froide monoatomique par spectrométrie de fluorescence atomique, à la longueur d’onde :  $\lambda = 254 \text{ nm}$  : les atomes de mercure sont excités par une lampe à vapeur de mercure ; les atomes ainsi excités réémettent une radiation dite de fluorescence qui permet de quantifier le mercure présent à l’aide d’un détecteur photonique placé à  $90^\circ$  par rapport au faisceau d’excitation.

#### 1) Etude de la lampe à vapeur de mercure

Voici quelques niveaux d’énergie de l’atome de mercure, entre lesquels toutes les transitions sont permises.  $E_0$  représente l’énergie de l’état fondamental de l’atome,  $E_1$  celle du premier état excité de l’atome,  $E_2$  celle du deuxième..., pour l’électron le moins lié de l’atome.



- a) Dans quel état se trouve la majorité des atomes en l’absence d’excitation, à  $\theta = 20^\circ \text{C}$  ?
- Le vérifier en calculant le rapport des populations du niveau 1 par rapport à celle du niveau 0 :
- $$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{(E_1 - E_0)}{k T}\right) \quad k = \text{constante de Boltzmann}$$
- b) Comment les atomes de mercure sont-ils excités dans cette lampe ?
- c) Que se passe-t-il si l’électron le moins lié de l’atome reçoit une énergie :  $E = 10,437 \text{ eV}$  ?
- d) L’atome peut-il passer du troisième état excité  $E_3$  à l’état fondamental en émettant un photon d’énergie :  $E'_1 = 2,847 \text{ eV}$  et un autre d’énergie :  $E'_2 = 4,887 \text{ eV}$  ? Justifier en notant ces 2 radiations sur le schéma précédent.
- e) L’atome peut-il passer du premier état excité  $E_1$  au niveau fondamental en émettant deux photons d’énergie :  $E'_3 = 2,4435 \text{ eV}$  ?
- f) Indiquer à quel domaine précis de radiations la radiation d’énergie :  $E'_3 = 4,887 \text{ eV}$  appartient.
- g) Le spectre émis par cette lampe est-il monochromatique ou polychromatique, continu ou discontinu ?

Constante de Planck :  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Célérité de la lumière :  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

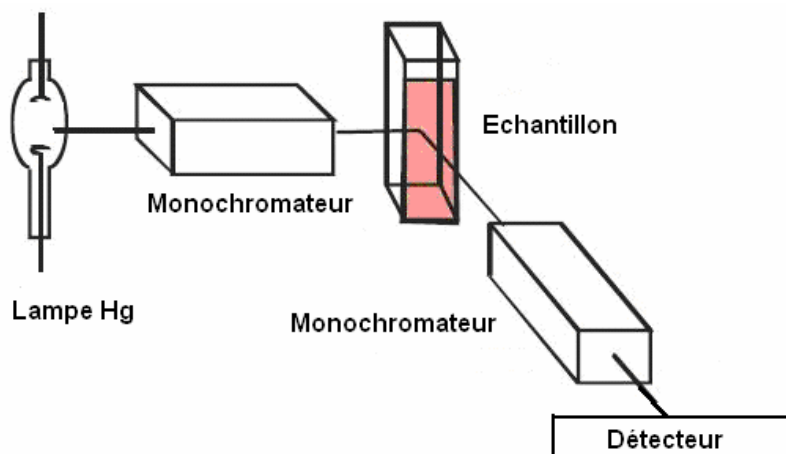
Charge élémentaire :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

## 2) Principe de l'analyse

a) *Mécanisme de la fluorescence* : un atome initialement dans son état fondamental est excité. Il retombe dans son état initial en passant par un ou plusieurs états intermédiaires, réémettant ainsi des photons.

- A l'aide d'un schéma, expliquer ce mécanisme.
- Dans cette analyse, pourquoi se place-t-on à :  $\lambda = 254 \text{ nm}$  ?



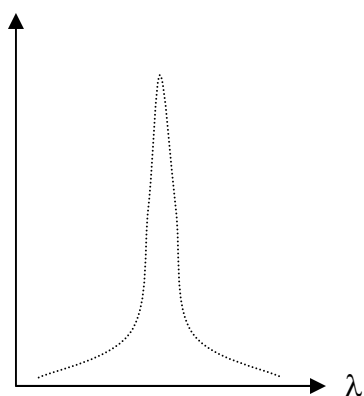
b) Une pompe péristaltique aspire successivement le blanc, l'étalon ou l'échantillon minéralisé. Le mercure métal est entraîné, dans le séparateur gaz-liquide, par un courant d'argon. Après passage dans la gaine d'un desséchant, le mercure, qui est *volatil*, est détecté par fluorescence.

Pour une solution étalon à :  $c_o = 5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , on observe un pic à :  $P_o = 0,396$ .

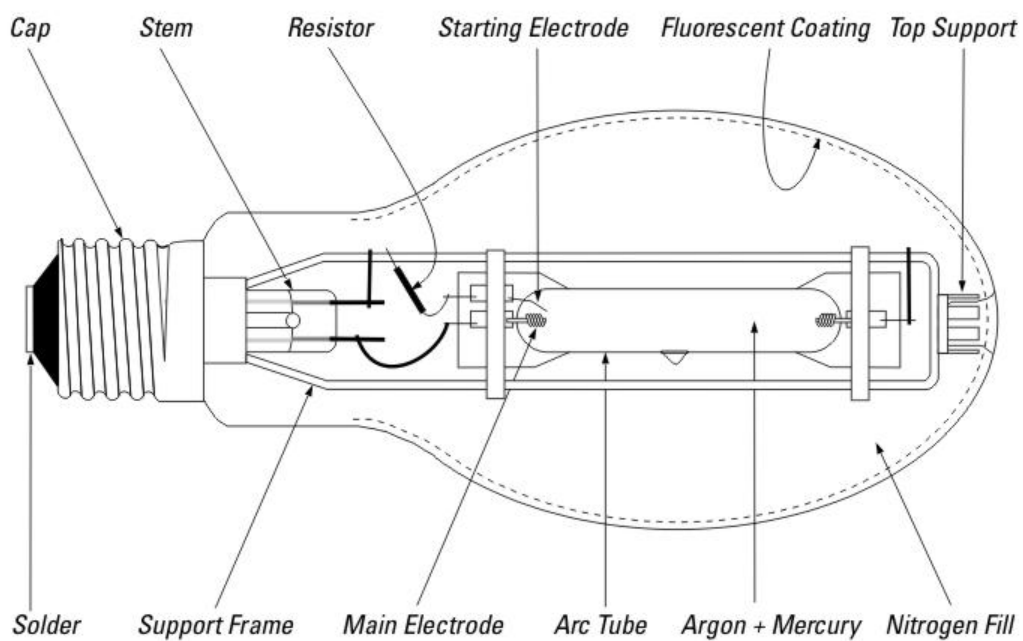
Pour l'échantillon, on observe un pic à :  $P = 0,599$ .

- Pourquoi la hauteur du pic est-elle proportionnelle à l'absorbance de l'échantillon ?
- Si la loi de Beer Lambert est vérifiée, quelle est la concentration  $c$  de mercure dans l'échantillon ?

Hauteur du pic détecté



*Annexe 1 : Lampe à mercure*



## Annexe 2

### DÉTECTION DES ÉMISSIONS DE FLUORESCENCE INDUITE PAR UN LASER

#### *LIF : Laser Induced Fluorescence*

Depuis des dizaines d'années, un grand nombre d'applications ont un besoin d'analyses d'échantillons, que ce soit sous forme solide, liquide ou gazeuse. Pour répondre à ces besoins, les laboratoires ont développé de nombreux outils de diagnostics permettant de déterminer la composition d'un échantillon. Ces outils peuvent utiliser différents principes, chimiques, physiques, voire mécaniques. Ce sont par exemple les méthodes de spectroscopie d'émission plasma (ICP), de spectrométrie, d'électrochimie, de calorimétrie...

Un très grand nombre d'analyses reposent sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à des techniques connues de spectroscopie de masse ou spectroscopie d'émission plasma. Malgré l'efficacité de ces outils d'analyse en terme de seuil de détection, ceux-ci sont d'une part très coûteux et d'autre part non portables. Ils sont installés dans les laboratoires d'analyse, nécessitent une préparation très soignée de l'échantillon, et un personnel très qualifié pour réaliser les mesures et interpréter les spectres.

En parallèle à l'utilisation de ces outils de diagnostic, la technologie LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), inventée en laboratoire en 1989, est devenue depuis quelques années un moyen d'analyse de la composition atomique des matériaux concurrente à l'ICP. Le LIBS peut avoir l'avantage de la portabilité et d'une moindre préparation de l'échantillon, ce qui permet de faire des analyses sur site. Le principe général bien connu de la technologie LIBS est d'analyser la fluorescence émise par l'échantillon préalablement atomisé. L'analyse des raies d'émission permet une mesure quantitative de la concentration de l'espèce dans le matériau.

Plus précisément, un matériau, qu'il soit sous forme solide, liquide ou gazeuse peut, après excitation par un laser, être transformé en plasma (mélange d'électrons libres, d'ions, d'atomes et de molécules) résultant de l'ionisation causée par exemple par des absorptions multi-photoniques ou par l'effet tunnel. Si l'excitation du matériau est assez importante, d'autres phénomènes physiques bien connus entrent en jeu comme des ionisations en cascade et des collisions entre électrons libres. Ces effets augmentent la température du plasma produit. Le rayonnement de freinage des électrons en mouvement (effet Bremsstrahlung inverse) donne alors une lumière blanche émise par le plasma. L'analyse de la désexcitation radiative des atomes et des ions permet alors de remonter à la composition de ceux-ci via une analyse spectrale de la lumière blanche émise par le plasma. Les raies atomiques ayant une durée de vie bien plus grande que le continuum de lumière blanche, une détection différée du spectre permet d'isoler les raies atomiques du spectre pour remonter à la composition.

Les sources laser classiques utilisées dans ce type d'application sont des sources laser de type YAG nanoseconde à la longueur d'onde  $1064\text{ nm}$  délivrant des impulsions d'énergie de l'ordre de quelques dizaines de millijoules. La focalisation du faisceau laser se fait à l'aide d'une lentille généralement protégée par un hublot de protection interchangeable.

La détection et la collecte de la fluorescence sont réalisées avec une fibre optique placée au niveau de plume du plasma. La lumière transmise par la fibre est envoyée dans un spectromètre pour une détection par une caméra CCD ou ICCD accompagnée d'un réseau à échelle ou plus généralement d'un monochromateur. La reconnaissance des spectres LIBS nécessitant une bonne résolution optique (typiquement entre 1000 et 3000), pour pouvoir différencier des échantillons de composition proche sur un spectre large, les systèmes existant utilisent les méthodes de détection suivante : un spectromètre muni d'un réseau à échelle à blaze variable, ou un ensemble de spectromètres en parallèle, ou un spectromètre muni d'un réseau à échelle et d'un prisme.

### Annexe 3

La méthode d'analyse du mercure le plus courant est la spectroscopie d'absorption atomique. C'est une bonne technique pour le dosage des eaux telle l'eau potable l'eau de surface les eaux souterraines et les eaux usées. La concentration du mercure dans l'eau est mesurée pour différentes raisons en outre: les réglementation sur l'eau potable, le contrôle des réseaux d'égouts municipaux, la Réglementation sur les matières dangereuses et loi sur la protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. La préparation de l'échantillon pour le dosage est séparable en deux étapes : En premier lieu, on oxyde toute les formes de l'Hg au travers d'une digestion acide En second lieu, les ions sont réduits en Hg élémentaire qui est volatil. L'échantillon gazeux est dirigé vers la cellule du spectromètre atomique.

La présence de Hg dans l'eau se retrouve dans les poissons sous sa forme organique à cause de son affinité pour les lipides des tissus gras des organismes vivant et les sédiments marins détenant aussi ce contaminant quand celui-ci précipite vers le fond, l'analyse de ces dernier est tout aussi utile. La même méthode analytique peut être utilisée pour déterminer le métal trace. Les échantillons de traités thermiquement dans un four où la température est contrôlée et en présence d'oxygène. Les gaz ainsi créés sont ensuite dirigés dans un tube catalytique à haute température. Le mercure est amalgamé grâce à un support en or.

La *lampe à cathode creuse* est réglée à 253,7 nm, 253,7 nm étant la longueur d'onde d'absorbance pour Hg. L'absorbance mesurée est comparée avec les absorbances de solutions étalons préparées.

Liens : [http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescence\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescence_spectroscopy)

[http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescent\\_lamp](http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescent_lamp)