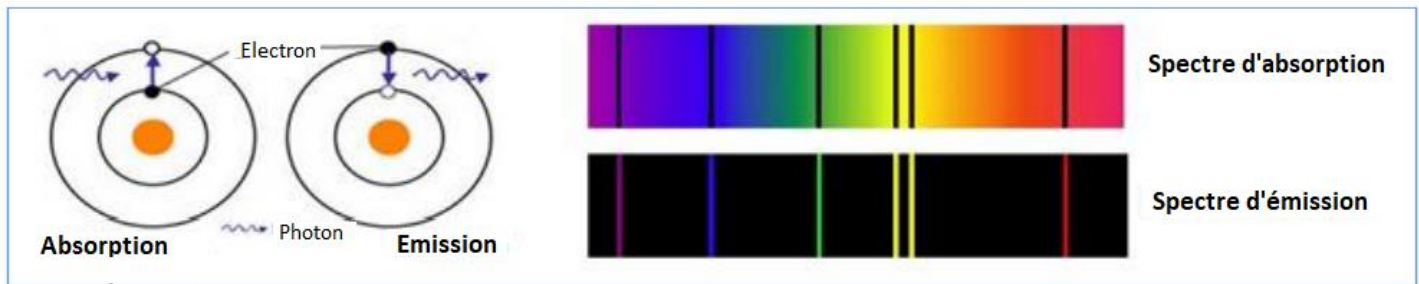


IV- SPECTROMETRIES D'ABSORPTION ET D'EMISSION ATOMIQUES

Les méthodes spectrales regroupent des méthodes moléculaires et atomiques. Les méthodes moléculaires sont représentées par des spectres de bandes et incluent la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie infra-Rouge. Quant aux méthodes atomiques, elles sont représentées par des spectres de raies, et incluent la spectroscopie d'émission atomique et la spectroscopie d'absorption atomique. Dans la figure ci-dessous, une illustration montrant la différence entre un spectre de raie d'absorption et un spectre de raie d'émission atomique.



Phénomènes d'absorption et d'émission atomiques

IV-1 L'absorption atomique

1 Introduction

La spectrométrie d'absorption atomique étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux).

Dans le tableau périodique ci-dessous les éléments en rouge sont ceux qui ne peuvent pas être dosés par absorption atomique.

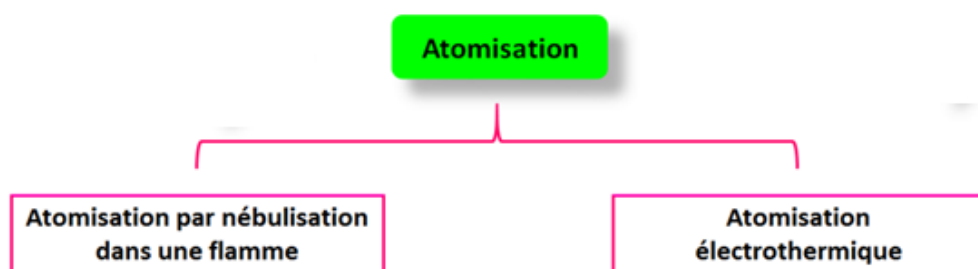
H <small>Hydrogen</small>																	He <small>Helium</small>	
Li <small>Lithium</small>	Be <small>Beryllium</small>											B <small>Boron</small>	C <small>Carbon</small>	N <small>Nitrogen</small>	O <small>Oxygen</small>	F <small>Fluorine</small>	Ne <small>Neon</small>	
Na <small>Sodium</small>	Mg <small>Magnesium</small>											Al <small>Aluminum</small>	Si <small>Silicon</small>	P <small>Phosphorus</small>	S <small>Sulfur</small>	Cl <small>Chlorine</small>	Ar <small>Argon</small>	
K <small>Potassium</small>	Ca <small>Calcium</small>	Sc <small>Scandium</small>	Ti <small>Titanium</small>	V <small>Vanadium</small>	Cr <small>Chromium</small>	Mn <small>Manganese</small>	Fe <small>Iron</small>	Co <small>Cobalt</small>	Ni <small>Nickel</small>	Cu <small>Copper</small>	Zn <small>Zinc</small>	Ga <small>Gallium</small>	Ge <small>Germanium</small>	As <small>Arsenic</small>	Se <small>Selenium</small>	Br <small>Bromine</small>	Kr <small>Krypton</small>	
Rb <small>Rubidium</small>	Sr <small>Strontium</small>	Y <small>Yttrium</small>	Zr <small>Zirconium</small>	Nb <small>Niobium</small>	Mo <small>Molybdenum</small>	Tc <small>Technetium</small>	Ru <small>Ruthenium</small>	Rh <small>Rhodium</small>	Pd <small>Palladium</small>	Ag <small>Silver</small>	Cd <small>Cadmium</small>	In <small>Indium</small>	Sn <small>Tin</small>	Sb <small>Antimony</small>	Te <small>Tellurium</small>	I <small>Iodine</small>	Xe <small>Xenon</small>	
Cs <small>Cesium</small>	Ba <small>Barium</small>	La <small>Lanthanum</small>	Hf <small>Hafnium</small>	Ta <small>Tantalum</small>	W <small>Tungsten</small>	Re <small>Rhenium</small>	Os <small>Osmium</small>	Ir <small>Iridium</small>	Pt <small>Platinum</small>	Au <small>Gold</small>	Hg <small>Mercury</small>	Tl <small>Thallium</small>	Pb <small>Lead</small>	Bi <small>Bismuth</small>	Po <small>Polonium</small>	At <small>Astatine</small>	Rn <small>Radon</small>	
Fr <small>Francium</small>	Ra <small>Radium</small>	Ac <small>Actinium</small>																
Lanthanides			Ce <small>Cerium</small>	Pr <small>Praseodymium</small>	Nd <small>Niodymium</small>	Pm <small>Promethium</small>	Sm <small>Samarium</small>	Eu <small>Europium</small>	Gd <small>Gadolinium</small>	Tb <small>Terbium</small>	Dy <small>Dysprosium</small>	Ho <small>Holmium</small>	Er <small>Erbium</small>	Tm <small>Thulium</small>	Yb <small>Ytterbium</small>	Lu <small>Lutetium</small>		
Actinides			Th <small>Thorium</small>	Pa <small>Protactinium</small>	U <small>Uranium</small>	Np <small>Neptunium</small>	Pu <small>Plutonium</small>	Am <small>Americium</small>	Cm <small>Curium</small>	Bk <small>Berkelium</small>	Cf <small>Californium</small>	Es <small>Einsteinium</small>	Fm <small>Fermium</small>	Md <small>Mendelevium</small>	No <small>Nobelium</small>	Lw <small>Livermorium</small>		

2- Principe

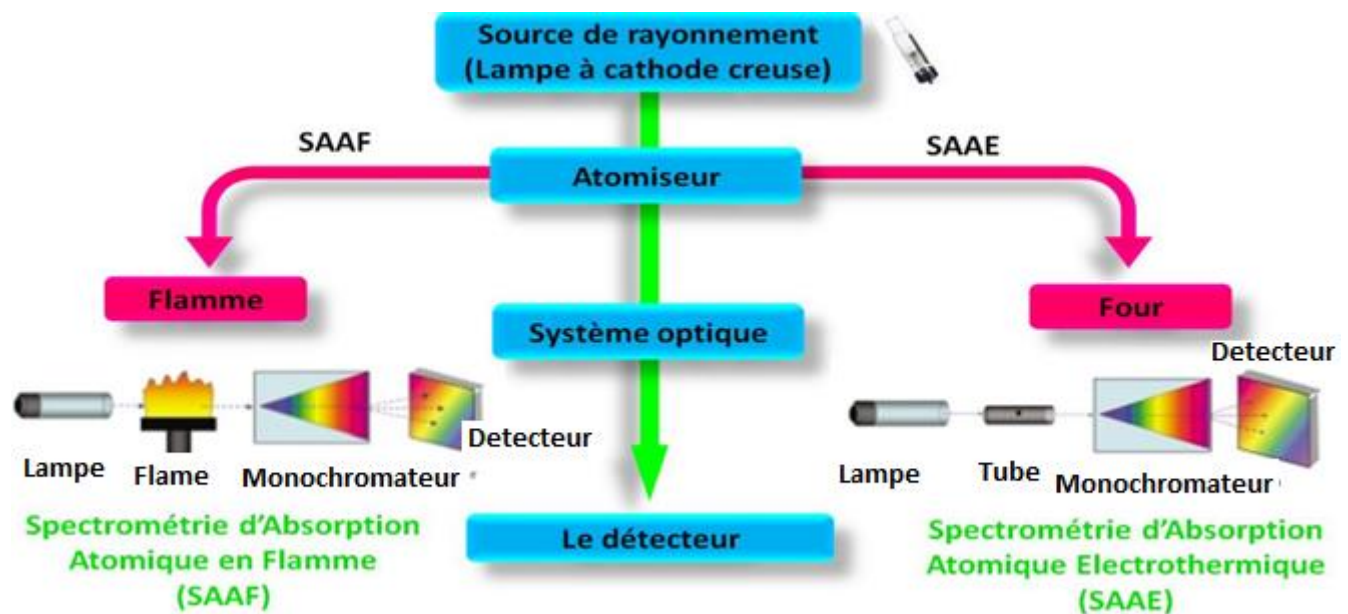
- L'échantillon est réduit en vapeur atomique.
- Les atomes à l'état fondamental absorbent le rayonnement spécifique.
- L'absorbance est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément à doser.
- La loi d'absorption atomique suit la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ Avec : A : absorbance ϵ : coefficient d'extinction molaire l : longueur du trajet optique c : concentration de la solution

En SAA, on obtient les vapeurs atomiques par :

- Atomisation par nébulisation dans une flamme
- Atomisation électrothermique



3- Appareillage

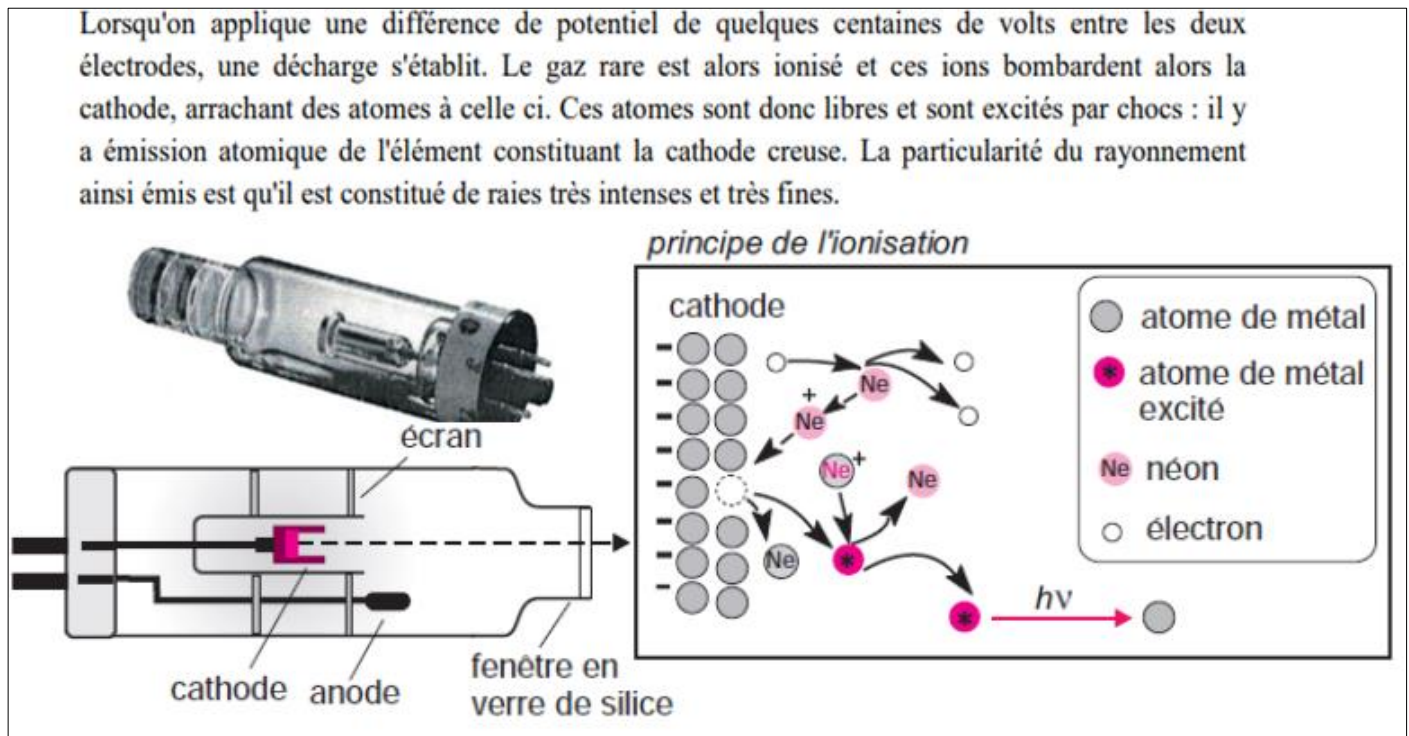


1. La source :

C'est une source lumineuse qui émet le spectre caractéristique de l'élément à analyser. Il est important que la source émette des raies plus étroites que la raie d'absorption. Ainsi, deux types de lampes répondent bien à cette exigence :

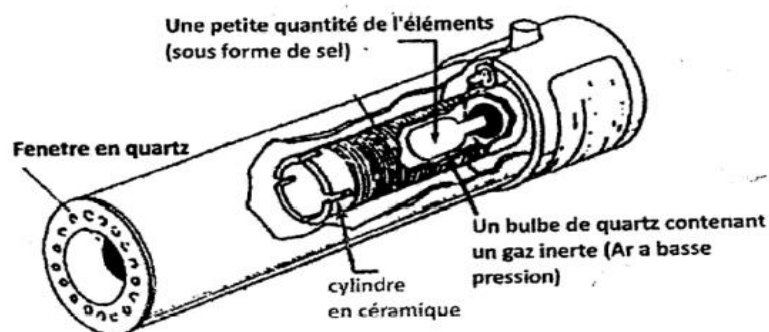
a) Lampe à cathode creuse : C'est la source la plus utilisée, elle émet un spectre discontinu. Elle est constituée d'une enveloppe de verre scellée contenant une cathode métallique cylindrique creuse et une

anode en tungstène ou en nickel. L'enveloppe est aussi pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz. L'ampoule est remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mmHg. Le spectre d'émission comporte des raies intenses qui dépendent de l'élément constituant la cathode. 40 espèces métalliques sont couramment utilisées. La sélectivité élevée de la SAA est due au fait qu'on utilise pour chaque élément une lampe particulière.



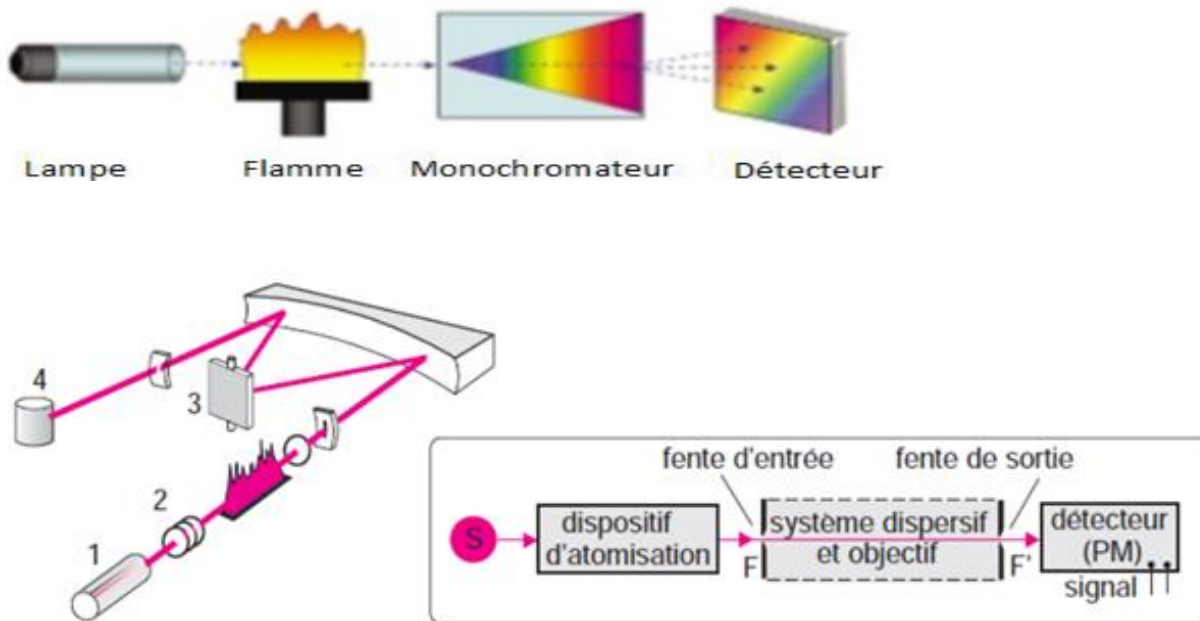
b) Lampe à décharge sans électrode :

Elle est constituée d'un tube en quartz scellé contenant un gaz inerte et une petite quantité d'une espèce métallique, où d'un de ses sels, le tout sous une pression de quelques mmHg. L'énergie est fournie par un champ électrostatique intense. Le gaz inerte s'ionise et les ions sont accélérés jusqu'à une énergie nécessaire pour arracher et exciter les atomes métalliques. Il y a alors, tout comme pour la lampe à cathode creuse, une désexcitation radiative caractéristique.



A) Spectrométrie d'absorption atomique en flamme

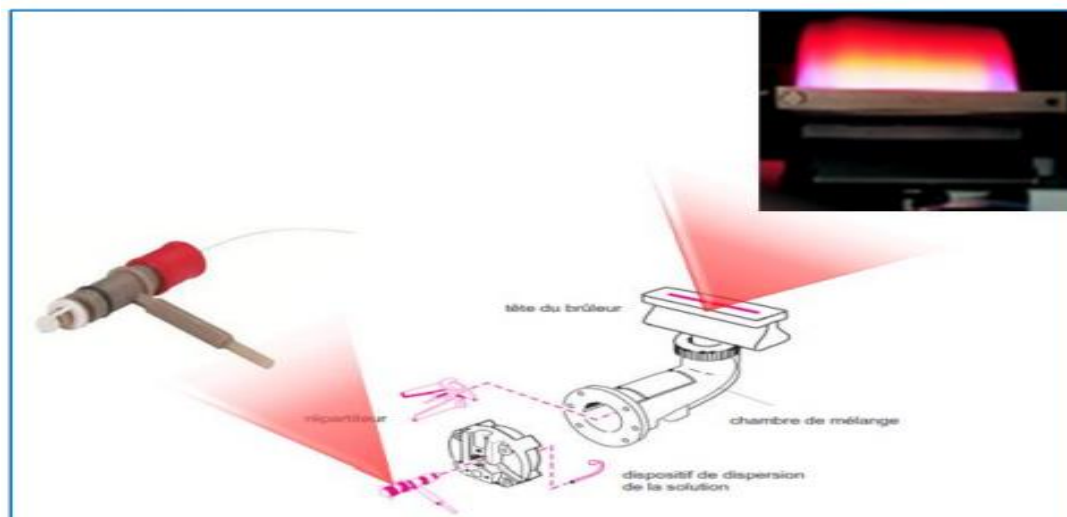
L'atomiseur est une flamme fournie par un bruleur à fente laminaire.



Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la flamme (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4).

1. L'atomiseur

- ❖ L'atomiseur est un bruleur à fente laminaire, alimenté par un mélange combustible/comburant.
- ❖ L'échantillon est aspiré et fragmenté en fines gouttelettes par un nébuliseur pneumatique.
- ❖ L'aérosol formé arrive dans une chambre de nébulisation où les gouttelettes les plus grosses sont éliminées.



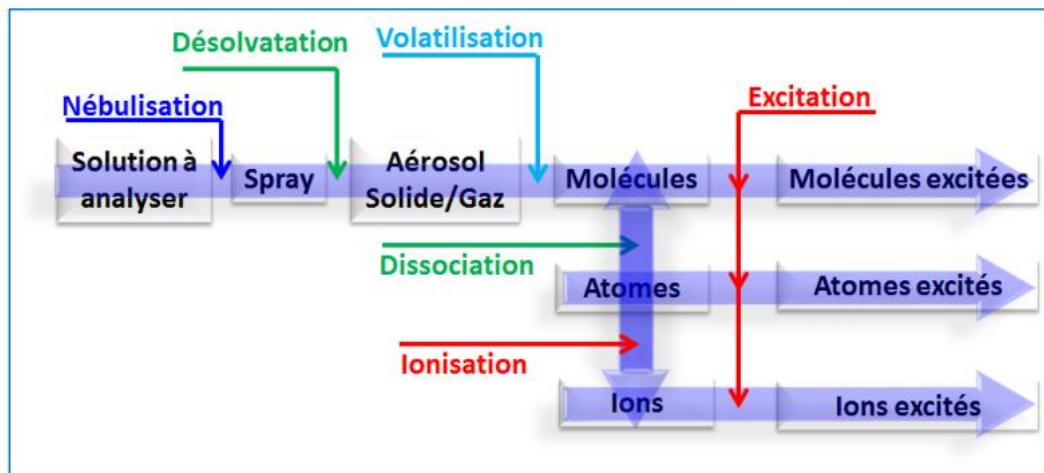
2. La flamme

La flamme produite est laminaire, sa température dépend de la nature du mélange combustible/comburant.

Mélange combustible /comburant	Température max. (K)
butane/air	2 200
acétylène/air	2 600
acétylène/oxyde nitreux (N ₂ O)	3 000
acétylène/oxygène	3 400

3. Phénomènes intervenant dans la flamme

L'échantillon en solution est nébulisé à la base de la flamme sous forme d'aérosol.

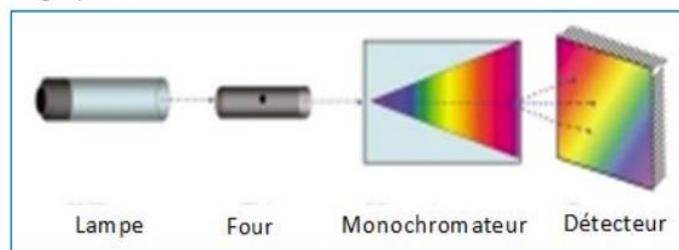


L'excitation et l'ionisation sont défavorables car ça diminue le nombre d'atomes à l'état fondamental : -

L'ionisation peut être limitée par l'ajout de tampons d'ionisation. Exemple : le Césium (élément facilement ionisable). - L'excitation peut être limitée par l'ajustement de la température de la flamme

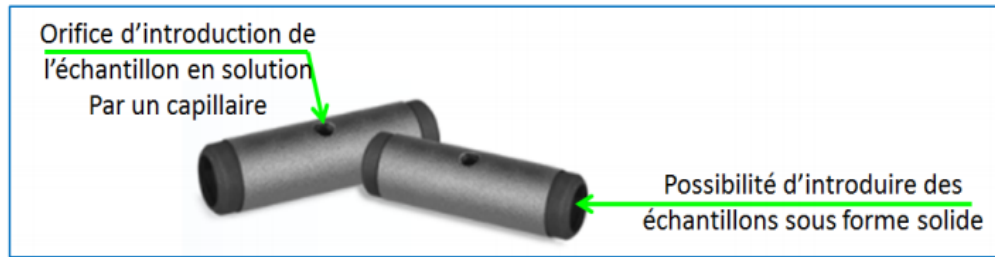
B) Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

L'atomiseur est un four graphite.



❖ Le four

Il s'agit d'un tube cylindrique de 2 à 3 cm de long et de 0.5 cm de diamètre, en graphite de conductibilité thermique uniforme chauffé par effet Joule (Cycles de chauffage).



i. Le détecteur

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. On détermine :

Absorbance spécifique = Absorbance totale - Absorbance non spécifique

L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie). L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice. Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques.

4- Dosage par absorption atomique

La courbe d'étalonnage est déterminée de deux manières différentes :

- ❖ Étalonnage direct -> matrice simple (un seul élément à doser)
- ❖ Méthode des ajouts dosés -> matrice complexe ou inconnue.

Remarques :

- S'assurer de la similitude de composition (solvant, concentration en acide, teneur en sels...) entre les solutions d'étalonnage et d'échantillons.
- Ne pas comparer des échantillons en solution organique à des étalons aqueux.

5- Quelques applications

- La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.
- L'analyse des éléments traces pour identification des pierres ;
- L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques ;
- L'analyse des eaux ;
- L'analyse des sols, engrais et sédiments ;
- L'analyse des produits alimentaires (Exemple : contrôle et d'étiquetage des produits).

IV-2 L'émission atomique

IV-2 -1. Définition

La photométrie d'émission atomique mesure l'émission d'un rayonnement électromagnétique UV ou visible due à la désexcitation d'atomes qui ont été excités par l'énergie apportée par le transfert à une température très élevée (introduction de l'échantillon dans une flamme ou un plasma). La mesure quantitative de l'émission permet des dosages. Les flammes utilisées dans les appareils de mesure à flamme atteignent 2000 à 3000 °C et permettent l'émission par les atomes des séries des alcalins (Na, K, Li), de quelques alcalino-terreux (Ba) et de quelques autres métaux. Les appareils à plasma qui atteignent plus de 7000 °C permettent d'élargir la gamme des atomes mesurables.

IV-2 - 2. PRINCIPE

Sous l'effet des températures élevées, certains des atomes seront excités et verront leurs électrons passer à des niveaux d'énergie supérieurs. Les niveaux excités sont instables et le retour au niveau fondamental d'énergie minimale conduira à une libération d'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde caractéristique de l'atome qui se désexcite. C'est la mesure de cette émission à une longueur d'onde caractéristique de l'atome à mesurer qui fonde la photométrie d'émission atomique.

- L'échantillon est introduit au niveau de l'atomiseur, ce dernier joue un double rôle :
 - Production de vapeurs atomiques.
 - Excitation des atomes.
- Après excitation, le retour à l'état fondamental est accompagné d'émission de rayonnements spécifiques de l'élément à doser (ou des éléments à doser).
- L'intensité du rayonnement émis est proportionnelle à la concentration de l'analyte considéré.

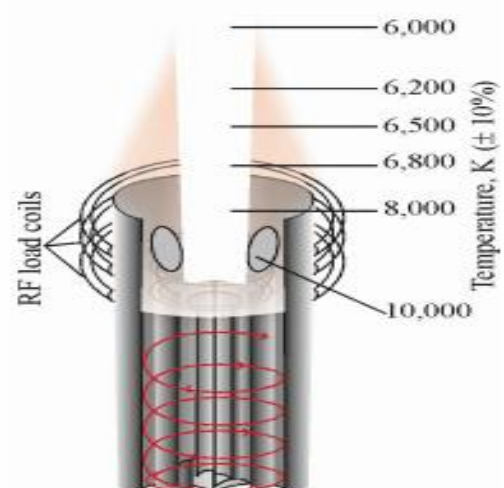
En SEA, il existe deux types d'atomiseurs :

- ❖ **La flamme** (Photométrie d'émission de flamme).
- ❖ **La torche à plasma** (Spectrométrie d'émission optique à plasma par couplage inductif = Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ICP-OES). Le plasma est le quatrième état de la matière. Il s'agit d'un gaz ionisé où les électrons sont arrachés de leurs orbitales atomiques. Le plasma est constitué d'atomes isolés à l'état d'équilibre entre leur forme neutre et forme ionisée.





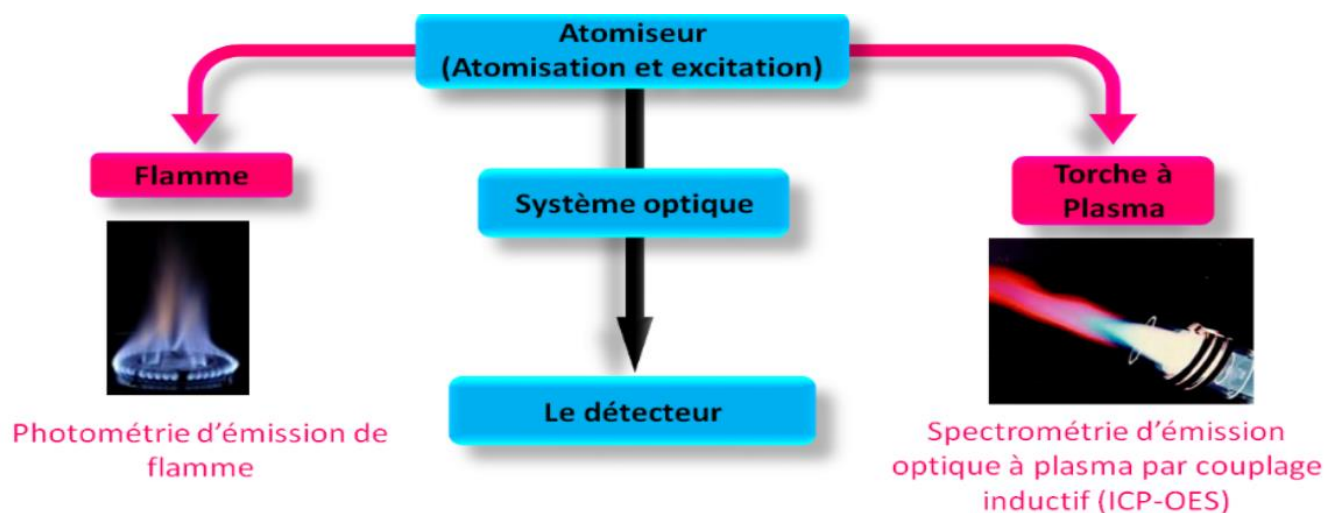
(a)



(b)

Fig. 10.3: (a) An ICP torch (b) A schematic diagram showing the temperature profile of a typical ICP torch

IV-2 -3 Appareillage



IV-2 -4 Application

Cette méthode d'analyse incontournable a reçu également diverses applications dans les aliments, les boissons et les échantillons agricoles :

- des cations dans les sols ;
- Nutriments dans les sols ;
- Métaux dans les extraits de sol ;
- Métaux dans les sols agricoles ;
- Analyse d'engrais ;
- On peut l'utiliser en contrôle (ex. doser le sodium et le calcium dans le lait).

Tableau comparatif entre les différentes techniques spectrométriques atomiques d'absorption et d'émission

	Nature de l'élément	Sensibilité	Vitesse de l'analyse	Coût
SAA-flamme	Métaux de transition (Fe, Cu, Mn, Co...)		La plus longue	+
SAA-four	Mg, Al, Si Métaux de transition et métaux lourds	++		++
SEA-flamme	Alcalins Li, Na, K, Rb, Cs			-
SEA-ICP	Tout les éléments du tableau périodique sauf les non métaux.	++ ++		++++