

Chapitre 1. Les Techniques Séparatives : La Chromatographie

Aspects généraux, Classification des techniques chromatographiques : chromatographie sur colonne et chromatographie sur plaque.

I. Chromatographie

I.1. Aspects généraux

I.1.2. Définition

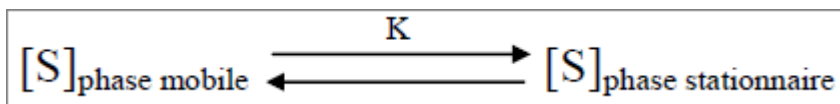
La chromatographie, méthode d'analyse physico-chimique, sépare les constituants d'un mélange (les solutés) par entraînement au moyen d'une phase mobile (liquide ou gaz) le long d'une phase stationnaire (solide ou liquide fixé), grâce à la répartition sélective des solutés entre ces deux phases. Chaque soluté est donc soumis à une force de rétention (exercée par la phase stationnaire) et une force de mobilité (due à la phase mobile).

Le mot **chromatographie** vient du grec chroma (croma), couleur. Cette origine s'explique historiquement : dans les années 1900, Tswett, botaniste russe, sépara des pigments végétaux grâce à une nouvelle technique, qu'on appela par la suite chromatographie, par référence aux composés colorés qui avaient été alors séparés. De nos jours, ce terme **recouvre plus généralement toutes les techniques de séparation de substances en solution par passage au travers d'un matériau sélectif.**

La chromatographie est en plein évolution actuellement surtout avec l'arrivée des colonnes capillaires en C.P.G et le couplage avec d'autres méthodes tel que la spectrométrie de masse. La multiplicité des procédés utilisés confère à la chromatographie une très grande souplesse. Les chromatographes actuelles sont pilotés par des logiciels informatiques. Elle est employée à des fins préparatives pour séparer des quantités notables de substances, mais aussi et surtout dans un but analytique (petite quantité) qualitatif ou quantitatif grâce à la très grande sensibilité des moyens de détection et aux substances étalons.

I.2. Principe de la chromatographie

Le principe de la chromatographie repose sur l'équilibre de concentrations des composés (soluté S) présents entre deux phases en contact : la phase stationnaire et la phase mobile (gaz ou liquide) qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants du mélange. Ces derniers parcourent la phase stationnaire avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure, ...) ou à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité, ...).



L'élution d'un soluté S en chromatographie est donc caractérisé par la constante d'équilibre K, appelée aussi constante de partition, de distribution ou constante de Nernst.

C'est le paramètre physico-chimique de base en chromatographie qui quantifie le rapport de concentration de chaque composé entre les deux phases en présence.

$$K = \frac{[S]_{\text{phase stationnaire}}}{[S]_{\text{phase mobile}}}$$

Les facteurs qui contrôlent la séparation sont surtout d'ordre thermodynamique: la rétention de l'échantillon sur la colonne est donc contrôlée thermodynamiquement.

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}$$

K varie avec la température **T** suivant l'équation ci-dessus, où $\Delta_r G^\circ$ est la différence d'énergie libre de dissolution du soluté **S** entre les 2 phases. **K** est $\gg 1$ donc $\Delta_r G^\circ$ est négative.

I.3. Classification des techniques chromatographiques

On peut classer les méthodes chromatographiques de trois manières:

- selon la nature des phases
- selon la nature des phénomènes mis en jeu dans la séparation
- selon la technologie mise en œuvre.

I.3.1. Classification selon la nature (physique) des phases

Selon la nature de la phase mobile on distingue:

- la chromatographie en phase liquide (CPL)
- la chromatographie en phase gazeuse (CPG)
- la chromatographie en phase supercritique (CPS)

Selon la nature de la phase stationnaire on distingue:

- la chromatographie liquide/solide (CLS)
- la chromatographie liquide/liquide (CLL)
- la chromatographie gaz/solide (CGS)
- la chromatographie gaz/liquide (CGL).

I.3.2. Classification selon la nature des phénomènes mis en jeu

Cette classification repose sur la nature de la phase stationnaire et son interaction avec les molécules à séparer. On distingue ainsi:

❖ La chromatographie d'adsorption

La séparation entre les molécules est fondée sur le processus répété d'adsorption et désorption par la phase stationnaire. Dans les premières études les phases stationnaires « modèles d'études » étaient la silice et la cellulose. En conséquence, les phénomènes étudiés correspondaient essentiellement à des interactions de type liaison hydrogène. D'autres phases ont été utilisées depuis avec des mécanismes d'échange impliquant des liaisons Vander-Waals, hydrogène et des interactions hydrophobes. Il s'agit d'une chromatographie liquide-solide.

❖ La chromatographie de partage

La séparation est fondée sur les différences de solubilité des molécules à séparer entre phase mobile et phase stationnaire liquide (phase qui imprègne ou qui est greffée sur un solide). Il s'agit alors de chromatographie liquide-liquide (CLL).

❖ **La chromatographie d'échange d'ions**

La phase stationnaire est un solide à la surface duquel se trouvent des groupements ionisés. La rétention des solutés ce fait grâce à des interactions de type ioniques.

❖ **La chromatographie d'exclusion :**

La phase stationnaire est un solide poreux les molécules sont séparé selon leur forme et leur masse moléculaire.

❖ **La chromatographie d'affinité :**

Elle consiste à fixer par exemple une enzyme sur la phase stationnaire

I.3.3. Classification d'après le procédé opératoire

Selon le support de la chromatographie on distingue:

A/ La chromatographie sur colonne (CC) :

La phase stationnaire est contenue dans une colonne en verre ou en métal

B/ La chromatographie planaire : on distingue deux types

- **la chromatographie sur papier (CP) :**

Une surface plane de cellulose considérée comme support maintient par imbibition une phase stationnaire liquide.

- **la chromatographie sur couche mince (C.C.M)** la phase stationnaire est étalée sur une surface plane (chromatographie planaire) qui peut être en verre en feuille d'aluminium en une couche mince d'épaisseur uniforme de l'ordre de (0,2 à 2,5mm) de gel de silice, de cellulose, d'alumine, ou parfois de grains de résines échangeuses d'ions.

Chapitre 4. Spectrométrie D'absorption Atomique

IV.1. Généralités

La spectrométrie d'absorption SA est une technique d'analyse spectrale qui étudie les absorptions ou les émissions de lumière par l'atome libre. Les éléments inorganiques (métaux et non métaux) contenus dans un échantillon sont identifiés et quantifiés grâce à leur spectre atomique. Ceci n'est réalisable qu'à la condition qu'une partie significative de l'échantillon moléculaire ($C \leq \text{mg/l}$), solide ou liquide, soit transformé en gaz atomique (vaporisation et atomisation).

La spectrométrie d'absorption atomique SAA est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh en 1955. Elle fournit un puissant instrument analytique quantitatif.

IV.1.1. Phénomènes d'absorption et d'émission atomiques

1. Absorption atomique : L'absorption atomique est le phénomène observé lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité. Il en résulte un spectre de raies noires sur fond clair (Spectre d'absorption).

2. Émission atomique : L'émission atomique est le phénomène observé lorsqu'un rayonnement électromagnétique est émis par des atomes ou des ions excités qui retournent à l'état fondamental. Il en résulte un spectre de raies claires sur fond noir (Spectre d'émission).

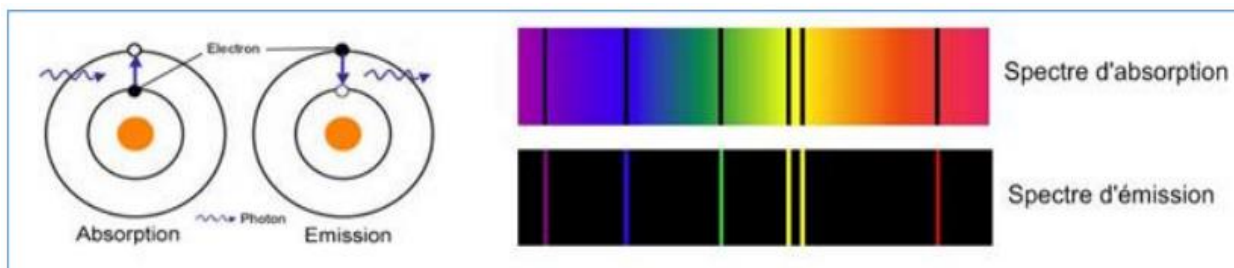


Figure 01 : Phénomènes d'absorption et d'émission atomiques

IV.1.2. Aspects théoriques

1. Loi de Beer-Lambert

❖ En spectrométrie d'absorption atomique, on mesure l'absorbance :

$$A = K \cdot c$$

A : Absorbance (sans unité)

c : Concentration de l'élément

k : Coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

Remarque :

Les spectres d'absorption sont plus simples que les spectres d'émission → donc la SAA est préférée.

Cependant des interférences peuvent exister → effet de matrice → variation de l'absorbance.

IV.1.3. principe

C'est l'analyse par l'absorption de radiations d'une certaine longueur d'ondes (UV-Vis), par des atomes libres à l'état fondamental conduisant à un passage d'un de ses électrons externes d'une orbite électronique à une autre et un changement de l'énergie. Cette absorption est spécifique à chaque élément.

L'énergie fournie peut être d'origine thermique, cinétique ou lumineuse. S'il s'agit d'énergie non lumineuse, l'atome peut se retrouver dans des états excités suivant la quantité d'énergie absorbée.

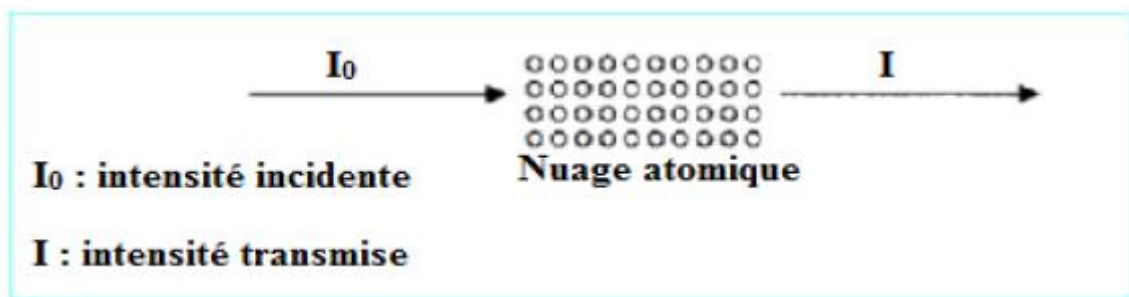


Figure: Principe général de l'absorption atomique.

La SAA est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome $E = h \nu$, où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé ou émet. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

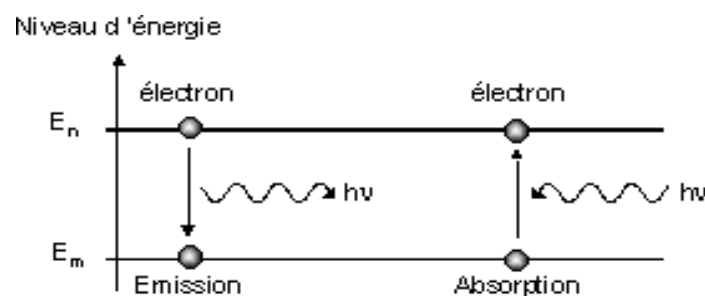


Figure : illustration des processus d'émission et d'absorption.

Une source de rayonnement émet des radiations spécifiques correspondant à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité de l'échantillon à analyser. L'analyte doit être transformé en atomes libres à l'état fondamental capables d'absorber une partie de ce rayonnement. Le rayonnement non absorbé passe par un monochromateur jusqu'à un détecteur. L'absorption ($A=K.c$) est ensuite mesurée par **la loi de Beer- Lambert**, elle dépend directement du nombre de particules à l'état fondamental qui est en fonction linéaire de la concentration de l'analyte.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann. L'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter, d'où l'existence de différentes lampes (lampe *Mg*, *Ca*, *Mn* etc...). Les lampes à **cathode creuse** haut de gamme sont utilisées pour déterminer des composants élémentaires d'un point de vue quantitatif et qualitatif dans un échantillon de liquides ou solides.

❖ Le rapport entre le nombre d'atomes à l'état fondamental, N_0 , et le nombre d'atomes à l'état excité, N_j , est faible. Il est décrit par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

où g le rapport des poids statistiques ($g = 2J + 1$),
 J étant le nombre quantique du moment angulaire électronique,
 T la température en kelvin,
 k constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K),
 ΔE écart d'énergie en joules.

IV.1.3.1. Principe de l'analyse quantitative

Intensité incidente (I_0) et intensité transmise (I) avec échantillon :

La transmittance : $T = \frac{I}{I_0}$; le pourcentage d'absorption : $A\% = 100 - T\%$

Le pourcentage transmission : $\%T = 100 \frac{I}{I_0}$; l'absorbance : $A = \log \frac{I_0}{I}$

❖ Et il a été montré que l'absorbance obéit à une loi de proportionnalité du type de la loi de Beer-Lambert : $A = K \cdot l \cdot N_0$

Avec

K : coefficient d'absorption ou section efficace de capture d'un photon,

L : longueur du chemin optique dans l'atomiseur,

N_0 : nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume dans l'atomiseur.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = K \cdot N \cdot l$$

IV.2. Instrumentation et Applications

Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique comportent quatre parties principales (**Figure**) :

- Le faisceau lumineux issu de la source (1)

- La chambre d'absorption (flamme ou four) (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique.
- Monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde.
- Détecteur (4).

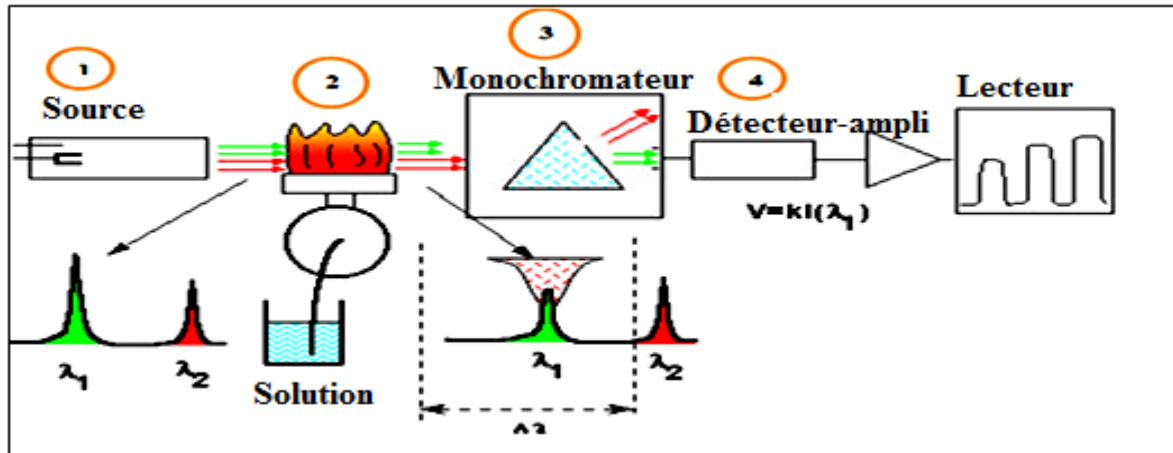


Figure : Instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique.

Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la chambre d'absorption (flamme ou four) (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)

L'instrumentation est presque identique pour toutes les méthodes atomiques bien que la configuration des composantes doive y être modifiée. Un spectrophotomètre d'absorption atomique comprend généralement une source, un atomiseur, un monochromateur, un détecteur et un dispositif d'acquisition. Son coût est relativement faible par rapport à celui de la spectroscopie d'émission. On retrouve des spectromètres à simple faisceau et ceux à double faisceaux.

La sensibilité est déterminée par la source de rayonnement et l'atomiseur. Puisque les lampes utilisées usuellement ont la même largeur de raies, la plus grande différence est attribuable au type d'atomiseur. Chacune des techniques utilise différents types d'atomiseurs.

IV.2.1. 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.

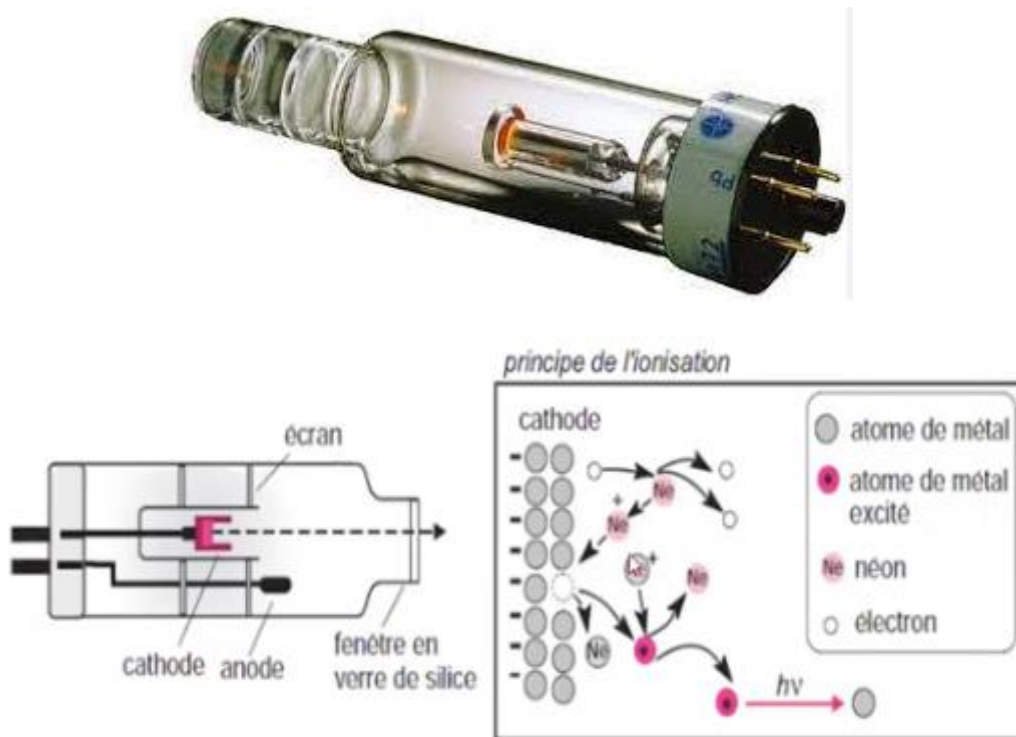


Figure .2. Schéma et principe de fonctionnement d'une lampe à cathode creuse

En appliquant une ddp (environ 300 V) entre les deux électrodes, le gaz rare s'ionise et bombarde la cathode. Des atomes libres et excités par chocs sont donc arrachés. Il y a par la suite une désexcitation radiative caractéristique de ces atomes en revenant à leur état fondamental.

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.

IV.2.2. L'atomiseur

La SAA nécessite d'avoir les atomes à l'état fondamental, afin d'observer les raies caractéristiques de l'élément. L'atomiseur doit donc fournir des atomes libres sans les exciter. Il faut de la chaleur pour faire passer l'échantillon généralement en solution à l'état d'un gaz atomique. Cette chaleur peut être générée par une flamme ou par un four de graphite. La SAA de flamme analyse seulement les solutions, tandis que la SAA de four de graphite analyse les solutions, les boues liquides et les solides.

a) Atomiseur de flamme

Il consiste en un nébuliseur et un brûleur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse et sous l'effet de la différence de pression, la solution de l'analyte généralement aqueuse, est alors aspirée dans un capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol contenant le comburant (en général le gaz à haute pression) est mélangé au carburant. Ce mélange arrive au brûleur qui libère une large flamme composée de quatre zones. Le solvant est éliminé dans la zone primaire. Il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. C'est dans la région secondaire qu'a lieu la vaporisation. L'atomisation a lieu dans la zone tertiaire. La flamme est caractérisée par sa réactivité chimique, sa température et son spectre.

La durée du passage de l'échantillon dans la flamme est très courte donc une portion significative n'a pas le temps d'être atomisée, ce qui limite la sensibilité de la méthode. Cette dernière peut être améliorée en jouant sur la température (2000- 4000 K) qui dépend du mélange combustible-comburant utilisé. Ce mélange est choisi adéquatement en fonction de l'échantillon à analyser. De plus, le nombre d'atomes à l'état fondamental est peu affecté par une faible variation de température (la loi de Boltzmann). La flamme air /acétylène (2500°C) est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. La flamme N_2O /acétylène est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène. La limite de détection est typiquement de l'ordre de ppm.

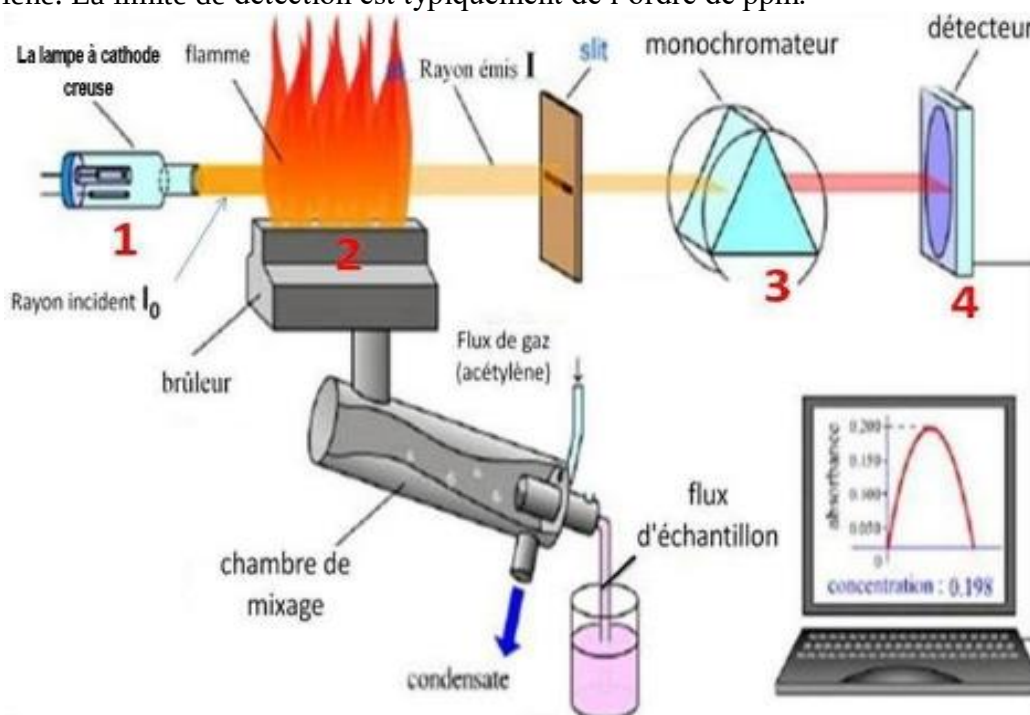


Figure.3. Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de flamme

Quelques éléments (l'arsenic, le bismuth, l'étain, le sélénium) sont difficilement réduits à l'état atomique quand ils sont dans des états d'oxydation élevés. Pour les doser, on fait réagir l'échantillon, en amont du spectrophotomètre, sur un agent réducteur ($NaBH_4$ ou $SnCl_2$) en milieu acide. Il se forme un hydruure volatil de l'élément qui est entraîné par un gaz de balayage vers une cellule en quartz placée dans la flamme du brûleur.

b) Atomiseur électrothermique

Lorsque le seuil de détection de l'atomiseur de flamme excède la valeur requise, l'emploi d'un atomiseur électrothermique s'avère utile. Sa limite de détection est de l'ordre de ppb. En effet, malgré les quelques restrictions que celui-ci présente, il permet un accroissement de la sensibilité. Ainsi, contrairement à l'atomiseur de flamme où seule une fraction de l'échantillon est atomisée, ici l'atomisation est totale et rapide. En outre, le temps de séjour moyen des atomes dans le trajet optique est relativement long.

L'atomiseur électrothermique commercial le plus approprié en SAA est le four en graphite ; où l'atomisation se produit dans un four en graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour la présentation des échantillons. Deux courants de gaz inertes (argon) sont utilisés. Le courant externe empêche l'air de rentrer dans le foyer et le courant interne garantit que les vapeurs générées dans la matrice de l'échantillon sont rapidement éloignées du four. Cette atomisation se fait en trois étapes ; l'évaporation, la décomposition et enfin l'atomisation proprement dite. Le chauffage de l'échantillon entraîne l'évaporation et la décomposition, grâce à la mise en contact du tube avec des pièces électriques, à travers desquelles on fait passer un courant plus ou moins intense, ce qui a pour effet d'élever la température (2000 à 3000 °C) et ainsi permet d'atomiser l'échantillon en quelques millisecondes. L'élévation de température est moins brusque et l'atomisation est retardée. Afin d'améliorer la reproductibilité, on introduit souvent une plate-forme à l'intérieur du tube de telle sorte que l'échantillon ne soit plus en contact avec lui. Enfin, les spectres d'absorption sont recueillis grâce à un dispositif d'acquisition des données à grande vitesse, cette dernière s'avérant nécessaire car les produits d'atomisation s'échappent rapidement du tube. Des systèmes de refroidissement et de sécurité (flux de gaz inertes) doivent être préalablement mis en place.

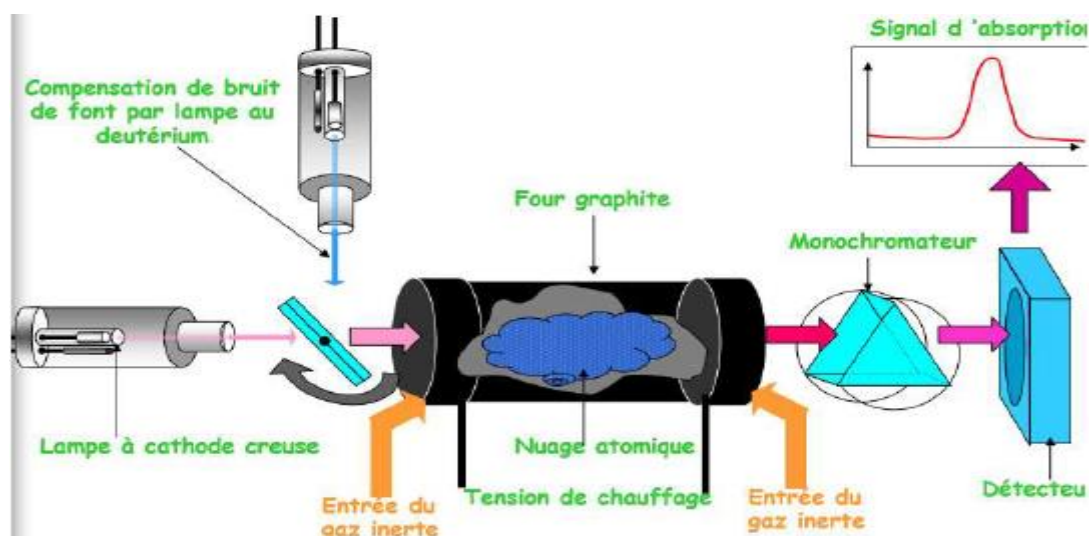


Figure .4. Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique avec four en graphite

Bien qu'étant beaucoup plus sensible et moins exigeant sur la taille de l'échantillon que l'atomiseur de flamme, ce type n'en garde pas moins une incertitude relative plus grande. À cela s'ajoute la lenteur de l'expérimentation due aux manipulations nécessaires pour contrer les problèmes d'interférences. C'est pourquoi, on restreint généralement l'emploi du four en graphite à la détection d'ultra-traces.

IV.2.3. Le sélecteur de longueur d'onde (monochromateur) :

En général, il n'est pas nécessaire d'utiliser un monochromateur de haute précision car la largeur de raie de la source est une première sélection. Un simple filtre de verre est souvent adéquat pour quelques métaux alcalins. Toutefois la plupart des instruments de SAA sont munis d'un monochromateur. Son rôle consiste à choisir la raie la plus intense et d'éliminer toute lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille (les raies du gaz de remplissage dans la source, d'éventuelles impuretés ou de l'atomiseur).

IV.2.4. Le détecteur :

Il mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. L'absorption spécifique est due à l'élément à doser. L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice.

On a : Absorbance spécifique = Absorbance totale – Absorbance non spécifique

Plusieurs types de détecteurs sont adéquats. Le choix de celui-ci se fera, pour chaque raie d'absorption sélectionnée pour l'analyse, en fonction de sa réponse en fréquence. Il existe trois types de détecteurs:

- Les détecteurs thermiques ;
- Les détecteurs pyroélectriques ;
- Le photomultiplicateur.

Le détecteur le plus couramment utilisé est un photomultiplicateur.

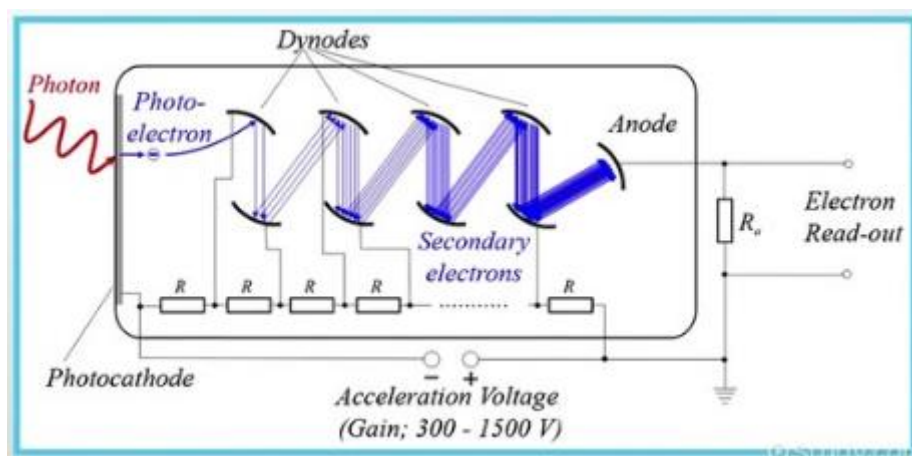


Figure : Tube photomultiplicateur

IV.2.5. Interférences non-spectrales ou chimiques :

Ces interférences sont dues soit au fait que certains sels métalliques sont difficiles à atomiser, ou qu'ils forment des oxydes réfractaires. L'anion qui accompagne le cation que l'on dose joue un rôle important. Exemple : Le CaCl_2 est plus facile à atomiser, donc plus facile à doser que du Ca sous forme de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Donc, on n'utilise jamais l'acide phosphorique pour redissoudre les échantillons après minéralisation, car il forme des phosphates difficiles à atomiser. Il faudra faire l'étalonnage et les dosages sous la même forme saline ; par exemple, si on dose du Ca dans CaCl_2 , on prendra CaCl_2 pour faire la gamme d'étalonnage. Soit lorsque l'analyte est un élément facilement ionisable, ce qui ne permet pas de le doser. On choisit donc des conditions de température qui permettent d'éviter l'ionisation. Cependant, on ne peut pas toujours l'éviter. L'ajout d'un autre élément plus facilement ionisable modifie l'équilibre d'ionisation de l'analyte (effet tampon) et donc accroître l'absorbance.

IV.2.6. Avantages et limitations :

La SAA est une méthode quantitative simple, rapide, sensible, très sélective et relative (il faut donc faire une courbe d'étalonnage). Elle nécessite une faible quantité d'échantillon. Les solutions étalons sont faciles à préparer. Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- Pour des raisons technologiques, certains éléments ne peuvent être analysés.
- L'existence parfois d'interférences chimiques sévères.
- L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
- Ne permet pas l'analyse simultanée d'éléments.
- Nécessité d'avoir des concentrations assez faibles (afin de respecter le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert).

IV.2.7. Domaine d'application

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (en très faibles quantités : quelques ppm) contenus dans une solution. Elle est en outre la technique la plus utilisée actuellement, elle s'adapte bien à toutes les matrices biologiques et environnementales.

La SAA permet l'analyse de presque tous les métaux et métalloïdes (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc....) dans les échantillons biologiques, métallurgiques, archéologiques, pharmaceutiques et atmosphériques. Elle couvre donc un vaste éventail d'applications. Dans le domaine pharmaceutique on peut citer ;

- Dosage du zinc dans les préparations d'insuline ou d'oxyde de zinc.
- Dosage du cobalt dans la Vit B12.
- Dosage du mercure dans les antiseptiques organo-mercuriels.
- Dosage de l'Al et de Mg dans les pansements gastriques.

- Dosage de Mg dans les suppléments nutritionnels.
- Dosage du Ca dans les préparations à base de Ca.
- La recherche de Cd, Zn dans les préparations injectables {adjuvants plastiques}.
- Recherche d'impuretés.
- Analyse des boissons.
- Dosage des oligoéléments et des résidus toxiques dans les aliments.
- Analyse des eaux potables.
- Analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques.
- Dosage du Ca, Sr, Zn dans les os.

IV.3. Méthode Des Ajouts Dosée

IV.3.1. Préparation d'échantillons pour le dosage par spectroscopie d'absorption atomique

Quand on fait appel à l'absorption atomique pour rechercher des éléments à l'état de traces, il est important de tenir compte de la matrice dans laquelle ils sont présents.

L'utilisation de la SAA permet l'analyse des métaux dans de nombreux types de matrices qui peuvent être divisés en ceux qui sont déjà en solution aqueuse (divers échantillons d'eau, boissons, sang, sérum, urine ...), sous une autre forme liquide (huiles, carburants, solvants organiques ...) ou sous forme solide (sols, sédiments, végétaux, tissus animaux, métaux, plastiques ...). Très souvent par simple dilution pour la matrice liquide et pour les matrices solides, une étape de minéralisation est cependant nécessaire. Cette étape de digestion essentielle limite les interférences liées aux matières organiques. Elle peut être réalisée par voie sèche ou par voie humide. Cette dernière, en utilisant un milieu acide, permet de limiter les pertes de certains métaux par volatilisation.

IV.3.1.1. Minéralisation des échantillons

Les métaux lourds sont extraits de la chair suite à une minéralisation, ce qui consiste à une dégradation complète de la matière organique.

La minéralisation paraît s'imposer dans de nombreux cas, surtout pour des échantillons solides. Elle permet de limiter ou de faire disparaître les interférences liées aux matières organiques et de réaliser en outre une concentration qui améliore la sensibilité des mesures. Il paraît en effet évident qu'une prise d'essai liquide ou solide, riche en matière organique, pourra être ainsi fortement concentrée lors de la reprise par un volume réduit d'un solvant convenable.

Elle peut être réalisée par voie sèche ou par voie humide mais cette dernière impose permettant par l'utilisation de milieux acides, la limitation des pertes par volatilisation comme dans le cas du dosage de l'arsenic ou du sélénium. La minéralisation par voie humide est le processus le plus utilisé actuellement, qui se prête bien à l'analyse en série. Il est ainsi aisé d'opérer à température contrôlée, simultanément sur de nombreux échantillons placés dans un thermostat. La minéralisation peut entraîner des pertes par volatilisation, absorption, adsorption, ou transformation.

Les méthodes de mise en solution sont nombreuses, on décrit deux types de méthodes de digestion fondées sur le principe de la fusion (voie sèche) ou de la digestion par les acides (voie humide).

A. Digestion par voie sèche

La minéralisation de la matière organique est assurée ici par une **calcination** dans un four à la température communément admise de 450 °C. En plus des fours à moufle traditionnels, le marché propose depuis peu des fours à micro-ondes spécialement conçus pour atteindre des températures élevées.

B. Digestion par voie humide

Si l'analyse porte généralement sur la teneur totale d'un élément dans un échantillon donné, il est également possible que l'intérêt soit orienté vers la forme sous laquelle l'analyte est présent dans l'échantillon ou vers la fraction (par exemple minéralogique) à laquelle il est associé.

Les procédures de digestion humide peuvent souvent satisfaire ces deux approches très différentes car elles peuvent conduire à une solubilisation totale ou à une mobilisation sélective de l'analyte en solution. Par conséquent, les procédures de digestion humide doivent être choisies et adaptées selon des critères bien définis:

B.1. Décomposition totale, généralement réalisées en présence d'acide fluorhydrique combiné avec d'autres acides. Ils permettent la solubilisation de tous éléments présents dans l'échantillon (à l'exception du silicium qui est volatilisé lors de l'évaporation jusqu'à sécheresse; certains autres éléments peuvent également être partiellement perdus, par exemple le bore). Pour la validation d'une attaque totale l'utilisation de matériaux de référence avec des valeurs recommandées est d'une importance capitale.

B.2. Attaques fortes, généralement réalisées à l'aide d'un mélange d'acides forts, sauf fluorhydrique. Mieux adaptés à l'analyse de routine, ils sont faciles à utiliser mais moins complets dans certains cas (sols, sédiments ...) que l'attaque totale en raison de la présence de résidus insolubles (silicates). Des attaques fortes peuvent être satisfaisantes dans plusieurs cas, par ex. pour évaluer le niveau de pollution dans les échantillons environnementaux. En revanche, par rapport à une attaque totale, la validation d'attaques fortes est plus discutable concernant les récupérations de certains éléments, qui dépendent aussi entre autres de la composition de la matrice de l'échantillon.

B.3. Attaques modérées, qui devraient en principe être utilisées pour simuler les transferts d'éléments dans l'environnement (ex. Assimilation des oligo-éléments du sol par les plantes). À l'heure actuelle, aucun consensus général n'existe pour cette méthodologie.

NB : La majorité des méthodes de digestion humide (décomposition totale et attaques fortes) impliquent l'utilisation d'une combinaison de six réactifs (nitrique, sulfurique, perchlorique, chlorhydrique, fluorhydrique et de peroxyde d'hydrogène).

IV.3.2. Etudes antérieures sur le dosage des métaux lourds dans la chair des crevettes

L'importance de l'utilisation de la crevette marine comme bio-indicateurs de la pollution par les métaux lourds a été prouvée par des milliers d'études à travers le monde en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique comme outil de dosage.

D'après une étude réalisée par (**Yilmaz, 2007**) sur la crevette tigrée verte, ils ont dosé les métaux lourds (Cr, Cu, Pb, Zn) dans les tissus musculaires, branchiaux, hépatopancréatiques et les gonades des crevettes mâles et femelles sur une période d'une année. En utilisant la spectrométrie d'émission atomique ils ont trouvé que les concentrations les plus élevées de chrome ont été

observées dans les branchies variaient entre (57,6 et 78,2 µg/g) des échantillons mâles, et dans les branchies de crevettes femelles oscillent entre (47,0 et 61,7 µg/g).

Les concentrations les plus élevées de cuivre ont été observées dans les hépatopancréas des échantillons mâles (32,1 µg/g), et dans les hépatopancréas de crevettes femelles qui variaient entre 51.5 et 64.1 µg/g.

Les concentrations les plus élevées de plomb ont été observées dans les hépatopancréas variaient entre (1.1 et 1.3 µg/g) des échantillons mâles, et dans les branchies de crevettes femelles oscillent entre (0.7 et 1.7 µg/g).

Les concentrations les plus élevées de zinc ont été observées dans les hépatopancréas des échantillons mâles qui oscillent entre 234 et 266 µg/g, et dans les hépatopancréas de crevettes femelles qui variaient entre 185 et 284 µg/g.

Chapitre 5. Spectrophotométrie D'émission Atomique (SEA)

V.1. Généralités

Cette technique d'analyse élémentaire utilise la mesure de l'émission optique provenant des atomes stimulés, pour soit identifier soit déterminer la concentration de la substance à analyser. Elle est préférable pour le dosage des alcalins (Na, Li et K) dans les fluides et tissus biologiques.

Émission atomique

L'émission atomique est le phénomène observé lorsqu'un rayonnement électromagnétique UV ou visible est émis par des atomes ou des ions excités qui retournent à l'état fondamental. Il en résulte un spectre de raies claires sur fond noir (Spectre d'émission).



V.1.2. Aspects théoriques

1. Loi de Beer-Lambert

❖ En spectrométrie d'émission atomique on mesure l'intensité du rayonnement émis :

$$I_e = K.c$$

I_e : Intensité du rayonnement émis

c : Concentration de l'élément

k : Coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

V.1.3. Principe

Par la flamme où le plasma, dont la température est très élevée, l'objectif est de casser les édifices moléculaires et de faire passer l'élément à doser (au moins partiellement) sous forme de vapeur atomique. 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.

NB :

- La SEA permet une analyse ***élémentaire qualitative de composition***, c'est-à-dire, qu'il est possible d'identifier les éléments d'un échantillon de composition inconnue contrairement à la SAA, où on ne dose que l'élément pour lequel le spectromètre a été préparé par le choix de la lampe de l'élément à analyser.

- Après excitation, pour chaque atome, il existe ***une centaine de possibilités de retour à l'état fondamental*** et pour chacune ***un rayonnement de longueur d'onde spécifique est émis***. Ainsi, le spectre de l'émission atomique présente plusieurs raies d'émission, qui constituent une empreinte de l'élément à doser, tandis qu'en SAA, les mesures se font sur une longueur d'onde, sélectionnée par la bande passante (le spectre présente une seule bande d'absorption).

Dans le cas de l'SEA, il n'y a pas de source lumineuse. C'est la mesure de l'intensité de l'émission spontanée des espèces excités qui permet d'en déduire la concentration par étalonnage préalable.

Il existe différents moyens pour apporter de la chaleur aux atomes :

- En utilisant une flamme : photométrie d'émission en flamme (Méthode quantitative seulement).
- En utilisant un plasma : spectrophotométrie d'émission à couplage induit (ICP).
- En utilisant un arc ou une étincelle électrique : spectrométrie d'émission d'arc ou d'étincelle électrique (Méthode quantitative seulement).

La photométrie de flamme repose sur le fait que l'intensité de l'émission est proportionnelle au nombre d'atomes retournés à l'état initial. La lumière émise est donc proportionnelle à la concentration de l'échantillon. La loi de Maxwell-Boltzmann permet de déterminer les rapports des populations dans un état fondamental et un état excité en fonction de la température.

$$\frac{N_1}{N_0} = g \cdot e^{\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]}$$

Avec :

g : le rapport statistique des états 1 et 0

k : constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

ΔE : l'écart énergétique en joule

T : température en K

V.2. Instrumentation

Un spectrophotomètre d'émission a généralement une composition identique à celle d'un spectrophotomètre d'absorption. Tandis que, en émission la source des radiations est l'échantillon lui-même. L'atomiseur transforme l'échantillon en un gaz atomique et l'excite.

L'échantillon est aspiré à travers un capillaire à l'aide d'un gaz (l'air) ou comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. L'aérosol est mélangé ensuite avec un complément d'air et combustible (couramment acétylène) dans une chambre de pré-mélange. Ce mélange arrive à la base du brûleur et pénètre ensuite dans une flamme laminaire où s'effectuera l'atomisation. Lorsque la solution est pulvérisée dans la flamme, l'eau et le solvant s'évaporent, les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme (2500 °K). La durée de passage de l'échantillon dans la flamme est très courte ou seule une fraction de celui-ci est atomisée, ce qui limite la sensibilité de la méthode. La limite de détection à la fois pour l'SEA et l'SAA est de l'ordre du 100 µg/L.

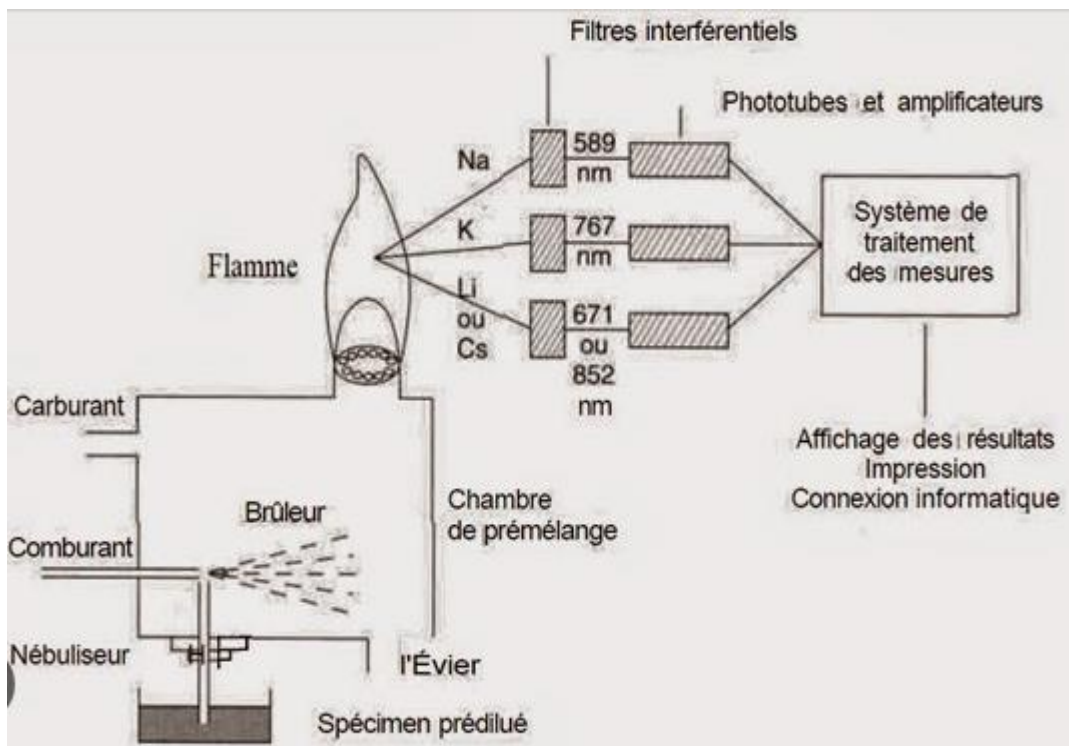


Figure. Emission atomique de flamme.

- Cas particulier: photomètre de flamme
- Cas général:
 - Système d'atomisation: flamme
 - Nébuliseur: même chose qu'en absorption atomique
 - Brûleur de pré-mélange : flamme stable
 - Gaz : mélange propane-air ou butane air

V.2.1. Phénomènes intervenants dans la flamme

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

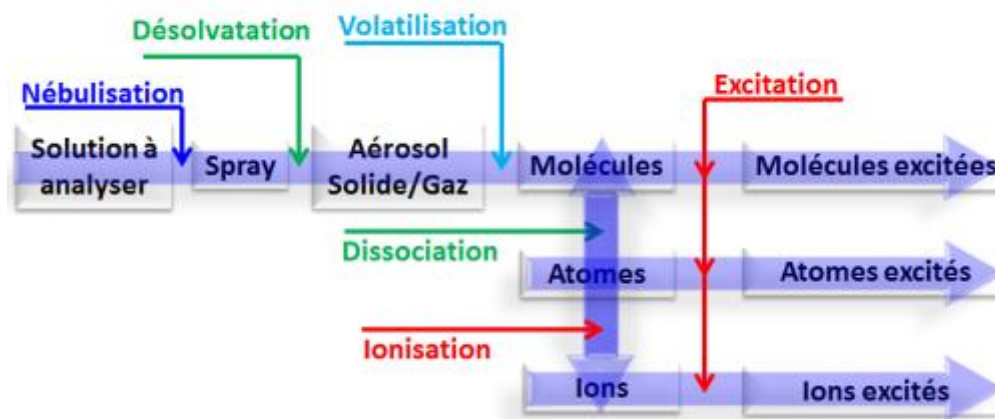


Figure. Phénomènes intervenants dans la flamme.

V.2.2. Système de mesure

Sélection de rayonnement : monochromateur ou filtres interférentiels

Détection du signal : photodiodes pour mesurer le rayonnement ou photomultiplicateur.

❖ La spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICPAES)

Est une technique d'analyse multi-élémentaire à fort potentiel. Elle offre des 29 possibilités très intéressantes, avec peu d'interférences, la détermination simultanée de nombreux éléments sur les appareillages multicanaux, une grande stabilité, une bonne reproductibilité, et un très faible bruit de fond (Rodier et al., 2009). Cette technologie a démontré son excellence pour l'analyse des métaux dans des échantillons aussi divers que l'eau, le sang, les végétaux, les métaux, les roches, les céramiques (Murray et al., 2000). Les matériaux solides sont préalablement soumis à une dissolution. Son champ d'applications couvre plusieurs secteurs : agronomie, minéralogie, géochimie, sciences environnementales, industries (Bounouira, 2007). L'analyse par ICP-AES mesure les radiations émises par les atomes excités ou ionisés. Le rayonnement émis est spécifique d'un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration.

V.3. Applications

Cette méthode d'analyse incontournable a reçu également diverses applications dans plusieurs domaines (industriel, environnement, métallurgique, médico-légal, pharmaceutique...etc.).

Les métaux alcalins donnant des flammes colorées, sont facilement dosés en émission. On peut donc utiliser l'émission de flamme en analyse minérale et en biologie pour doser le lithium, le sodium et le potassium (ionogramme) et également certains alcalino-terreux (Ba). On peut faire ces analyses dans le visible ou en ultraviolet.

En bromatologie, on peut l'utiliser en contrôle (ex. doser le sodium et le calcium dans le lait).

Avantages	Limites
-Simplicité - Possibilité de faire une analyse de composition même si l'échantillon est inconnu au départ - Raies d'émission bcp plus intenses (méthode sensible) -Analyse simultanée de plusieurs éléments	- Méthode limitée par l'énergie d'excitation - Seuls les alcalins et certains alcalino-terreux sont facilement excitables - Manipulation des gaz

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.	++ ++		++++

V.4. Méthode de l'étalon interne

Préparation de l'échantillon : On travaille sur des solutions diluées.

V.4.1. Étalonnage externe

On réalise une série d'étalons de concentration $C_1, C_2, \dots C_n$.

On mesure les signaux $S_1, S_2, \dots S_n$ émis par ces étalons et le signal S_x émis par l'échantillon de concentration inconnue C_x . Par la méthode des moindres carrés on calcule la droite de régression (Figure).

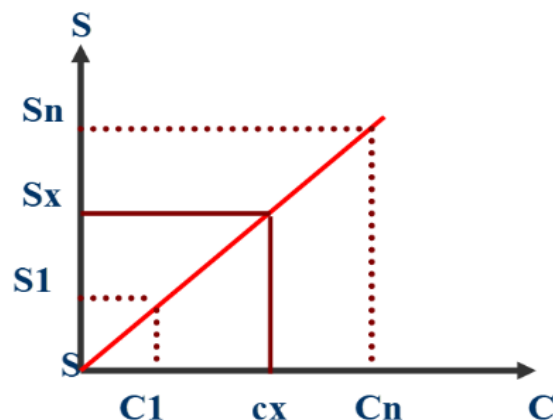


Figure : Principe de l'étalonnage externe

V.4.2. Étalonnage interne

on ajoute aux solutions étalons $C_1, C_2, \dots, C_n$ et à l'échantillon C_x , une quantité constante d'un autre élément que celui à doser (étalon interne).

Donc on fait des mesures à deux longueurs d'ondes différentes.

On mesure simultanément le signal à la longueur d'onde de l'élément. On obtient $S_1, S_2, \dots, S_n, S_x$.
et à la longueur d'onde de la lumière émise par l'étalon interne.

on obtient: $I_1, I_2, \dots, I_n, I_x$.

Il faut donc deux détecteurs (Figure).

On fait le rapport: $I_1/S_1, I_2/S_2, I_x/S_x, I_n/S_n$

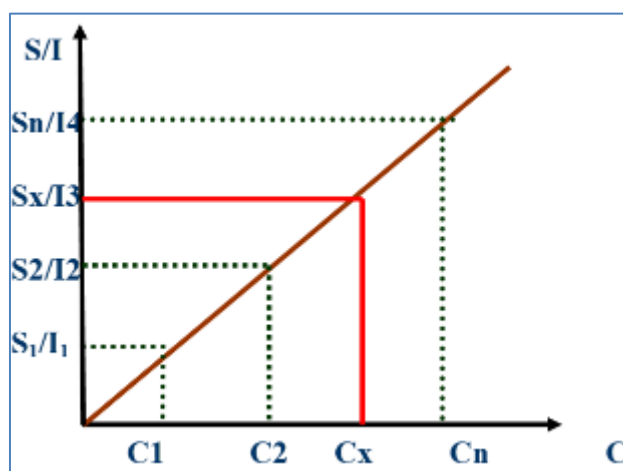


Figure : Graphe de dosage par étalonnage interne

S'il y a une variation de la température de la flamme. S_n varie, mais I_n varie aussi, on est donc à l'abri:

- de l'instabilité de la flamme.
- de la variation du rendement de nébulisation.

L'étalon interne doit avoir les caractéristiques suivantes:

- potentiel d'excitation voisin de celui de l'élément à doser
- une longueur d'onde d'émission voisine de celle de l'élément à doser

Par exemple : pour doser Na et K l'étalon interne sera Li.

$\lambda(Li)=670nm$; $\lambda(Na)=589nm$; $\lambda(K)=766,5nm$

Chapitre 6. La spectrométrie de fluorescence X

VI.1. Introduction

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide.

Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles.

La fluorescence X est souvent utilisée pour l'analyse des matériaux, à savoir pour déterminer la quantité d'une substance donnée dans l'échantillon, comme la mesure de la teneur en or dans les bijoux ou la détection de substances dangereuses dans les objets de tous les jours, conformément à la limitation des substances dangereuses (RoHS) . De plus, l'épaisseur des revêtements peut être mesurée avec la fluorescence X: Elle est rapide, propre et non destructive

VI.2. Principes de la fluorescence X

La technique d'analyse par spectrométrie de fluorescence X est basée sur le bombardement de la surface d'un échantillon par un rayonnement primaire X, de faible longueur d'onde et donc de forte énergie. Les électrons gravitant autour du noyau et constituant le cortège électronique se situent sur des niveaux d'énergie correspondant aux couches K, L, M et N. Au niveau atomique, l'énergie du rayonnement X primaire doit être supérieure à l'énergie de liaison pour qu'un électron soit éjecté de son orbite, l'atome est alors ionisé, créant un état instable jusqu'à son remplacement par un autre électron.

Cette transition électronique d'une couche supérieure à une couche interne plus proche du noyau s'accompagne soit de l'émission d'un photon X (fluorescence X) soit d'une transmission d'énergie à un des électrons atomiques (émission Auger). La différence d'énergie entre deux couches électroniques étant par ailleurs constante pour chacun des éléments, elle est caractéristique de l'atome où elle est générée.

La composition et la nature du matériau ont une forte implication dans la quantité de signal émis, elle dépend de l'absorption des rayons X par l'échantillon avant qu'ils ne viennent ioniser l'atome, c'est le phénomène d'absorption primaire. L'absorption secondaire résulte de l'excitation d'un atome voisin par les rayons X provenant des autres atomes.

La profondeur de pénétration du faisceau X à la surface de l'échantillon dépend de la longueur d'onde considérée et des éléments constitutifs du matériau. Plus les éléments sont lourds (numéro atomique Z élevé), plus grande est leur absorption. On nomme ces phénomènes les effets de matrice. Ceux-ci peuvent aussi résulter de l'émission de photons lors des transitions électroniques.

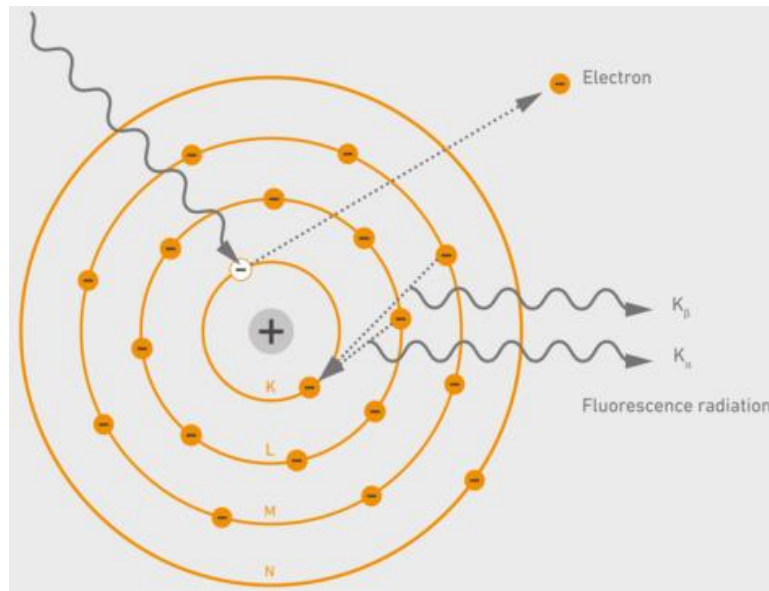


Figure . Principe de la fluorescence X.

VI.2.1. Intensité des pics de fluorescence X

En raison des transitions non radiatives (principalement les émissions d'électrons Auger, des électrons émis grâce à l'énergie qu'ils ont acquis lors de la désexcitation de l'atome), toutes les désexcitations ne produisent pas un photon X. Il existe des modèles théoriques qui permettent de calculer les intensités de fluorescence X, mais dans la pratique, ce sont des données mesurées expérimentalement qui sont le plus souvent utilisées. La figure suivante montre l'évolution de l'intensité des séries K, L et M en fonction du numéro atomique.

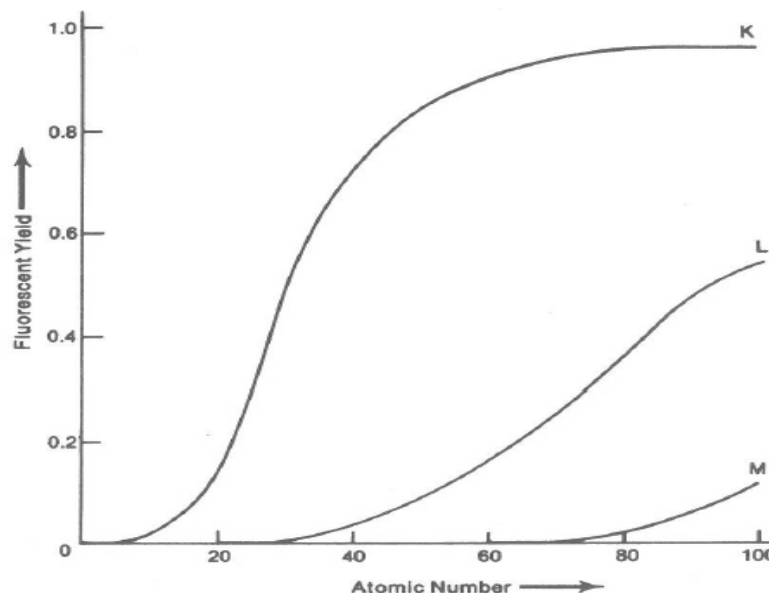


Figure - Intensité de fluorescence en fonction du numéro atomique

La Figure permet de voir une des principales limitations de la fluorescence X, les éléments légers ont des faibles intensités de fluorescence. La XRF n'est donc pas la méthode de choix pour la détection d'atomes très légers.

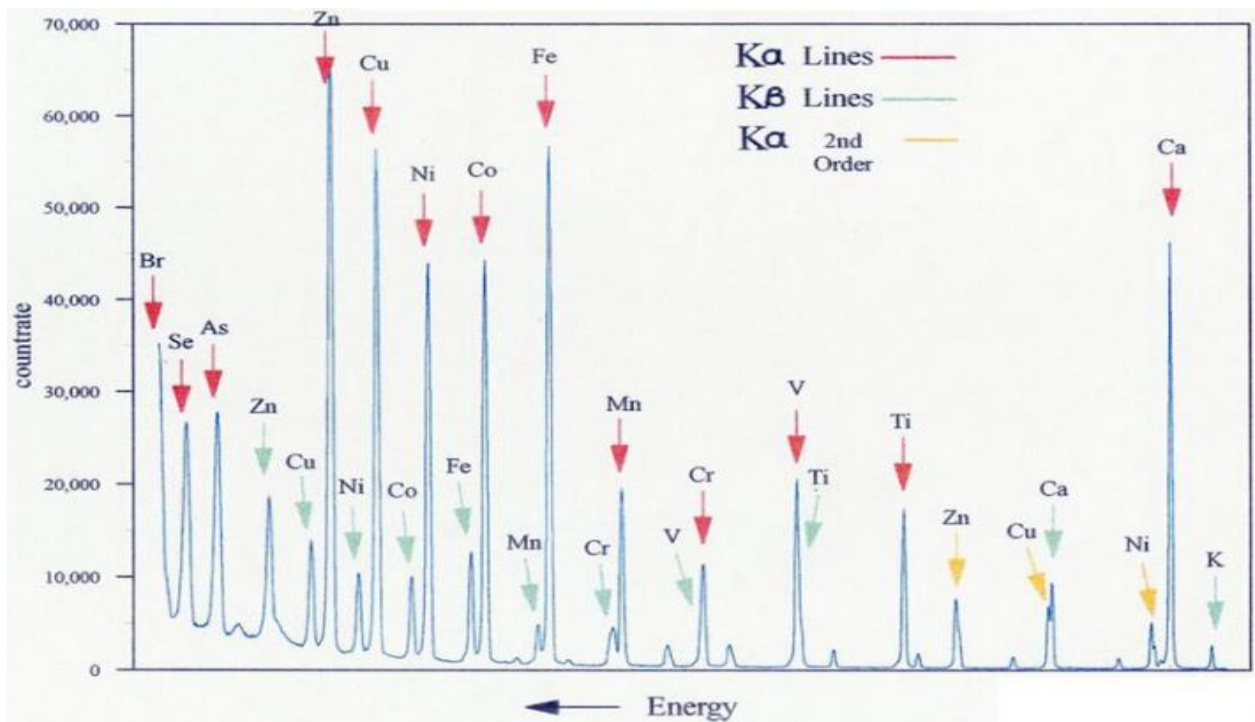


Figure. Spectre typique de fluorescence X par dispersion d'énergie.

VI.2.2. Etude des éléments légers par XRF

Les éléments légers (numéro atomique Z faible) sont très difficilement mesurables en fluorescence X et ce pour ces raisons :

- Ils produisent des rayons X de faible énergie, les photons qui sont vite absorbés et génèrent donc un faible signal.
- Les raies des éléments sont proches, il est difficile de les distinguer les uns des autres.
- Ils produisent peu de rayons X (faible rendement de fluorescence) ; ils produisent plutôt des électrons Auger.

VI.3. Propriétés les plus importantes de l'appareil pour le meilleur résultat de mesure

De nombreux facteurs influencent la capacité de l'appareil à différencier les éléments. Des composants tels que le tube à rayons X, l'optique, les filtres et le détecteur jouent un rôle majeur à cet égard.

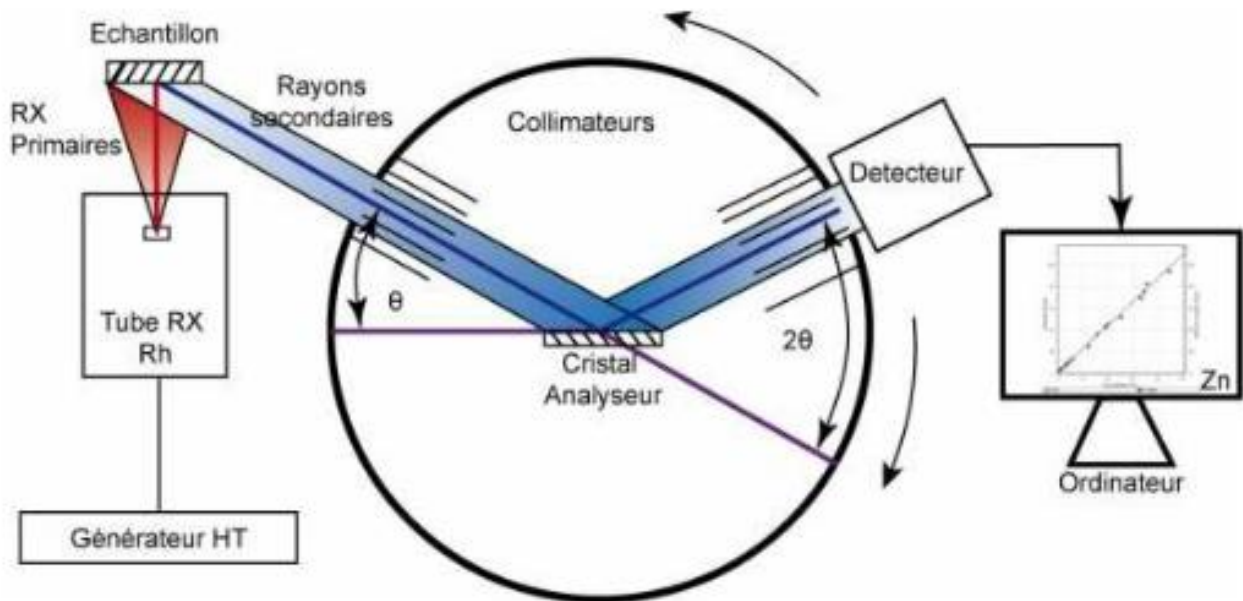


Figure : Schéma de principe d'un dispositif de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde.

VI.3.1. Tube à rayons X

Les matériaux du tube à rayons X déterminent le spectre d'énergie du rayonnement X primaire avec lequel l'échantillon est excité. Une anode en tungstène est couramment utilisée car elle produit un spectre particulièrement intensif et large qui peut être utilisé pour des applications générales.

Pour des applications spécialisées, par ex. dans l'industrie des semi-conducteurs ou des circuits imprimés (PCB), des anodes en molybdène, chrome ou rhodium sont également utilisées ; ces anodes sont particulièrement adaptées à la mesure d'éléments légers et à l'analyse des matériaux.

La source usuelle des rayons X est appelée le tube de Coolidge (figure) du nom de son inventeur. C'est un tube à vide poussé comportant deux électrodes :

- une cathode émettrice d'électrons qui est un filament de tungstène chauffé par effet thermoïonique.
- une anticathode représentant la cible métallique qui est portée, dans les tubes ordinaires, à un potentiel positif de l'ordre de 10 à 50 Kv.

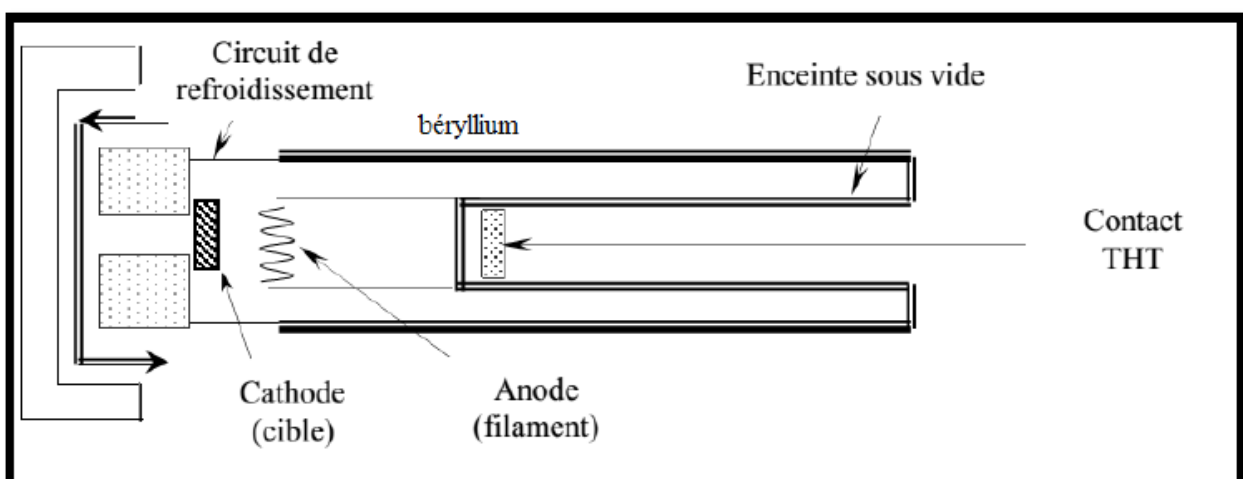


Figure. Schéma d'un tube à rayons X.

C'est cette très haute tension (THT) qui accélère les électrons du filament pour aller bombarder la cible et produire les rayons X. Le tube est muni d'une fenêtre en béryllium pour absorber les rayonnements visibles.



VI.3.2. Filtres

Sur le chemin de l'anode vers l'échantillon, les rayons X primaires passent à travers un filtre. Fischer utilise généralement des filtres fabriqués à partir de feuilles métalliques minces, par exemple à partir d'aluminium ou de nickel. Ces filtres modifient les caractéristiques du rayonnement primaire en absorbant une partie du spectre. De cette façon, le bruit de fond peut être considérablement réduit. Ainsi, une plus grande sensibilité aux signaux faibles peut être atteinte. Par exemple, les filtres en aluminium aident à détecter les concentrations de plomb dans concentrations particulièrement faibles.

VI.3.3. Collimateurs et optique à rayons X

L'ouverture (collimateur) se situe entre le tube à rayons X et l'échantillon. Il contrôle la taille du faisceau primaire et assure que seul un endroit précis, focalisé sur l'échantillon est excité.

Lorsque le point de mesure est nécessairement petit, le rayonnement qui atteint l'échantillon est minimal et le signal de fluorescence résultant est en conséquence faible. Pour obtenir assez de coups pour une évaluation fiable, les mesures doivent prendre plus de temps.

La solution à ce problème est l'optique polycapillaire. Les polycapillaires sont des faisceaux de fibres de verre qui concentrent le rayonnement primaire presque entièrement comme une loupe sur une petite surface. Il n'y a que deux fabricants de ces optiques dans le monde entier - et Fischer est l'un d'entre eux.

VI.3.4. Détecteur pour la détermination quantitative des éléments

Le dernier composant crucial pour la méthode d'analyse XRF est le détecteur, qui détecte le rayonnement de fluorescence et le mesure avec la plus grande précision. Les informations du détecteur sont transmises au logiciel d'analyse et traitées en conséquence. Le type de détecteur détermine les tâches de mesure que vous pouvez résoudre avec le spectromètre XRF. Nous proposons le portefeuille de détecteurs le plus complet du marché. Cela signifie que ce n'est que chez Fischer que vous trouverez le détecteur adapté à votre tâche de mesure et que vous la résoudrez de manière optimale.

VI.3.5. Préparation de l'échantillon

L'échantillon est déposé en couche mince sur un porte-échantillon, en général en quartz poli ou en polyacrylique, qui se comporte comme un miroir de rayons X. Cela se fait en général en déposant une quantité donnée d'une solution à analyser. Pour l'analyse d'un solide ou d'un filtre, on peut dissoudre l'échantillon, ou bien le mettre en suspension dans le solvant. On peut également mettre une poudre ou un tranche mince directement sur le porte-échantillon, mais se pose alors le problème de la quantité de matière ; cette méthode « directe » est plus adaptée aux mesure qualitatives que quantitatives.

VI.4. Limites de la fluorescence X

La fluorescence X souffre d'un manque de sensibilité sur les très faibles teneurs et sur les éléments légers ; de plus, on constate un mauvais rendement pour l'analyse du carbone, obligeant la détermination de cet élément par une autre méthode (combustion HF – détection IR). Ce constat est encore plus flagrant pour les déterminations des éléments azote et oxygène.

La mise en oeuvre de cette technique va permettre l'analyse quantitative élémentaire des échantillons massifs ferreux (fontes – aciers) et non-ferreux (cuivreux – alliages de titane). Elle donne d'excellents résultats en terme de justesse pour l'analyse semi-quantitative des alliages de nickel et cobalt. En revanche, il est préférable de lui préférer la spectrométrie à source étincelle dans le cas des alliages d'aluminium et de zinc. Pour les matériaux pulvérulents, il sera possible de pratiquer l'analyse qualitative ou semi-quantitative des poudres utilisées pour la fabrication additive, des laitiers ou ferro-alliages.

VI.5. L'analyse d'un spectre XRF

L'analyse de l'ensemble du spectre émis par l'échantillon consiste en l'identification et la quantification des énergies spécifiques aux éléments constitutifs. Cette analyse peut se faire de deux manières : par analyse dispersive en longueur d'onde (WDXRF) ou par analyse dispersive en énergie (EDXRF). L'analyse utilisée par le spectromètre WDXRF permet soit de caractériser les éléments présents par la recherche de pics caractéristiques, analyse qualitative, soit de les quantifier.

En affichant le spectre dans sa totalité on peut qualifier les éléments présents par la position des raies, cette opération étant facilitée par l'utilisation de la bibliothèque des raies présentes à la longueur d'onde sélectionnée.

Il est important de noter que l'existence de MRC certifiés, en concentrations suffisamment faibles ou fortes, utilisés pour l'acquisition des intensités, détermine la limite de quantification des différents éléments. Un autre limite technique existe lorsque le signal trop faible ne permet pas de séparer le pic du bruit de fond.

La spectrométrie de fluorescence X (EDXRF - Tableau II, Fig.) détecte l'Yttrium (Y) et le Zirconium (Zr) comme étant des éléments importants de la composition de la plupart de ces matériaux.

Les pierres qui ne contenaient pas ces éléments spécifiques montraient plus volontiers du Zinc (Zn), Titane (Ti) ou Nickel (Ni). Des terres rares (REE) telles que Praséodyme (Pr) et Néodyme (Nd) ou Erbium (Er), Holmium (Ho) ou encore Lanthane (La) ou Gadolinium (Gd) ont été observés. Les éléments Cuivre (Cu), Baryum (Ba), Gallium (Ga) mais aussi Tantale (Ta) ont également pu être détectés dans certaines pierres.

La Figure.3 montre l'exemple de spectre de fluorescence X en dispersion d'énergie (EDXRF) de l'échantillon E6 qui indique la présence d'Yttrium (Y, lignes $K\alpha$ et $K\beta$), de Zirconium (Zr, lignes $K\alpha$ et $K\beta$), d'Erbium (Er, lignes $L\alpha$ et $L\beta$).

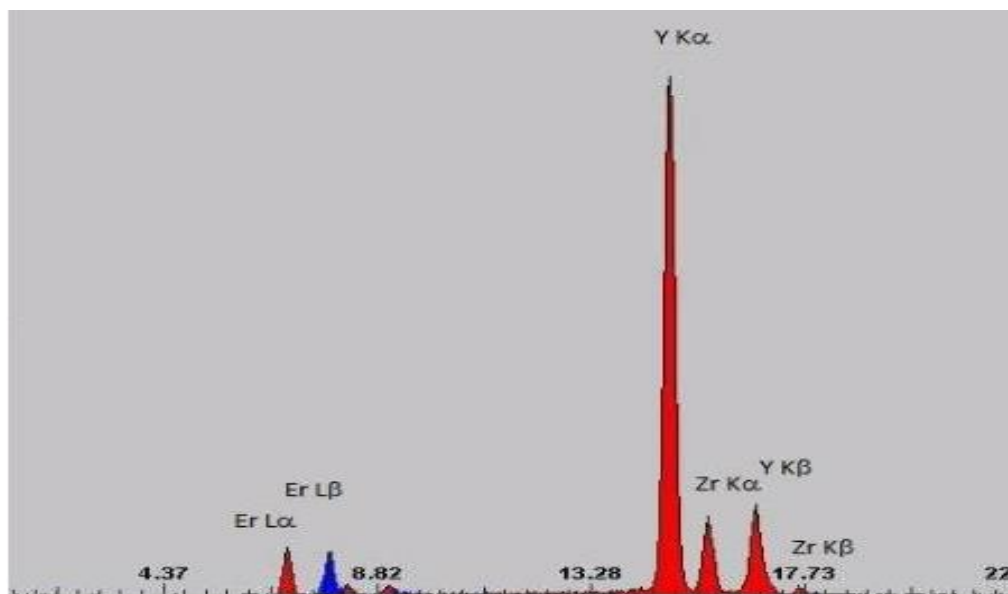


Fig.3 : Exemple de spectre de fluorescence X en dispersion d'énergie (EDXRF) de l'échantillon E6.

ID	Spectre FTIR	Spectre EDXRF (Eléments détectés plus lourds que S)	Photo F7	Spectre Vis-PIR (nm) (B bande / BL bande large / E épaulement / P pic)	
E1	Profil1	Y, Zr, Pr, Nd		460B, 513+524B, 585B, 625P, 682P, 748B, 804B, 865E-878P, 1000BL	
E2	Profil1	Y, Zr, Ho, Hf		417B, 453B, 468P-472E, 485P, 538P, 643P-655E, (888, 913)	
E3	Profil1-Variante2	La, Ho, Nd, Er, (Possible Faible Ta)		407P, 418P, 431P, 454B, 473P, 488P, 524+537B, 584B, 650B, 682P, 741+750B, 798+806B, 866E-879P, 979P	
E4	Profil1	Y, (Faible Zr)		Pas de pic notable : Continuum avec ~600BLE-~675BLE-~865BL	
E5	Profil1	Y, Er		406P, 430P, 451P, 475P, 488P, 513E-522P, (525), 652P-E680, 742+749B, 797E-805P, 864E-878P, 979P	
E6	Profil1	Y, Zr, Er, (Possible Faible Ta)		407P, 442P, 451P, 488P, 523B, 542P, 652P, 797P, 979P	
E7	Profil1	Y, Zr, Ho, (Possible Faible Hf)		417P, 454B, 467P-472E, 485P, 537P, 643P-655E, (888-910)	
E8	Profil1	Y, Cu		Continuum avec petits pics (440P, 447P, 470P), 483P, 800BL	
E9	Profil2	Zn, Zr, Ni, (Possible Faible Ba)		435BL, 600+635BL-680E-770E	

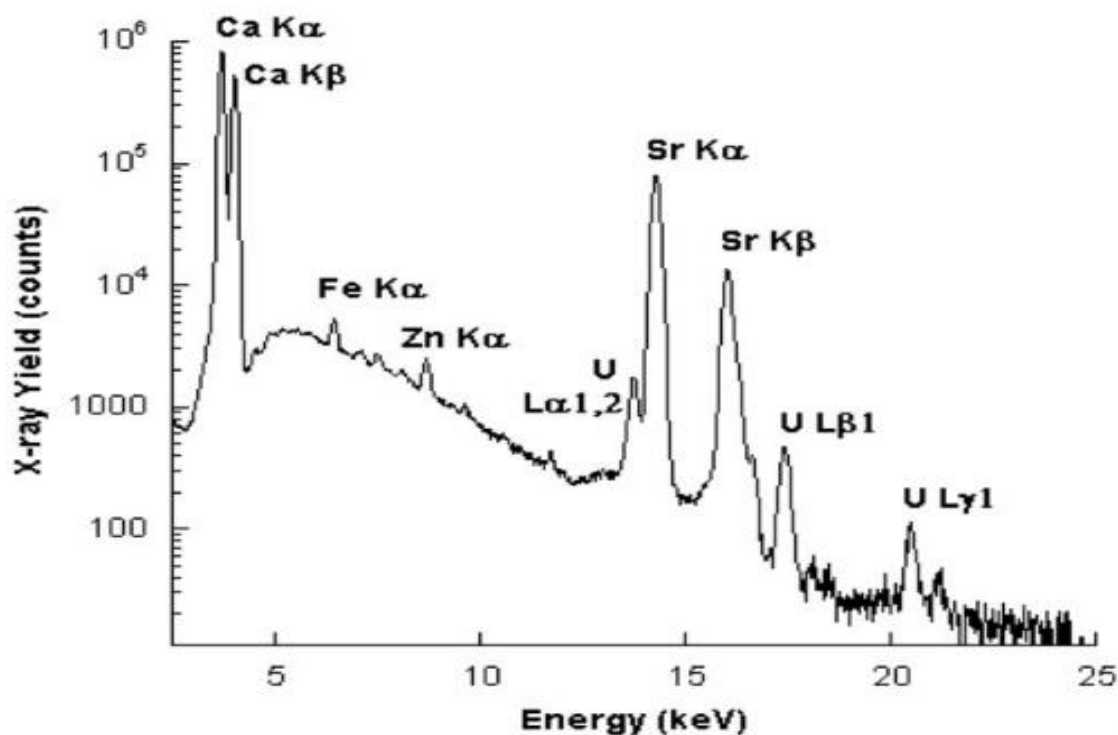


Figure : Spectre de fluorescence X montrant notamment les pics du calcium, du strontium et de l'uranium, ainsi que les pics secondaires du zinc et du fer (analyse de la stalactite de la fig. 5). (Ortega et al., 2005).

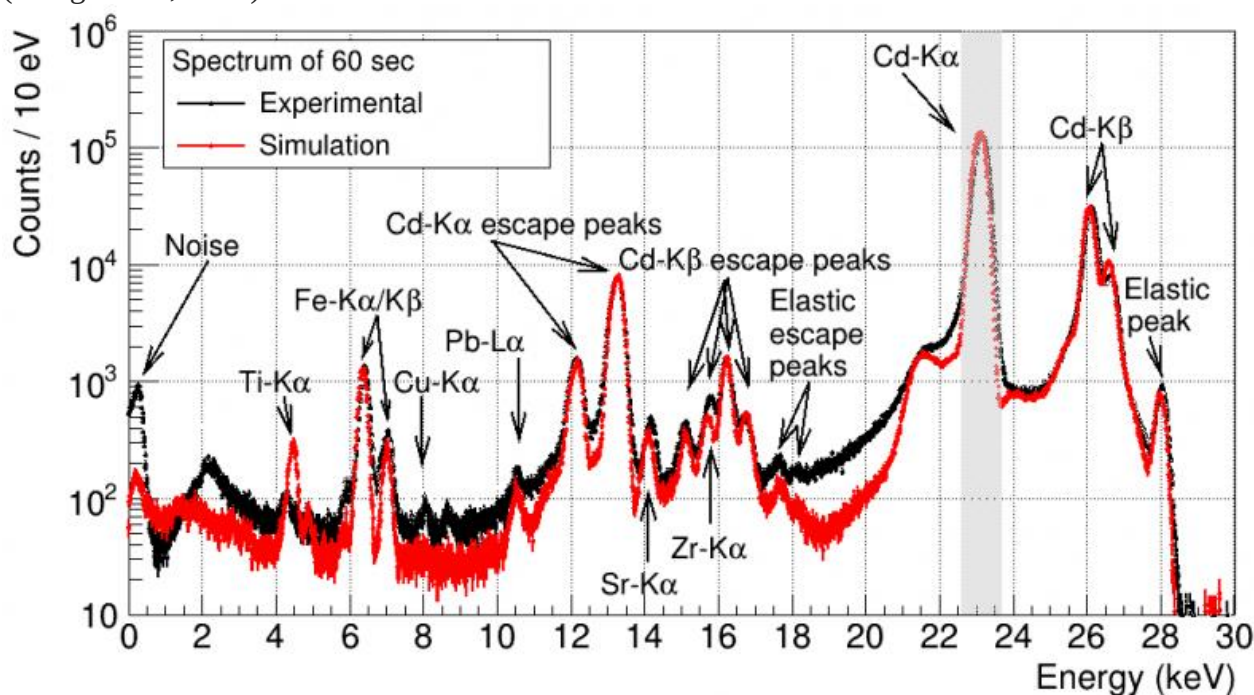


Figure : Spectre en énergie simulé (rouge) et mesuré (noir) d'un échantillon de référence riche en cadmium sur la ligne SAMBA.

Cette chaîne de simulation constitue un outil puissant pour le développement des détecteurs semi-conducteurs en général, et en particulier pour une nouvelle génération de détecteurs au germanium pixellisés.

L'étude actuelle et future vise à optimiser la conception du détecteur afin d'améliorer sa sensibilité pour détecter des espèces chimiques à très faible concentration en un temps raisonnable.

VI.4. Spectrométrie de fluorescence des rayons X en réflexion totale

La spectrométrie de fluorescence des rayons X en réflexion totale (TXRF) est une méthode d'analyse très utile en chimie analytique.

Le principe général de cette technique est similaire à la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF), une autre méthode qui implique aussi l'utilisation d'une source de rayons X afin d'exciter les atomes et d'ensuite émettre une radiation caractéristique. Elle possède aussi des similarités avec les méthodes de spectrométrie atomique (AAS, ICP-OES). La TXRF est généralement utilisée pour l'analyse de surface, l'analyse micro et de trace¹. De façon globale, la TXRF repose sur le fait que lorsqu'un atome est irradié par une source de rayon possédant une certaine longueur d'onde, soit ici les rayons X, il va émettre à son tour des radiations secondaires (rayons X) en fluorescence, ce qui est aussi vrai pour la XRF. Les majeures différences entre ces deux techniques sont l'utilisation de radiation monochromatique, l'emploi de l'optique de réflexion totale et la précision que l'on peut atteindre avec la TXRF en comparaison à la XRF.

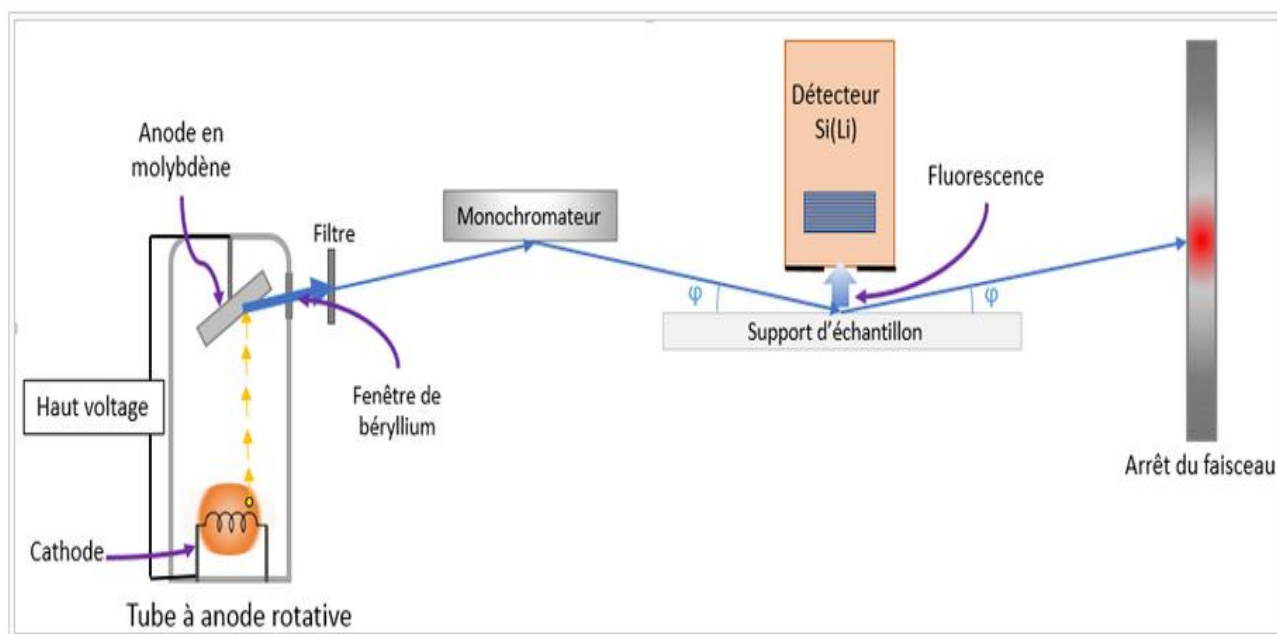


Figure . Montage habituel d'un instrument de TXRF

VI.4.1. La fluorescence

Pour l'analyse à l'aide de la TXRF, le signal de fluorescence d'un échantillon est en général en corrélation avec l'intensité primaire du faisceau primaire à la position de ce premier. De plus, pour cette méthode, cette relation linéaire n'est pas modifiée par des effets secondaires contrairement à la XRF grâce à l'angle d'incidence du rayon X. Les rayons réfléchis sont moins intenses que ceux émis, puisqu'une partie des rayons émis sur une surface pénètre dans l'interface. L'intensité normalisée entrant dans le support est donnée par l'équation suivante :

$$T_E = (1 - R)\phi$$

Où R est la portion des rayons réfléchis, T_E est l'intensité normalisée et ϕ est l'angle d'incidence.

Dans le cas de la TXRF, l'angle d'incidence est plus petit que $0,1^\circ$, la portion réfléchie est presque égale à 1 et l'intensité normalisée entrant dans le support est dans l'ordre de 10^{-4} environ. Donc, très peu d'énergie atteint le support d'échantillon, alors le support n'émet presque rien et ne contribue pas au signal de l'analyte sur le spectre. Ceci explique pourquoi cette méthode possède une si petite limite de détection, car il n'y a presque pas de bruit de fond dû à l'absence de l'effet de matrice. Ce qui influence la dépendance angulaire au signal de fluorescence est la concentration de l'élément, la densité et l'épaisseur de la couche.

VI.4.2. L'angle d'incidence des rayons X et les ondes stationnaires

La particularité de la TXRF est l'angle d'incidence du faisceau primaire qui est très petit. Comparativement à la spectroscopie de la fluorescence des rayons X classique qui utilise un angle d'incidence d'environ 45° , la technique impliquant la réflexion totale utilise un angle d'incidence plus petit que $0,1^\circ$. Comme l'énergie d'un photon du rayon X est d'environ 10 KeV, l'angle critique est donc de $0,1^\circ$. Cette particularité permet de régler plusieurs effets indésirables retrouvés dans la méthode classique. En effet, les rayons X sont quasi totalement réfléchis par la surface plane à cet angle et donc très peu de rayons sont absorbés dans le milieu. Les équations de Fresnel basées sur l'électrodynamique classique permettent de calculer la profondeur de pénétration et la réflectivité dépendamment de l'angle d'incidence.

VI.4.3. Source de rayons X

1- Synchrotron

Le meilleur moyen de produire des rayons X pour cette méthode d'analyse est, idéalement, avec un synchrotron. Cet instrument est un accélérateur de particules qui fonctionne sur le principe du cyclotron, mais avec un champ magnétique qui augmente avec l'énergie cinétique de la particule. Cette accélération permet de produire des radiations électromagnétiques allant des micro-ondes aux rayons X avec une haute brillance et une excellente stabilité, ce qui en fait un candidat de choix pour la TXRF. Malheureusement, cet instrument est particulièrement difficile à obtenir et est trop large pour la TXRF. Il existe, cependant, plusieurs TXRF couplées à un synchrotron.

2- Substrat

Le substrat est le support où l'on met l'échantillon et où les rayons X frappent celui-ci. C'est un élément clé de la TXRF, surtout en mode d'analyse de surface, car il contrôle l'angle d'incidence. Il est possible d'avoir une précision plus grande que $0,005^\circ$ avec des instruments disponibles commercialement qui utilisent des angles d'incidence de 0° à 2° . Le substrat doit avoir des caractéristiques à respecter pour le bon fonctionnement de l'analyse. Par exemple, il est souvent composé de quartz, mais un autre matériel réfléchissant et inerte chimiquement comme le PMMA, le carbone vitreux ou le nitrure de bore peuvent être convenables.

De plus, ce substrat doit être très bien poli pour éviter la propagation des rayons X par mauvaise réflexion, facile à nettoyer et peu coûteux. Finalement, il ne faut pas que le support émette des pics en fluorescence dans la même région d'énergie que l'analyte.

3- Quantification

Pour des échantillons très minces, il est possible de dire que l'intensité de la fluorescence est proportionnelle à la fraction de la masse (C_i) pour un élément respectif (i). Les intensités (I_i) pour tous les éléments obtenus par TXRF peuvent être utilisées pour une quantification simple et fiable quand elles sont combinées à des sensibilités relatives (S_i). Les sensibilités sont des constantes de proportionnalité qui doivent être détectées seulement une fois et sont généralement connues pour chaque spectromètre TXRF individuel avec cette formule :

$$C_x = \left(\frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \right) \times 100\%$$

La fraction de la masse (C_x) d'un élément (x) peut être déterminée en se référant à la somme des éléments détectés dans le spectre. Cette méthode donne seulement des fractions de masse relatives. Pour une quantification absolue, il est nécessaire d'avoir deux autres quantités, soit la masse de l'échantillon ainsi que la masse d'un ajout à l'échantillon d'un élément qui n'est pas présent dans l'échantillon original, soit la méthode d'étalonnage interne:

$$C_x = \left(\frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \right) \times \frac{m_{\text{étalon}}}{m_{\text{échantillon}}}$$

4- Applications

Cette technique d'analyse est très utile dans plusieurs domaines des sciences et pas seulement dans le domaine de la chimie. Certes, cette méthode est très utilisée en chimie industrielle entre autres pour l'analyse d'eaux ultra pures, des acides et des métaux. D'ailleurs, elle est très employée en recherche environnementale pour l'analyser de l'eau et des sols, en médecine pour analyser le sang, les fluides corporels et des échantillons de peau, en biologie pour l'analyse de matériel végétal et de nourriture, en minéralogie pour les minéraux et les roches et dans l'industrie des semi-conducteurs pour l'analyse des couches dans les matériaux technologiques

Chapitre 7. Analyse Thermique : Instrumentation Et Techniques

1. Introduction

L'analyse thermique : est une série de techniques qui mesure l'évolution, en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère, d'une grandeur physique ou chimique d'un matériau minéral ou organique. L'analyse thermique est largement utilisée à la fois en contrôle qualité et dans les applications de recherche sur les produits industriels :

- Génie des procédés de matériaux (modification des structures et des formes), génie climatique et bâtiment (production, stockage et isolation du chaud ou de froid), aérospatial et aéronautique (protection thermique), électronique (propriétés de conduction, protection des composants, capteurs nano- et microélectronique), agriculture et agroalimentaire (production et conservation des aliments, cuisson), pharmacie (production et conservation)...

La température traduit l'entropie d'un système. Elle est l'une des grandeurs qui caractérisent l'état d'un corps à l'équilibre thermodynamique et se mesure à l'échelle macroscopique. Dans son sens le plus commun, elle s'exprime en présence d'un grand nombre de particules car elle est générée par l'interaction des particules entre elles : vibration des atomes dans les solides et agitation moléculaire dans les liquides et les gaz.

2. Différentes techniques d'analyse thermique

- **Analyse Thermogravimétrie (ATG)** : elle mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Exemple, ATG nous permet de étudier les réactions d'oxydations et de décompositions.
- **Analyse Thermique Différentielle (ATD)**: On mesure la différence de température entre l'échantillon et une référence ce qui nous permet de identifier des transitions thermiques.
- **Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (DSC)** : évalue la différence de flux de chaleur pour analyser les transitions de phase et leur stabilité thermique.
- **Analyse Mécanique Dynamique (DMA)** : On mesure les propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la température, comme la rigidité et les propriétés viscoélastique.
- **Analyse de la Conductivité thermique** : Mesure la capacité d'un matériau à conduire la chaleur, offrant des informations sur ses propriétés d'isolation thermique.
- **Analyse thermomécanique (TMA)** : Elle mesure les changements dimensionnels des matériaux en fonction de la température, aidant à comprendre les comportements d'expansion et de contraction thermiques.

Il existe plusieurs types d'analyse thermiques, le tableau 1 présente quelques exemples.

Tableau 1. Exemple de techniques d'analyse thermique

Technique	Paramètre mesuré	Instrument utilisé
Thermogravimétrie (TG)	Masse	Thermo balance
Analyse Thermique Différentielle (DTA)	Différence de températures	Appareil DTA
Calorimétrie Différentielle Programmée (DSC)	Différence de flux de chaleur	Calorimètre DSC
Analyse Thermomécanique (TMA)	Volume ou longueur	Dilatomètre

3. Propriétés mesures

Dans le tableau suivant on présentera les différentes propriétés physiques, thermodynamiques et chimiques de la matière déterminées par techniques d'analyses thermiques.

T : mesure la température. **H** : mesure l'enthalpie. **Δm** : mesure la variation de masse

Δl : mesure la variation de longueur. **+** : cette technique permet de mesurer cette propriété

++ : technique la mieux adaptée pour mesurer cette propriété. **(a)**: endothermique. **(b)**: exotherme

Propriétés physiques	DTA (T)	DSC (T, H)	TGA (Δm)	TMA (Δl)
Transition vitreuse	+	++		+
Fusion (a)	++	++		+
Pureté		++		
Evaporation (a)	+	++	+	
Sublimation (a)	+	+	+	
Changement de phase (a)	++	++		
Cristallisation (b)	+	++		
Pyrolyse (b)	+	+	++	
Point de curie	+	+		
Propriétés thermodynamiques	DTA (T)	DSC (T, H)	TGA (Δm)	TMA (Δl)
Chaleur spécifique c_p		+		
Coeff. De dilatation				++
Enthalpie de réaction		++		

Propriétés chimiques	DTA (T)	DSC (T, H)	TGA (Δm)	TMA (Δl)
Corrosion		+	++	
Adsorption(b)/désorption (a)		+	++	
Réaction catalytique (b)		+	++	
(Dés) hydratation (a)	+	+	++	
Oxydation(b)/réduction (a)	+	+	++	
Décomposition (b/a)	+	+	++	
Combustion (b)	+	+	+	
Polymérisation (b)		++		
Cinétique		++	+	
Humidité		+	++	
Frittage				++

- **La pyrolyse** c'est la décomposition (ou thermolyse) d'un composé organique par une augmentation importante de sa température pour obtenir d'autres produits (gaz et matière) qu'il ne contenait pas. L'opération est réalisée en l'absence d'oxygène ou en atmosphère contrôlée pour éviter l'oxydation et la combustion. Elle permet généralement d'obtenir un solide carboné, une huile et un gaz.
- **Température de Curie, ou point de Curie**, est la température TC à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Au-dessus de cette température, le matériau est dans un état magnétiquement désordonné dit paramagnétique. Cette transition de phase est réversible ; le matériau retrouve ses propriétés ferromagnétiques quand la température redescend en dessous de la température de Curie.
- **La polymérisation** désigne la réaction chimique ou le procédé par lesquels des petites molécules (par exemple des hydrocarbures de deux à dix atomes de carbone) réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées. On obtient des polymères, de masses molaires éventuellement plus élevées

7.1. Analyse thermogravimétrie (ATG)

7.1.1. Principe de fonctionnement

L'analyse thermogravimétrie ATG est une technique dans laquelle la masse d'une substance est contrôlée en fonction de la température ou du temps lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée.

Au cours d'une expérience de thermogravimétrie, la variation du poids (de la masse) d'un échantillon est mesurée durant un programme de température donné. Un changement de masse se produit lorsque, par suite d'une réaction thermique de l'échantillon, des substances volatiles ont été formées, par exemple de l'eau (sous forme de vapeur), du gaz carbonique et des substances semblables. Selon l'atmosphère, des oxydations peuvent également se produire à côté de décompositions. Les mesures sont effectuées à l'aide d'une thermobalance, chaque accident dans le thermogramme correspond à une réaction donnée et peut être attribué à la formation d'une substance donnée.

La thermogravimétrie est la méthode la plus utilisée pour étudier la cinétique des réactions d'oxydation à haute température. En effet, pour qu'une réaction puisse être étudiée de cette manière, il faut qu'elle s'accompagne d'une variation de masse de l'échantillon.

7.1.2. Exemple de perte de masse d'un minéral argileux

Les minéraux argileux comprennent différents types d'ions OH ou de molécules d'eau dans leur structure, qui sont caractérisés par leur énergie de liaison. Par exemple, pour un minéral argileux, les courbes obtenues comportent différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau :

- perte de l'eau adsorbée, généralement vers 80-90°C;
- perte de l'eau zéolithique vers 100-150°C ;
- perte de l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire, disposée en 1 ou 2 couches, vers 100-200°C ;
- perte de l'eau cristalline, c'est-à-dire des ions OH de la structure, qui débute à partir de 500°C.

A titre d'exemple, pour les montmorillonites, les phénomènes thermiques enregistrés correspondent dans l'ordre à :

Une déshydratation → eau adsorbée vers 100-250°C.

Deux déshydroxylations → pertes des ions OH-Al et OH-Mg, respectivement à 670-710°C et 850-900°C.

Intérêt : L'étude des argiles par cette technique permet notamment de déterminer leur taux d'hydratation et, pour les composés ayant subi un échange ionique avec des cations alkylammonium ou un greffage d'organosilane, de déterminer la teneur en matière organique.

7.1.3. Appareillages de mesures

A. Chauffage de l'échantillon

Le système de chauffage de l'échantillon intègre en général plusieurs fonctionnalités :

- le chauffage proprement dit ;
- le confinement de l'atmosphère contrôlée.

L'ensemble s'adapte à la balance et l'on retrouve les différentes dispositions correspondant au type de balance utilisée :

- vertical suspendu ;
- vertical soutenu ;
- horizontal.

Le four, chauffé par l'énergie électrique, est construit autour d'un résistor en général métallique (platine, Kanthal , graphite, tungstène, etc.). En fonction du type de résistor et de son inertie chimique, une protection par gaz neutre est (ou n'est pas) nécessaire.

La nécessité du contrôle de l'atmosphère impose une séparation quasi systématique entre l'élément chauffant et la chambre de l'échantillon. Cet élément de séparation est réalisé dans un matériau présentant le meilleur rapport inertie chimique/étanchéité/coût. En général, le quartz (jusqu'à 1000 / 1200°C), l'alumine (jusqu'à 1800°C) ou le graphite (au-delà de 1800°C) sont préférés.

Le four d'un thermogravimètre doit répondre aux attentes suivantes :

- température élevée ;
- grande zone homogène ;
- grande mobilité en montée en température comme en descente ;
- fonctionnement sous atmosphère d'échantillon contrôlée ;
- très fort rejet du champ magnétique lié au courant de chauffage ;
- peu d'échauffements de la balance par convection ou rayonnement.

B.1. Thermobalance :

Les mesures s'effectuent à l'aide de thermobalance qui comporte trois parties fondamentales: La balance pour la pesée, Le four, Le dispositif d'enregistrement.

Cette masse est déduite de l'indication de poids de l'échantillon fournie par l'organe de mesure. La thermogravimétrie n'a pas été développée pour la mesure de masse absolue ; c'est une technique orientée sur la mesure de variations de masse. La notion de régime de température est volontairement large pour inclure les programmations linéaires, modulées ou autres.

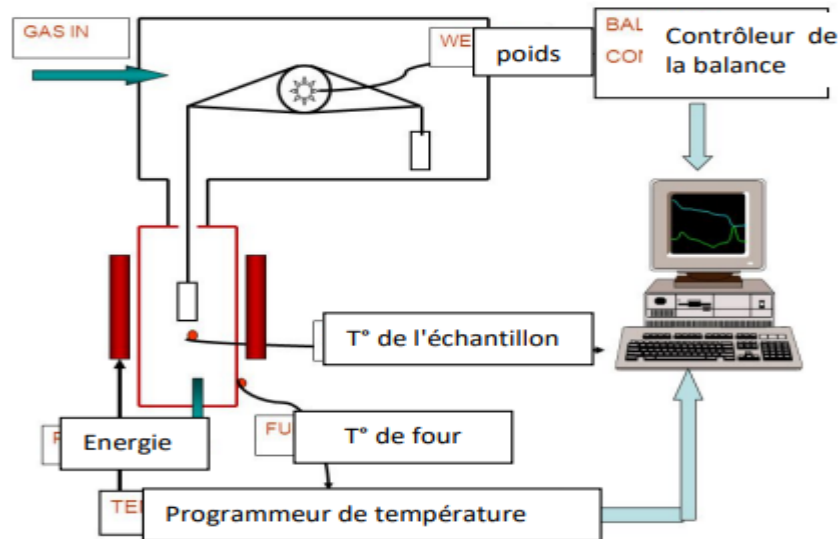


Figure. Présentation schématique d'un dispositif d'analyse thermogravimétrique

Rappel

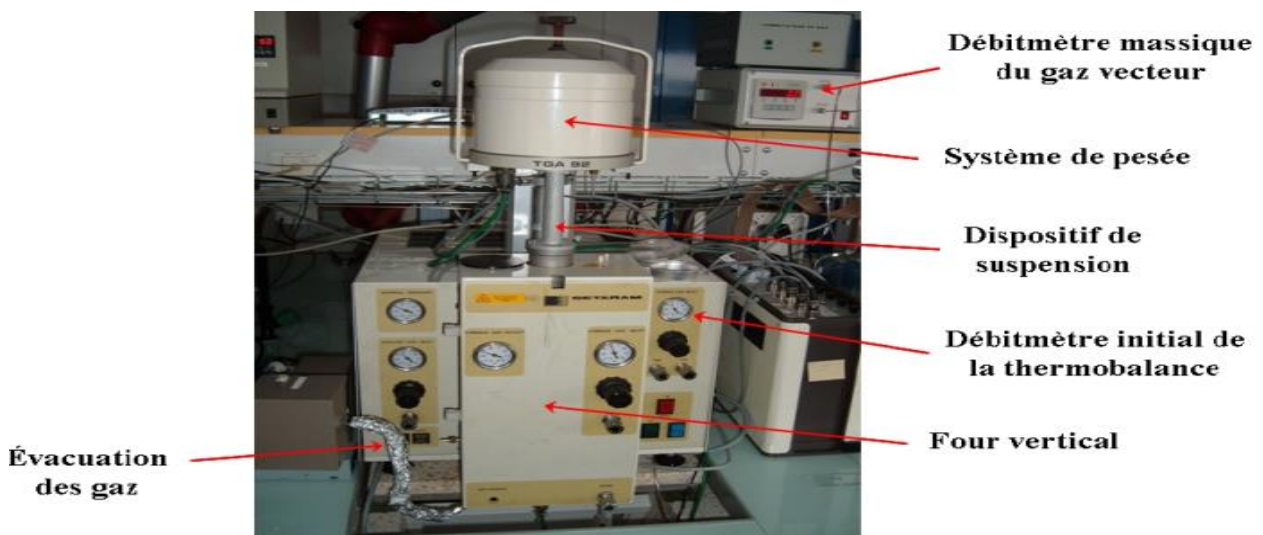
Une balance mesure toujours un poids : la force résultante d'une masse.

Une même masse peut avoir différents poids en fonction :

- de sa densité par rapport à celle du fluide environnant (température, pression, humidité...) ;
- par rapport à la gravité : $p = mg$.

La balance ne délivre une indication de masse qu'après un étalonnage.

Dans le présent article et afin d'être plus lisible, nous ne parlerons que de variation de masse. Il convient au préalable d'avoir bien saisi les différences entre poids et masse.



Thermobalance Setaram™ 92-16.18

2. ATG Setsys Evolution 16 SETARAM

- La vitesse de chauffe peut être comprise entre 0,01 et 100°C/min.
- La Setsys Evolution fonctionne entre 25°C et 1600°C sous balayage de gaz (argon, azote, air...).

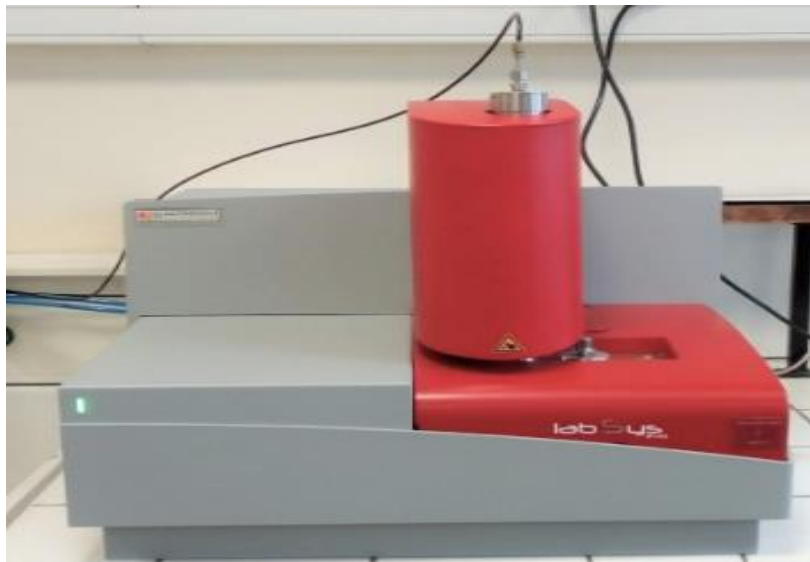
- La capacité de la balance est de 40g avec une résolution de 0,04µg.



3. ATG Labsys evo1150 de SETARAM

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la perte ou le gain de masse d'un échantillon de matériau en fonction du temps ou de la température de chauffe (de 20°C à 1150°C et à différentes vitesses de chauffe) sous atmosphère contrôlée. Les phénomènes étudiés vont de la désorption ou des réactions solides-gaz à la décomposition afin de déterminer :

- Gamme de température : ambiante à 1150°C
- Vitesse de balayage : 0.01°C/min à 100°C/min
- Capacité maximum de la balance : 20 g



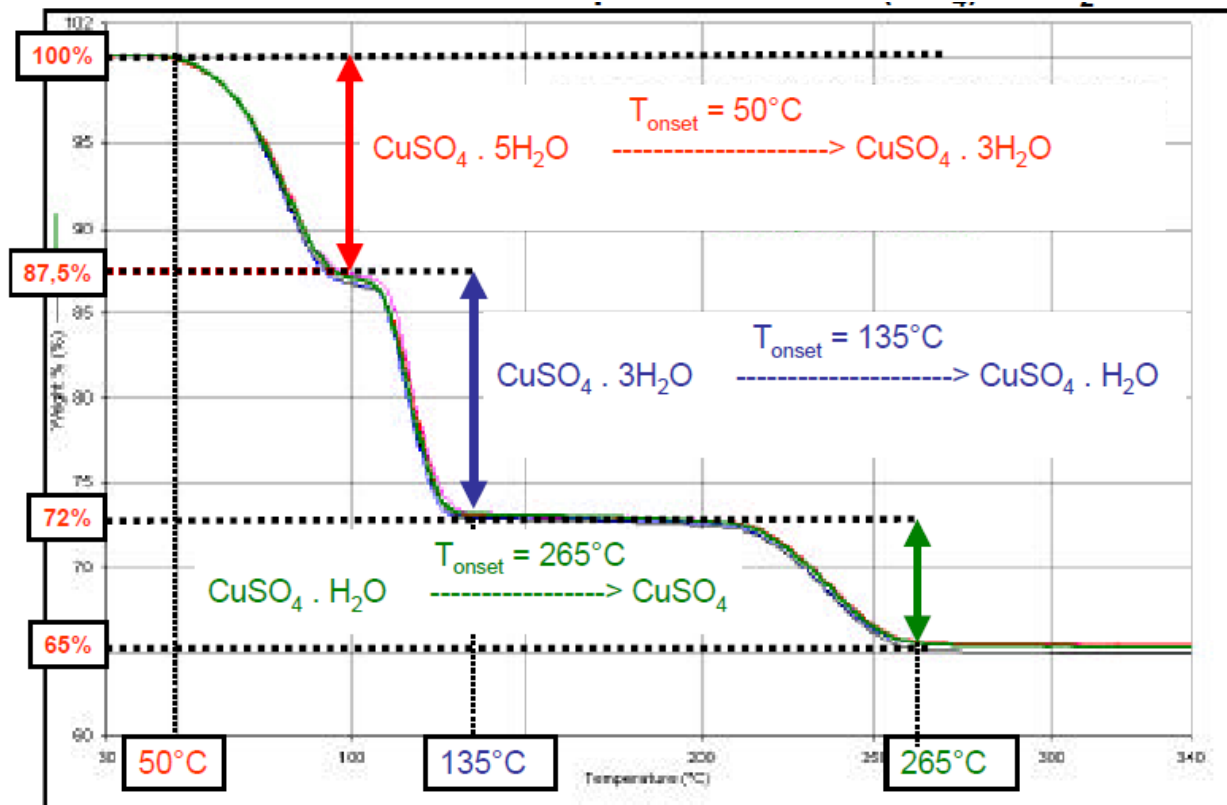
7.1.4. Exercices d'application sur ATG

On fait appel à cette technique pour:

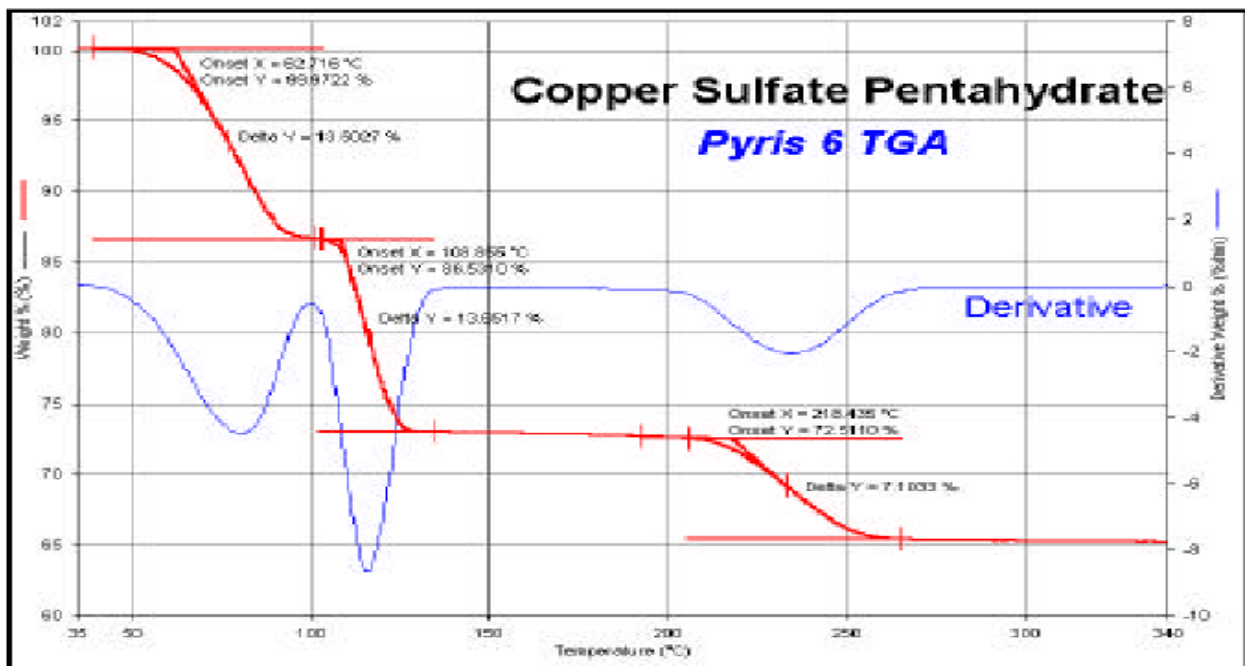
- Déterminer la stabilité thermique d'un composé,
- Connaître l'hydratation des composés;

- Isoler les phases intermédiaires qui prennent naissance pendant le traitement thermique;
- Déceler d'éventuelles impuretés;
- Suivre une oxydation ou une réduction.

1. Mécanisme de décomposition de sulfate de cuivre pentahydraté $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

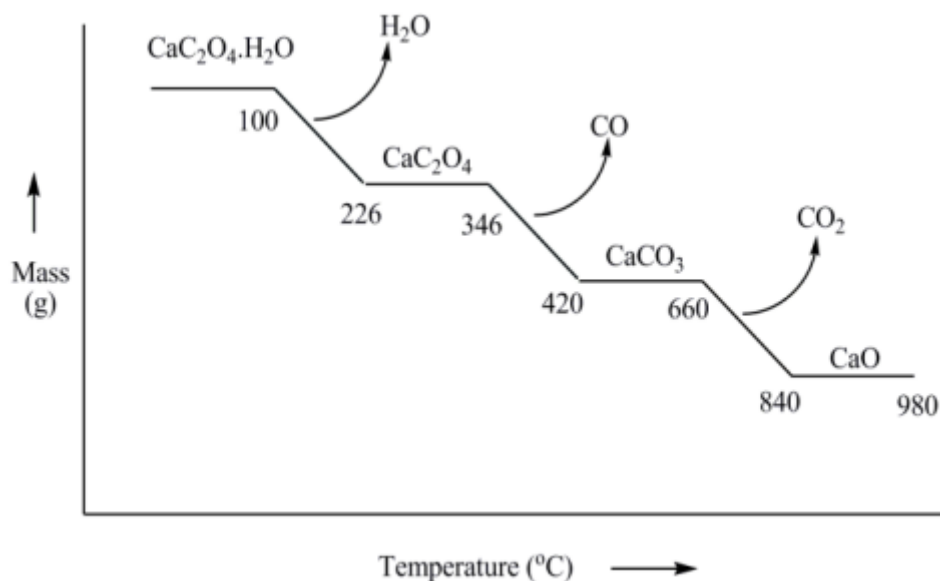


La dérivée du spectre ATG du composé $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est montrée dans la figure ci-dessous.



2. Thermogramme ATG de l'oxalate de calcium monohydraté $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A travers la courbe ATG, on cherche à déterminer le domaine de stabilité thermique de la substance et le mécanisme de décomposition des sels inorganiques.



Le graphique montre que l'oxalate de calcium monohydraté $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est stable jusqu'à 100°C.

- ☐ L'élimination de l'eau commence à 100°C et se termine à 226°C.
- ☐ La partie horizontale 226-346°C montre la stabilité thermique du CaC_2O_4 .
- ☐ La décomposition du CaC_2O_4 en CaCO_3 avec élimination du CO se produit dans la plage de température de 346 à 420°C.
- ☐ La partie horizontale 420-660°C donne la stabilité thermique du CaCO_3 .
- ☐ Au-dessus de 660°C, le CaCO_3 se décompose en CaO et CO_2 .
- ☐ De la différence de masse peut être déduit le mécanisme de décomposition.

3. Exercice: Calcul de x pour $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Courbe ATD-ATG obtenues par un échantillon de $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

$$\Delta m_{\text{totale}} = \Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3 + \Delta m_4 = 23,8 \text{ mg} = \text{perte de } \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Masse } \text{CuSO}_4 \text{ anhydre} = \text{masse échantillon} - \Delta m_{\text{totale}} = 42,6 \text{ mg}$$

Nombre de mole de CuSO_4 :

$$n_{\text{CuSO}_4} = m_{\text{CuSO}_4} / M_{\text{CuSO}_4} = 42,6 \cdot 10^{-3} / 160 = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

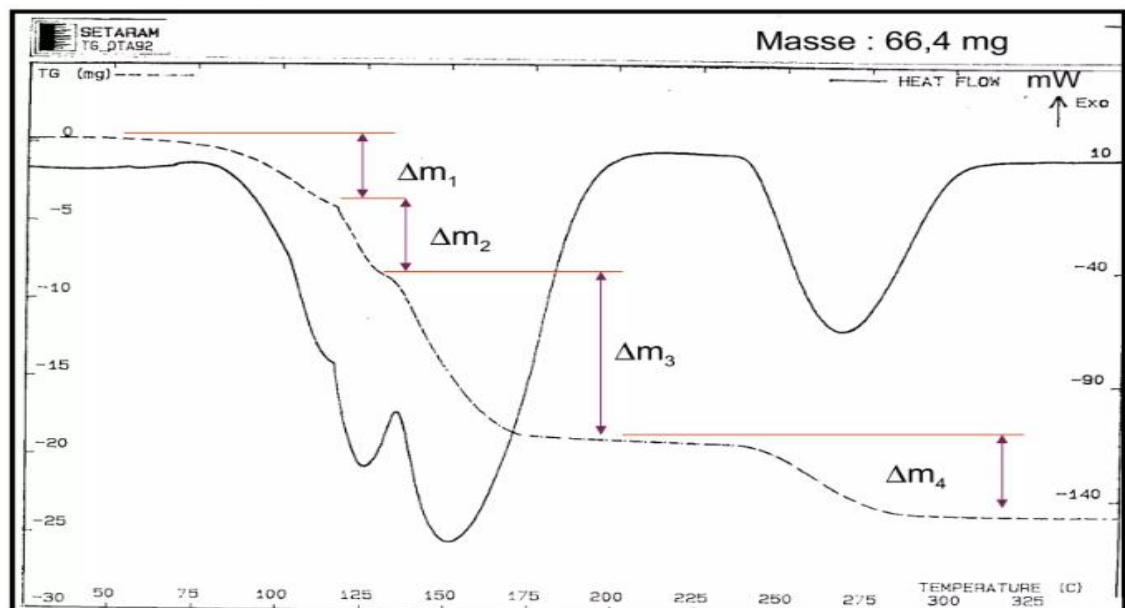
A 1 mole de sel correspond x mole d'eau et pour n moles :

$$n \cdot x \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta m_{\text{totale}}$$

$$x = \Delta m_{\text{totale}} / 18 \cdot 2,66 \cdot 10^{-4}$$

$$X \approx 5 \text{ mol.}$$

$$\text{Ou } m_{\text{totale}} = 2,66 \cdot 10^{-4} \cdot (160 + 18x)$$



7.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

7.2.1. Principe de fonctionnement

La méthode consiste à mesurer la différence de température ΔT entre un échantillon (T_e) et une substance de référence (T_r), tous deux soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement généralement linéaire. La référence est « inerte » c'est à dire qu'elle ne subit aucune transformation physique ou chimique dans le domaine de température considéré.

L'enregistrement de ΔT en fonction de la température ou du temps représente le pic d'ATD, pic qui peut être endothermique (les transitions de phase et l'évaporation de solvants) exothermique (la cristallisation, l'oxydation et certaines de décompositions) selon la nature de la transformation considérée.

- Pour avoir une bonne ligne de base, avant transformation, il faut que le dispositif soit symétrique à l'axe du four.
- La nature des creusets dépend de la température de travail.

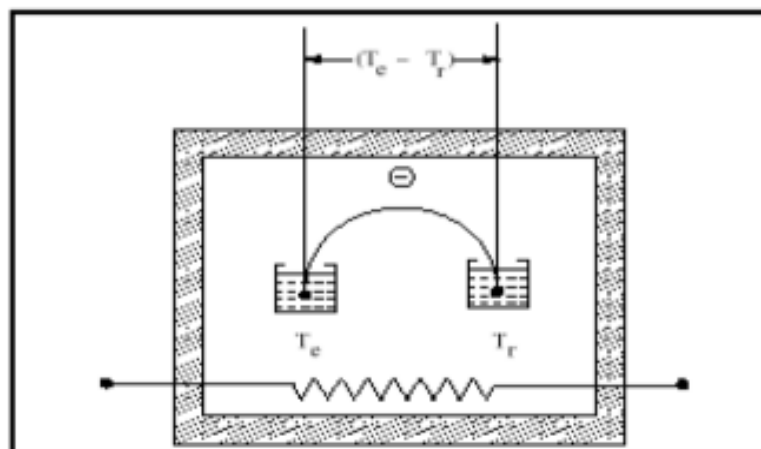


Figure. Principe de l'analyse ATD

a- Transformation endothermique

Transformation au cours de laquelle le système absorbe de la chaleur venue de l'extérieur. Cette chaleur est comptée positivement : c'est un gain d'énergie pour le système.

Exemples : de transformation exothermique

- Transitions de phases (état de la matière) (vapeur, solide, liquide);
- Transitions de liquide à gazeux (vaporisation)
- Transitions de solide à liquide (fusion)
- Transitions de solide à gazeux (sublimation).

b. Transformation exothermique

Transformation au cours de laquelle un système libère de la chaleur vers l'extérieur. Cette chaleur est comptée négativement: c'est une perte d'énergie pour le système.

Exemples : de transformation exothermique. La cristallisation, l'oxydation et certaines décompositions.

Phénomène exothermique : $T_E > T_R \leftrightarrow \Delta T = T_E - T_R > 0 \Rightarrow$ pic vers le haut.

Phénomène endothermique : $T_E < T_R \leftrightarrow \Delta T = T_E - T_R < 0 \Rightarrow$ pic vers le bas.

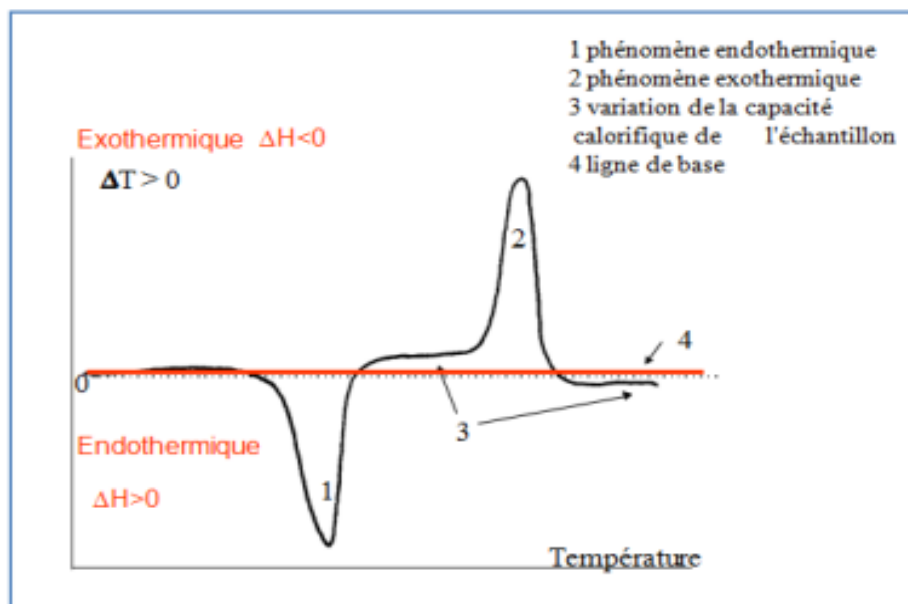
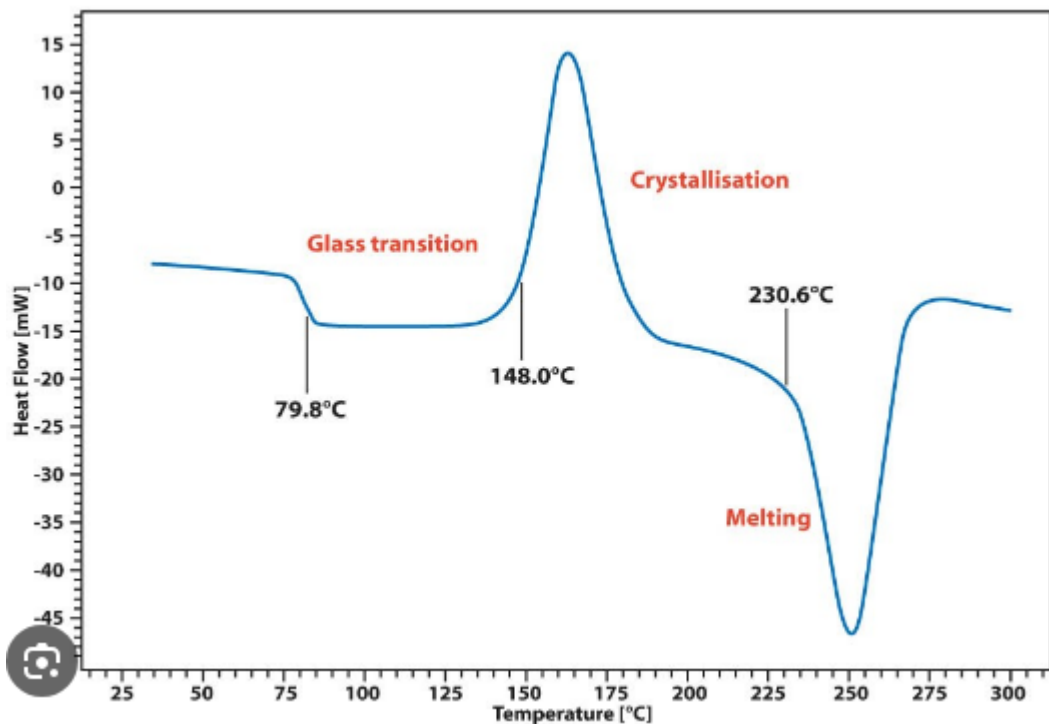


Figure . Courbe obtenue par ATD

Exemple de polyéthylène téréphtalate :



Un granulé de PET (polyéthylène téréphtalate) a été chauffé, refroidi par trempe pour geler l'état amorphe et ensuite analysé par Chip-DSC avec une vitesse de chauffage linéaire de 50 K/min.

La courbe résultante montre une transition vitreuse significative autour de 80°C, suivie d'une cristallisation à froid des parties amorphes commençant autour de 148°C et d'un pic de fusion à 230°C.

L'enthalpie du pic de cristallisation à froid peut être utilisée pour déterminer le degré de cristallinité par comparaison avec l'enthalpie du PET cristallin pur. Selon l'histoire thermique de l'échantillon, le degré de cristallinité change et peut donc être utilisé comme indicateur de l'histoire et du comportement mécanique du polymère.

7.2.2. Appareillages de mesures

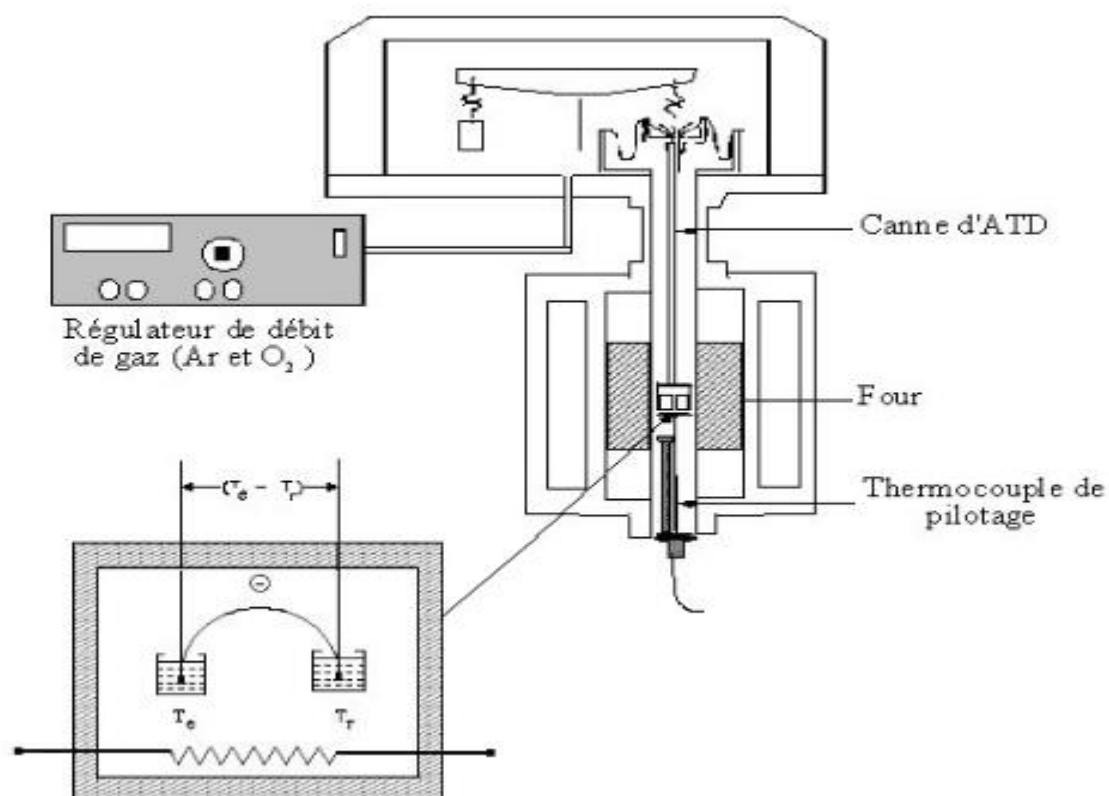
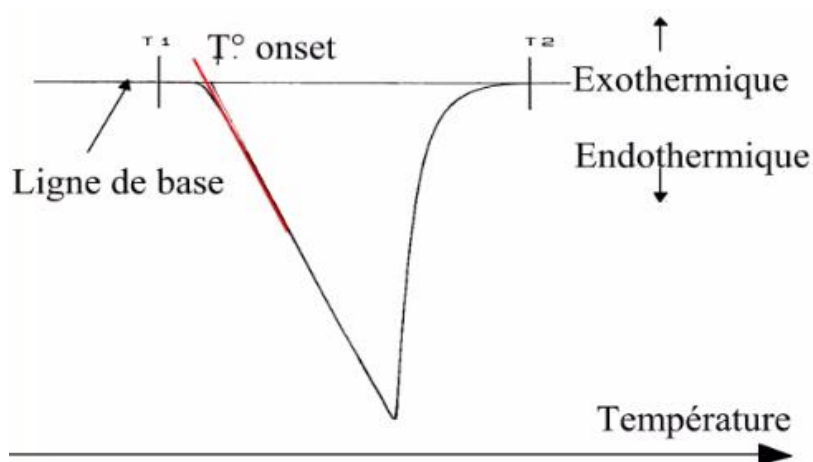


Figure : Principe de fonctionnement du système ATD.

7.2.3. Interprétation qualitative d'une courbe ATD

La température du phénomène considéré est la température « T onset », température de début.

Elle correspond au **point d'intersection de la tangente** tracée au point de plus grande pente sur la première partie du pic et de la ligne de base extrapolée. Selon le comité de standardisation de la ICTA cette température T° est un **point reproductible** de la courbe.



7.2.4. Interprétation quantitative d'une courbe ATD

On admet en général que l'aire S d'un pic est directement proportionnelle à la grandeur Q de l'effet thermique lui ayant donné naissance : $S = KQ$

Le facteur de proportionnalité K dépend en pratique de la conductivité thermique de l'échantillon, de sa capacité calorifique, de la forme et du niveau de remplissage des creusets, des caractéristiques de l'appareillage, etc.

$$\Delta T = m_0 \frac{dQ}{dt} \frac{1}{K}$$

L'écart de température entre l'échantillon et le témoin sera d'autant plus important que :

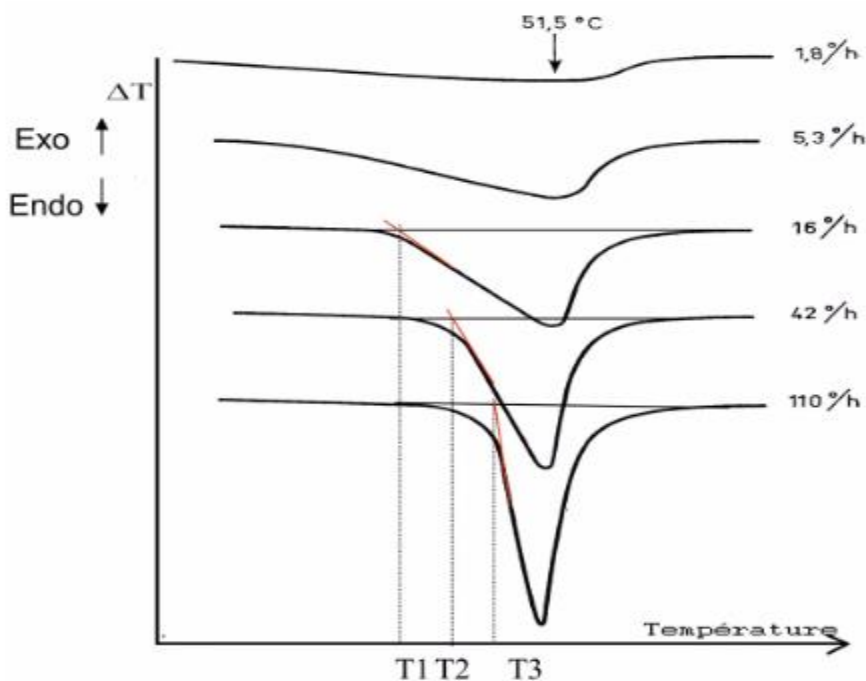
- la masse de l'échantillon est plus grande.
- la vitesse de réaction est plus élevée.
- le coefficient de transmission K est faible.

7.2.5. Facteurs susceptibles de modifier sur les courbes

a- Facteurs relevant de l'appareil

- Dimensions, forme et nature des creusets, présence d'un couvercle.
- Forme et propriétés thermiques du bloc.
- Symétrie du montage de l'ensemble.
- Disposition des thermocouples, diamètre des fils des thermocouples.

Exemple : Facteur expérimental, vitesse de chauffage ou de refroidissement.

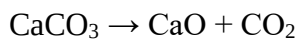
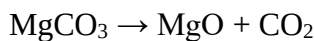
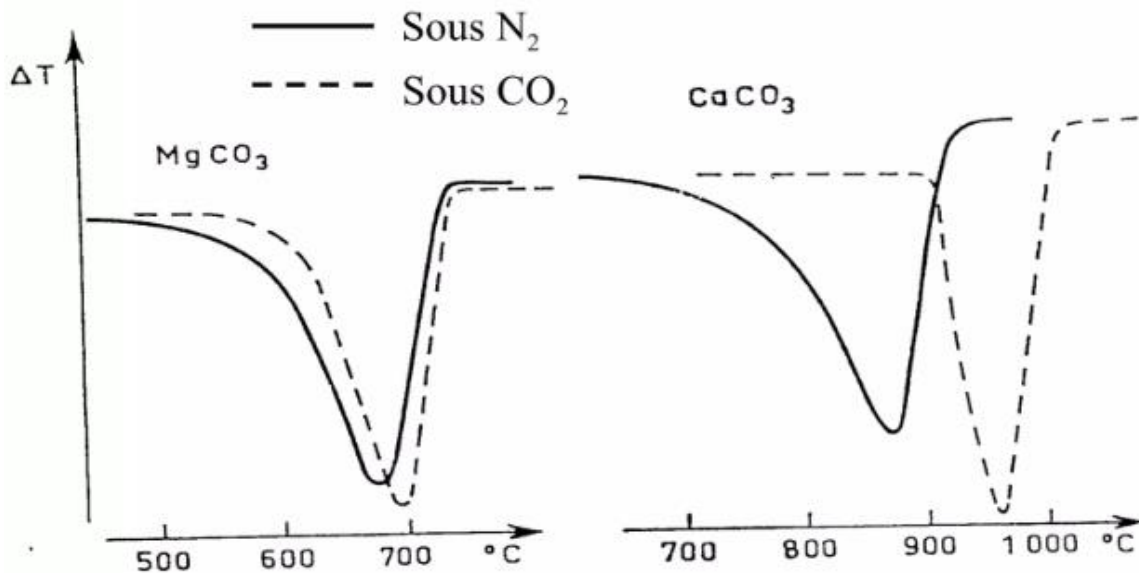


- Lorsque la vitesse de chauffage augmente → le pic est plus marquant.
- Plus la vitesse de chauffage augmente → plus les accidents thermiques (les pics) sont décalés vers les hautes températures.

b- Facteurs relevant de l'environnement

- Type d'atmosphère (statique ou renouvelé). Vide.
- Propriétés thermiques de l'atmosphère.
- Action chimique éventuelle du gaz.

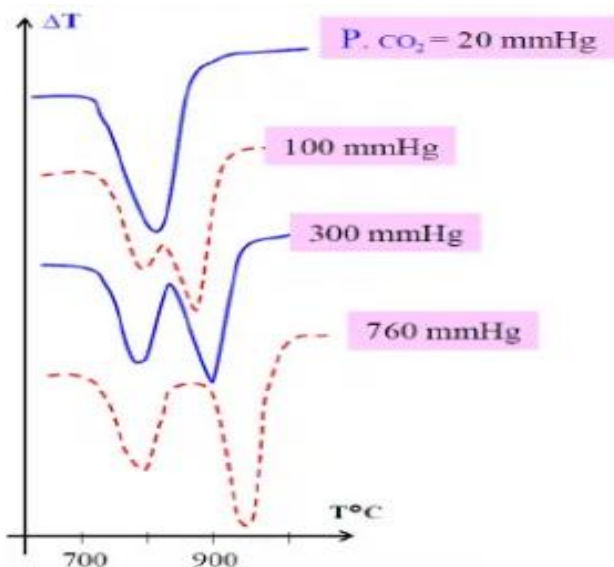
Exemple : facteur environnement, différentes atmosphères



CO₂ n'est pas inerte, il réagit avec l'oxyde formé.

Dans le cas de CaCO₃ l'équilibre est déplacé vers le sens 2 (la gauche), la décomposition ne peut se faire que par un apport d'énergie supplémentaire d'où une température de décomposition plus élevée.

Exemple : facteur environnement, influence de la pression partielle du CO₂ sur les courbes d'ATD de la dolomie CaMg(CO₃)₂. P de CO₂ varié de 20 à 760 mmHg



- Lorsque P augmente les pics se dédoublent.

- 1^{er} pic, réaction endo tjrs à la même T quelle que soit P.

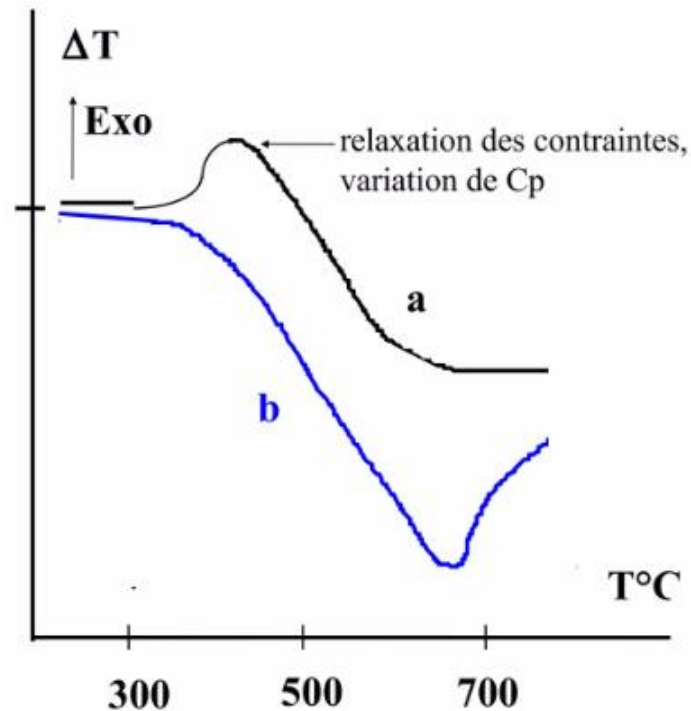


- 2^{ème} pic, à partir d'une certaine P on a la décomposition de CaCO₃. T se déplace vers des valeurs plus élevées en raison de l'apport d'énergie à fournir.

c- Facteurs relevant de l'échantillon

- Masse et volume.
- Nature physique, granulométrie, degré de tassement de l'échantillon.
- Propriétés thermiques (chaleur spécifique, conductibilité, etc)
- Histoire thermique antérieure, conditions de cristallisation, etc.

Exemple : facteur échantillon, histoire thermique du matériau



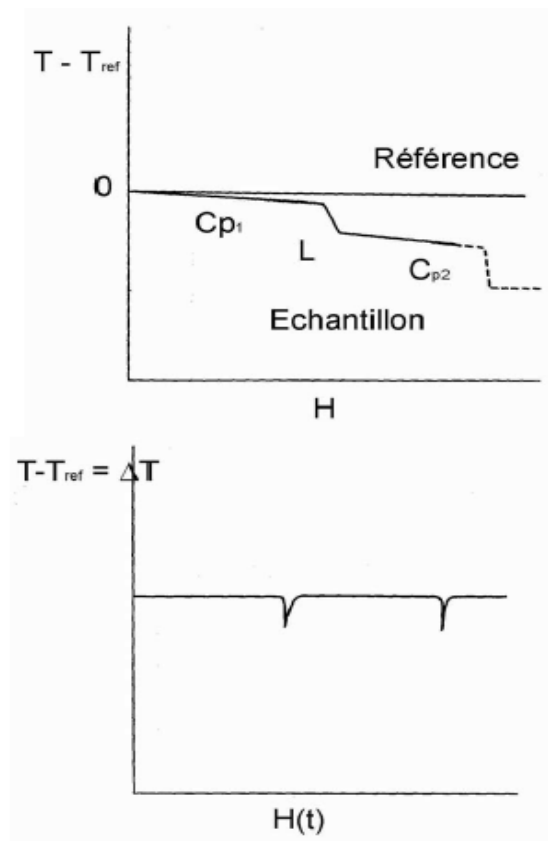
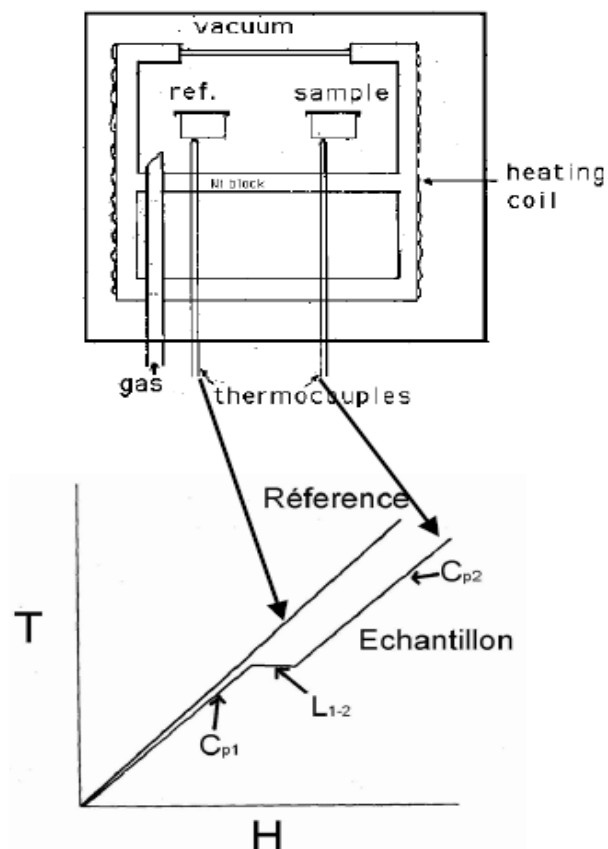
Thermogramme obtenu en ATD pour un matériau vitreux.

a) échantillon trempé. b) échantillon recuit.

7.2.6. Applications

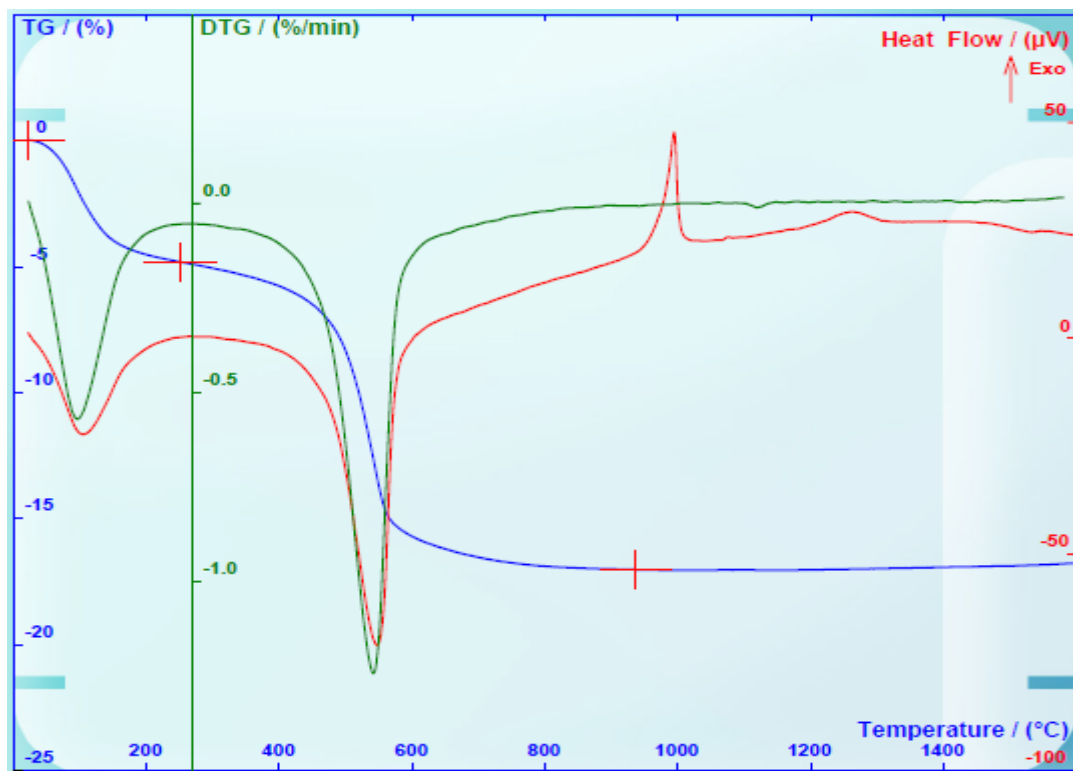
A travers cette technique (ATD) on peut :

- Déterminer les températures de transformation de phases telles que la fusion, la solidification
- Tracer les courbes de solidus et liquidus des alliages métalliques.
- ❖ Comment tracer le diagramme ATD d'une mesure



❖ Analyse de la kaolinite :

Conditions expérimentales : Creuset de platine, Chauffage ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) de 25°C à 1600°C sous air.

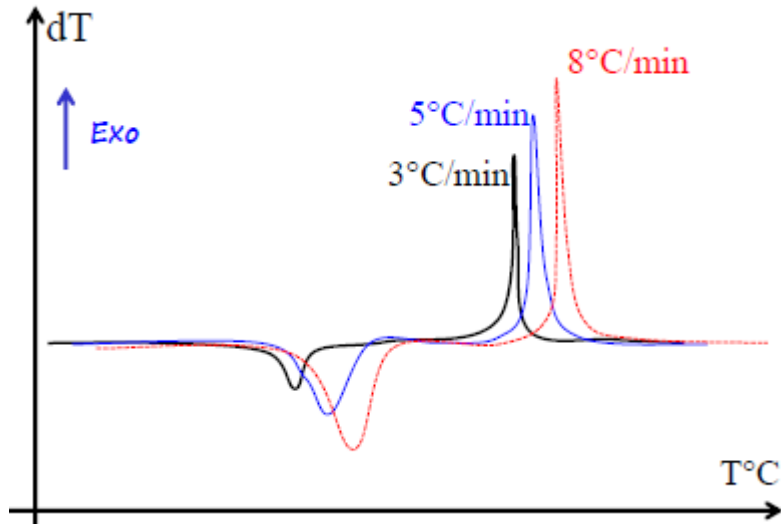


Résultats :

- Présence de 2 pertes de masse entre l'ambiante et 250°C , évaporation de l'eau (perte de 4.8 %) > endothermique.

- Entre 250°C et 940°C, déshydroxylation de la kaolinite (perte de masse de 12.2 %) > endothermique. La kaolinite devient du métakaolin.
- Exotherme à 993°C due à la transformation du métakaolin en mullite.
- Exotherme à 1263°C due à la transformation de la mullite en mullite secondaire puis cristobalite.

❖ les courbes ATD de la kaolinite avec différentes vitesses de chauffe



- Tous les phénomènes thermiques (endo et exo) sont décalés vers les hautes températures et augmentent d'intensité.
- Lorsque la vitesse augmente de 3 à 8°C (même remarque pour l'ATG).

VI. Avantages et inconvénients

VI.1. Avantages:

- L'ATD peut être utilisée à de très hautes températures (jusqu'à environ 2400°C)
- Dans l'analyse thermique différentielle (ATD) il est possible d'apercevoir des petits accidents thermiques pratiquement invisibles en analyse thermique directe.
- Disparition des petits accidents parasites qui en analyse thermique directe peuvent quelque fois donner de légères irrégularités dans le rythme de l'échauffement (où du refroidissement).
- Les courbes ATD pour deux substances ne sont pas identiques. Par conséquent, ils servent d'empreintes digitales pour diverses substances.

VI. Inconvénients:

- L'ATD est très simple dans son principe mais elle nécessite un grand soin dans sa mise en œuvre.
- Elle présente un caractère dynamique, la température de l'échantillon doit varier lentement pour obtenir à chaque instant la structure thermodynamique stable, donc la transformation serait étalée sur un temps très long et la différence de température entre l'échantillon et l'étalon serait très petite, pour cela on doit varier la température assez rapidement. Donc le signal obtenu ne se produit pas exactement à la température de l'équilibre.
- Si le phénomène est réversible, les signaux correspondant à la transformation au chauffage et au refroidissement ne se produisent pas à la même température.

VII. Applications de l'ATD :

- Analyse des produits chimiques, pharmaceutiques, plastiques, sols, textiles, explosifs, céramiques, verres, métaux et alliages...etc.
- Contrôle de la composition, de la stabilité, du taux d'humidité d'un composé.
- Détermination de la température de cristallisation, de fusion et de polymérisation d'un polymère.
- Cette technique est utilisée pour tester la pureté des échantillons de médicaments et également pour tester le contrôle de qualité d'un certain nombre de substances telles que le ciment, le sol, le verre, etc. En effet, les impuretés peuvent être détectées par diminution du point de fusion.
- Utilisée pour la détermination de la chaleur de réaction.

7.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

7.3.1. Principe de fonctionnement

La calorimétrie au cœur d'un système de DSC est constituée de deux cellules : une cellule de référence et cellule de mesure contenant l'échantillon. Le principe de fonctionnement de DC est assez simple : il consiste à mesurer la quantité d'énergie requise pour chauffer un échantillon en fonction de la température, par rapport à une référence. On parle également de mesure d'enthalpie (ou flux de chaleur) en fonction de la température. L'appareil ajuste donc la quantité d'énergie transmise à l'échantillon afin que sa température demeure semblable à celle de la référence. Ce flux est la compensation des effets thermiques des phénomènes sur l'échantillon étudié.

Une analyse DSC se fait normalement en présence d'un gaz inerte (azote ou argon) pour éviter une réaction de l'échantillon avec l'air de la chambre. Le dispositif est conçu pour maintenir les deux cellules à la même température pendant qu'elles sont chauffées.

Calorimétrie : mesure des chaleurs (enthalpies). On mesure directement des flux thermiques => méthode quantitative

Différentielle : la grandeur à mesurer est comparée à une grandeur de même nature très peu différente => deux systèmes de mesure en parallèle

Balayage : la mesure est effectuée en dynamique (rampe de T).

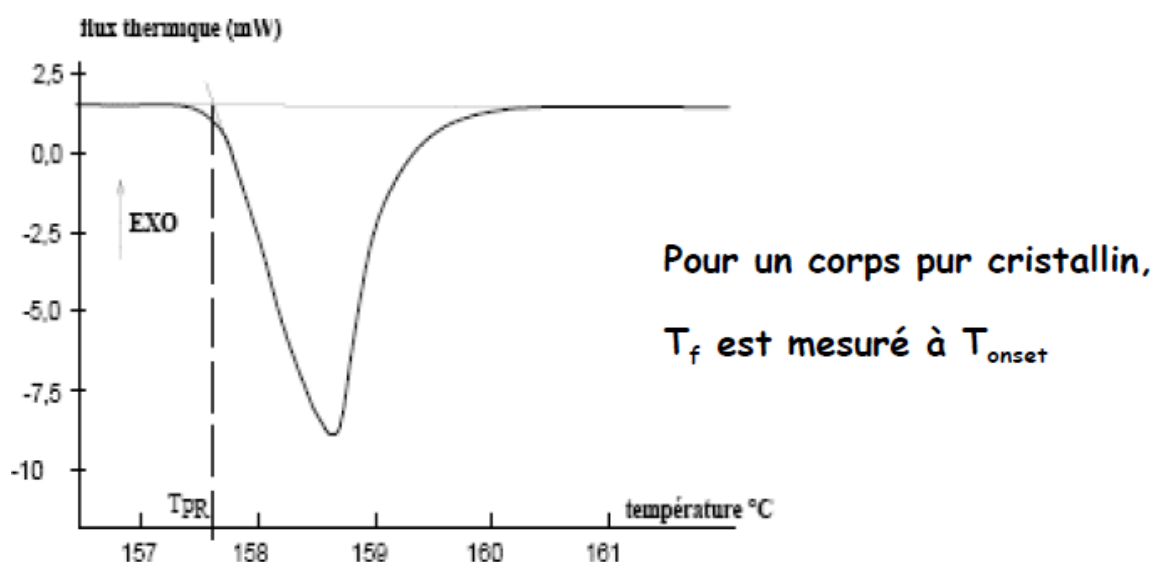
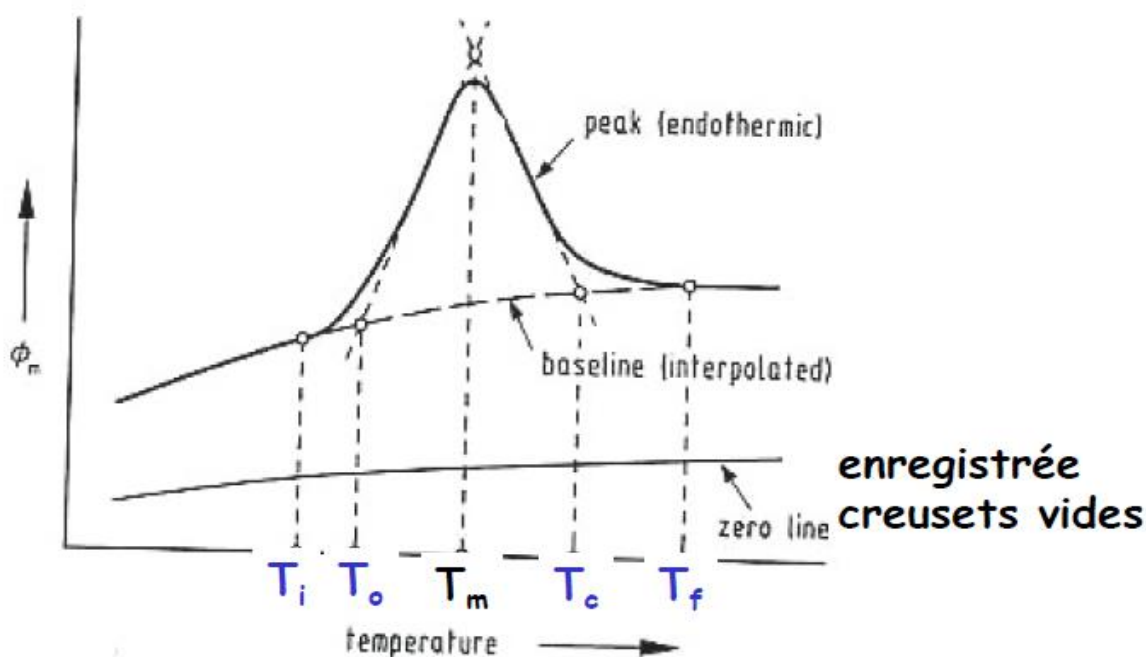
- DSC est une technique dans laquelle le flux thermique d'un échantillon est enregistré en fonction du temps ou de la température, alors que la température est elle-même programmée.

$$\left. \begin{array}{l} \Phi_{th} = f(t) \\ T = g(t) \end{array} \right\} \Phi_{th} = h(T)$$

$$\Phi_{FE} - \Phi_{FR} = -k(\Delta T) \text{ connu constructeur}$$

Par rapport à la ATD en DSC, on connaît très bien le chemin de la conduction de la chaleur.

7.3.1.1. Détermination des températures caractéristiques



7.3.1.2. Détermination des chaleurs spécifiques C_p

On appelle **chaleur spécifique** d'un corps, la quantité de chaleur, exprimée en joules, qu'il faut fournir à un gramme de ce corps pour élever sa température de 1°K . La chaleur spécifique est aussi appelée **chaleur massique** ($\text{J.Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$).

La **capacité calorifique molaire** d'une substance est la chaleur nécessaire pour élever une mole de substance de 1°K ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

- Pour les transformations à pression constante : $C_p = \frac{q_p}{\Delta T}$
- Pour les transformations à volume constant : $C_v = \frac{q_v}{\Delta T}$
- La capacité calorifique d'un échantillon à pression constante est donnée par la relation :

$$C_p = dH = m C_p dt$$

m : masse de l'échantillon en gramme

Cette relation peut s'écrire :

$$dH/dt = m C_p dT/dt$$

dT/dt : vitesse de chauffage

7.3.1.3. Principe étalonnage

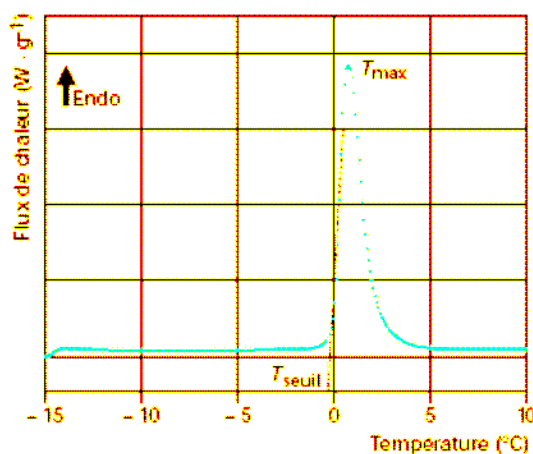
- Avec un constituant extra pur, par exemple :

Échantillon d'indium : T (fusion) = 156,6°C, ΔH (fusion) = 28,45 J/g

Eau extrapur : T (fusion) = 0°C, ΔH (fusion) = 333,0 J/g

On distingue en général :

T_{seuil} = température du changement de phase (corps pure). T_{max} et T_{fin}.



$$K \text{ (J/unité aire)} = \frac{m \cdot \Delta H}{\text{Aire du pic}}$$

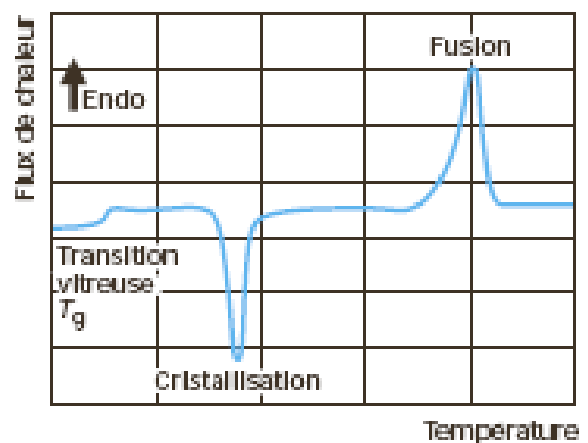
NB : Aspects Qualitatifs de DSC – Elle nous donne des informations sur la stabilité des matériaux (plutôt ATD) → Détection des phénomènes tels que les changements de phase, les transitions vitreuses, les cristallisations, les fusions.

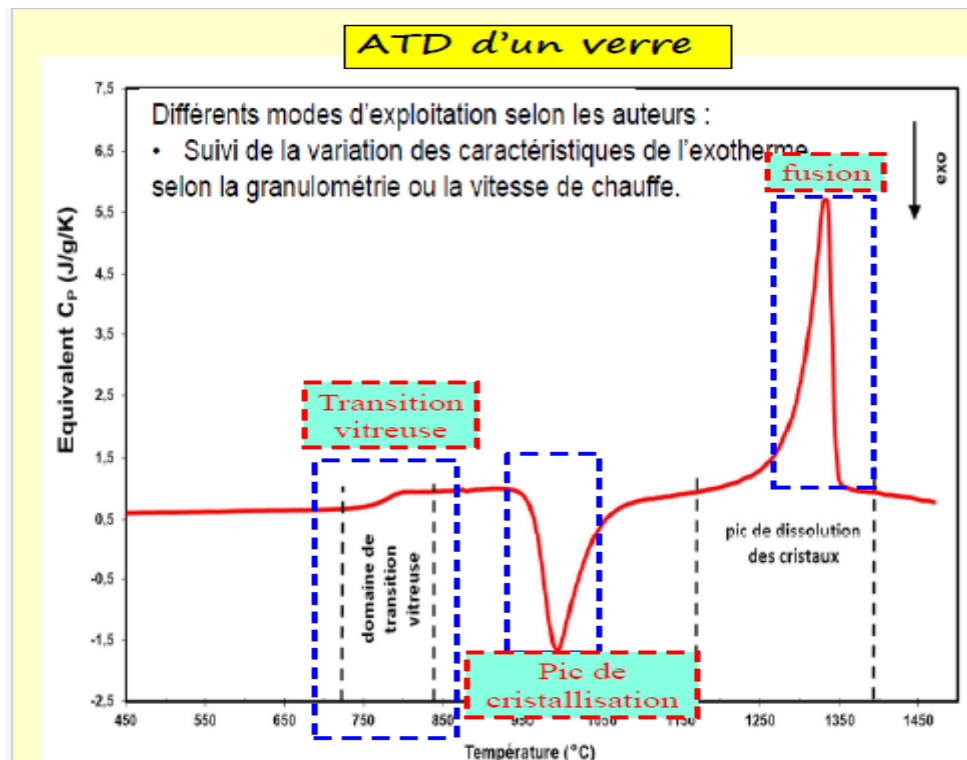
7.3.1.4. Détermination d'une chaleur de transformation (réaction, fusion, ...)

Principe : A pression constante, la chaleur de transformation est égale à la variation d'enthalpie.

- Calculée à partir de l'aire du pic.
- Besoin d'un étalonnage préalable.
- Après étalonnage :

$$\Delta H = \frac{\text{Aire du pic}}{m \cdot K \text{ (J/unité aire)}}$$





Les courbes ATD sont influencées par les mêmes facteurs qui influencent les courbes ATG tels que :

- Atmosphère (gaz et débit)
- Vitesse de chauffage
- Aspect de l'échantillon (massif ou pulvérulent)
-etc

7.3.2. Appareillages

Calorimètres flux thermiques (classe des calorimètres à échange de chaleur)

1- Appareil à disque

- Dans ce cas les deux cellules identiques (mesure et référence) sont placées dans un même bloc programmé en température.
- La mesure différentielle du flux thermique est réalisée par deux capteurs thermiques. Les détecteurs sont constitués par des thermocouples.
- La limite de détection est de 15 μ W en isotherme et de 30 μ W en programmation dynamique.
- Le domaine de mesure standard s'étend de la température ambiante à 600°C et avec un dispositif subambiant de -140°C à +600°C ; la précision calorimétrique est d'environ 1%.

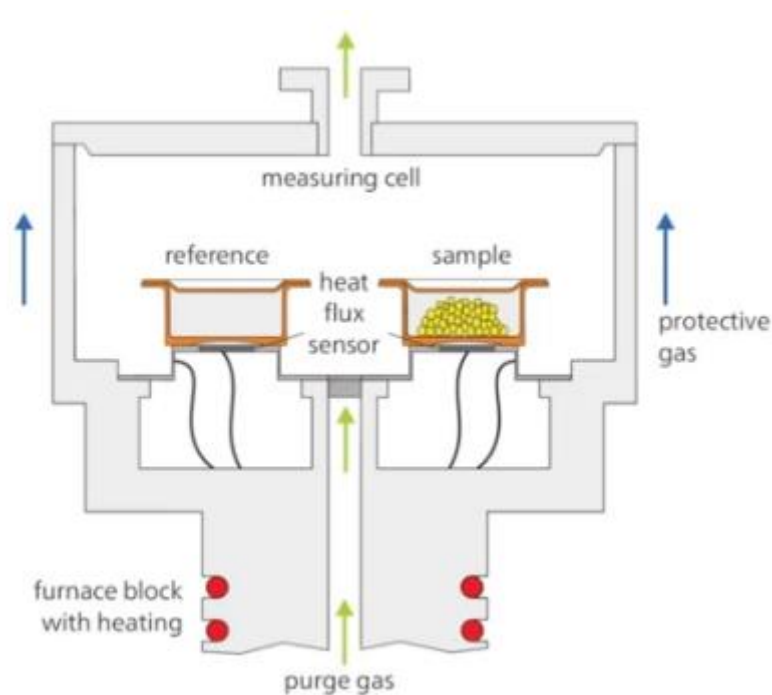


Figure. Schéma d'une DSC à flux de chaleur

2- Calorimètres à "compensation de puissance" (classe des calorimètres à "compensation de chaleur")

Chaleur à mesurer en quasi-totalité compensée avec énergie électrique, en faisant varier dans un sens ou dans l'autre la valeur d'une résistance.

Les DSC à flux de chaleur (Figure) sont quant eux composés d'un seul four utilisant le même bloc de chauffage/refroidissement et de deux plots sur lesquels sont positionnés les creusets échantillon et référence. Les surfaces de ces plots sont connectées à des thermocouples ou peuvent faire office de thermocouples. Cela permet d'enregistrer aussi bien la différence de température entre l'échantillon et la référence (signal DSC) et la température absolue de l'échantillon ou de la référence. La différence de température entre l'échantillon et la référence est enregistrée pour un même flux de chaleur. Cette différence est directement proportionnelle au flux traversant l'échantillon.

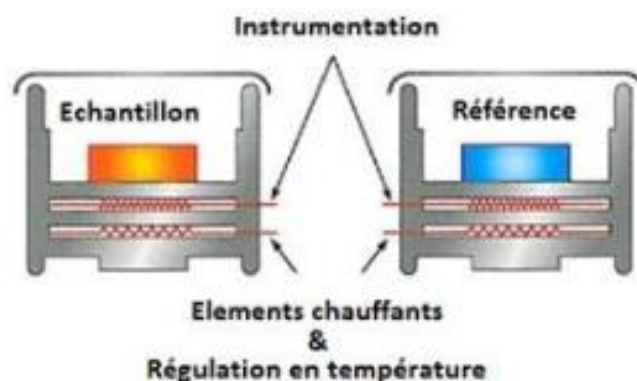
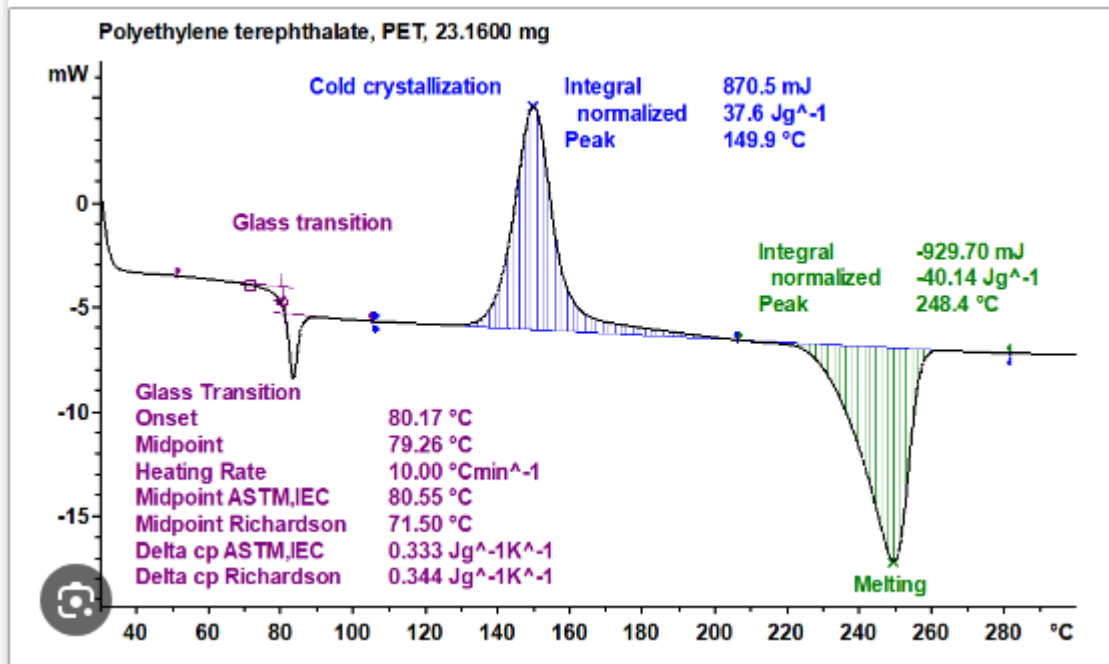


Figure. Schéma d'une DSC à compensation de puissance.

7.3.3. Exercices d'applications



Conclusion :

Détermination d'une chaleur de transformation (réaction, fusion, ...)

Détermination de la capacité thermique: $m \cdot C_p$.

Détermination température caractéristique.

Identification de matériaux : thermogramme base de données.

Identification de la pureté d'un matériau : par exemple $T(\text{fusion}) = f(\text{pureté})$.

Application cinétique de transformation : A par t ir du signal du f lux au cours du temps, on peut remonter à une cinétique de transformation en testant des modèles cinétiques