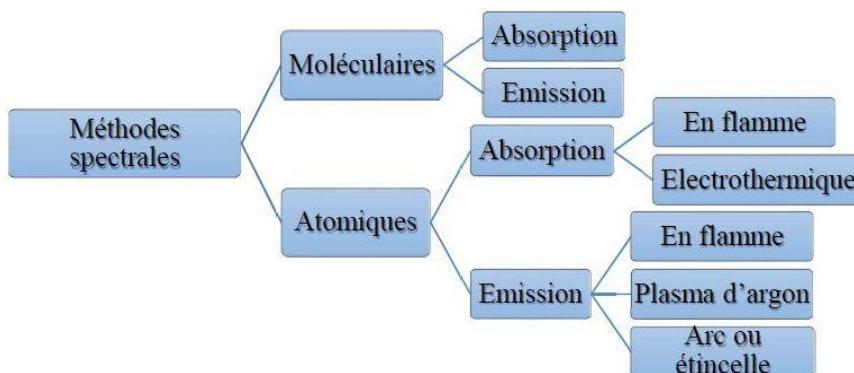


La Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)

Introduction Générale :

La Spectroscopie Atomique (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, solide ou liquide, soit transformé en gaz atomique (vaporisation et atomisation).



Les principales techniques mettant en jeu la Spectroscopie Atomique sont :

- L'absorption/ émission atomique de flamme SAAF/SEAF
- L'absorption atomique électrothermique SAAE
- L'émission atomique en plasma couplé induit haute fréquence ICP-ES
- L'émission d'arc ou d'étincelle

Le choix de la méthode se fera selon le type d'information que l'on désire obtenir mais aussi selon le type d'échantillon à analyser. Du fait du processus d'atomisation, toutes ces méthodes sont destructives. Elles permettent l'analyse de plus de 70 éléments en phase liquide, solide ou gazeuse et la limite de détection peut varier entre **ppm** et **ppb**. Bien qu'il soit possible en théorie de traiter tous les éléments du tableau périodique, les limitations technologiques ne permettent pas, d'obtenir des résultats satisfaisants pour l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, les halogènes et les gaz rares.

I- La Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)

I.1-Introduction

La SAA est une technique décrite pour la 1^{ère} fois par Walsh en 1955. Elle est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minéraux, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions (Gestion des déchets).

I.2-Les applications de la SAA

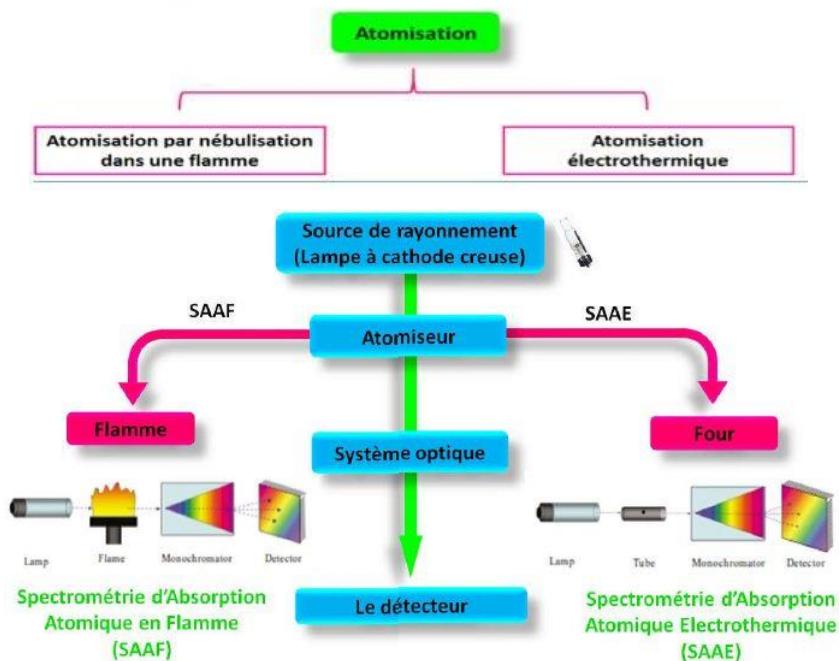
Les applications de la méthode sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au **mg/L (ppm)** ; Citons Quelques exemples :

- L'analyse des éléments traces pour identification des pierres.
- L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques.
- L'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques.
- L'analyse des eaux potables.
- L'analyse des boissons.
- L'analyse des sols, engrais et sédiments.
- L'analyse des produits pharmaceutiques et industriels ainsi que d'autres analyses.

I.3-Le principe de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique constitue un outil privilégié d'analyse en sciences environnementales. Couplée à un four graphite, la spectrométrie AAS autorise le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrats : végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées, ... etc.

Dans son principe, la spectrométrie AAS consiste à **vaporiser l'échantillon** liquide et à le chauffé à l'aide d'une flamme ou d'un four. De ce fait, on obtient les vapeurs atomiques par : **Atomisation par nébulisation dans une flamme** ou **Atomisation électrothermique dans un four en graphite**.



Graphe d'appareillage de la spectrométrie d'absorption atomique de flamme (SAAF) et de l'absorption atomique électrothermique (SAAE).

A- L'atomisation par nébulisation dans une flamme

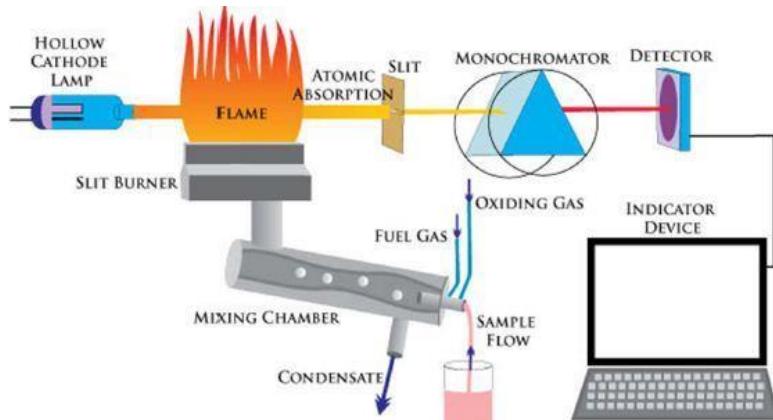


Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de flamme

En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses - dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé - sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme.

L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence F bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

En mode flamme, 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. La flamme **air /acétylène (2500°C)** est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. La flamme **N_2O /acétylène (3100°C)** est utilisée pour certains éléments qui forment des **oxydes réfractaires** particulièrement solides et qui ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène (exemples : Al, Mo, Sr...). La limite de détection est typiquement de l'ordre de **ppm**.

B- L'atomisation électrothermique dans un four en graphite

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.

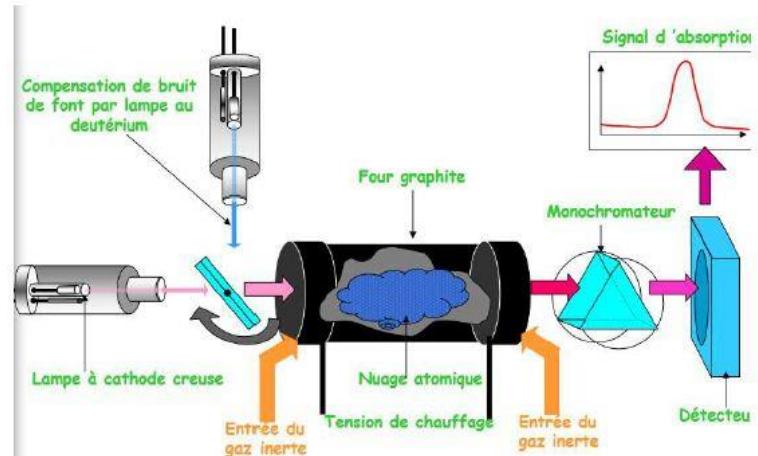


Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique avec four en graphite

L'atomiseur électrothermique commercial le plus approprié en SAA est le **four en graphite** ; de nombreuses géométries de ce four ont été décrites, actuellement les systèmes commerciaux utilisent **un four de graphite cylindrique de longueur 18 à 28mm et de diamètre <10mm**. L'atomisation se produit dans le 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.

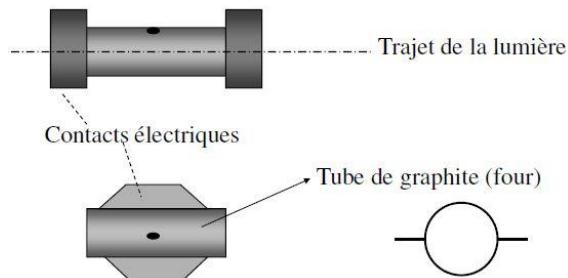


Schéma d'un four cylindrique (longitudinal /transversal)

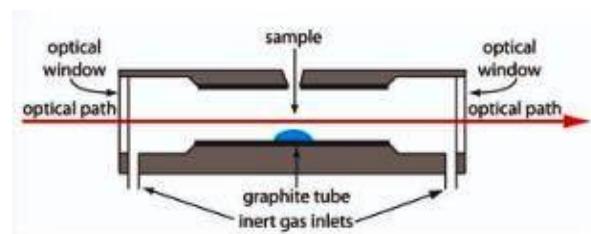


Schéma d'un four à plate-forme

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.

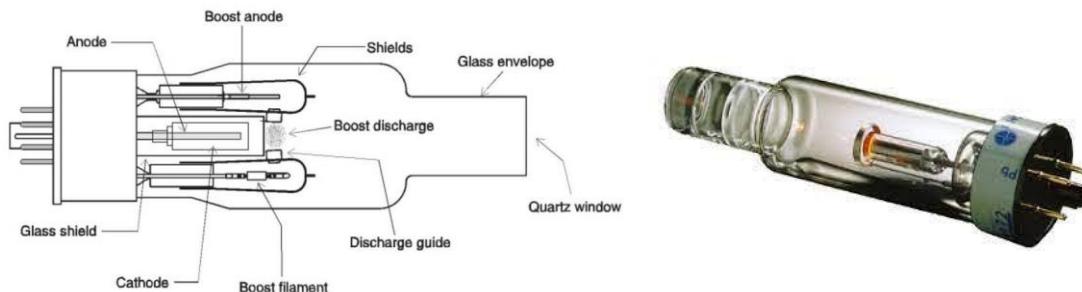
Afin d'améliorer la reproductibilité, on introduit souvent une plate-forme à l'intérieur du tube de telle sorte que l'échantillon ne soit plus en contact avec lui. Enfin, les spectres d'absorption sont recueillis grâce à un dispositif d'acquisition des données à grande vitesse, cette dernière s'avérant 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.

I.4-Instrumentation de base pour la SAA

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

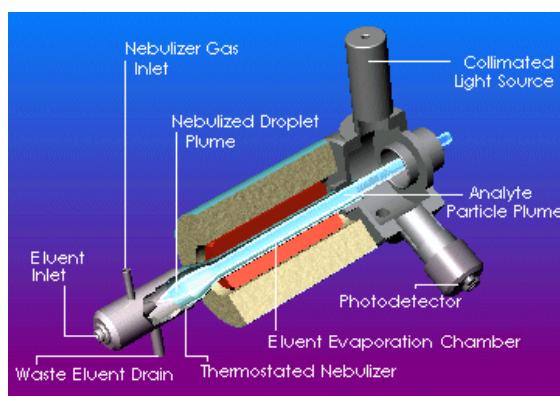
I.4-1-La lampe à cathode creuse



La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode métallique cylindrique creuse et une anode en tungstène ou en nickel. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

I.4-2-Le nébuliseur



L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le 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.

I.4-3-La flamme-atomisation

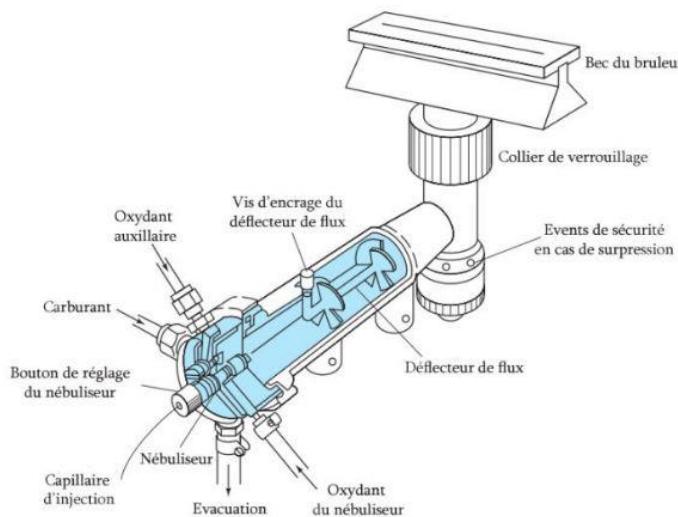


Schéma d'un brûleur à flux laminaire utilisé en SAA de flamme

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme *air acétylène* est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de **2500°C** environ. A la place d'une flamme, on peut également utiliser un *four cylindrique en graphite* pour atomiser l'échantillon. 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.

La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique. On obtient un spectre de raies contenant :

- Les raies de l'élément à doser
- Les raies du gaz de remplissage dans la source
- Les raies d'éventuelles impuretés
- Les raies de l'atomiseur (flamme).

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille.

I.4-4-Le détecteur

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. On détermine : **Absorbance spécifique = Absorbance totale – Absorbance non spécifique**. L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie). L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice. Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques.

I.5- Les avantages de la méthode spectrométrie d'absorption atomique :

- Coût modéré de son appareillage,
- Haute sensibilité, grande spécificité
- Faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire)
- Facilité de préparation des solutions étalons.
- Limite de détection ; flamme : 200 ech/h et four : 30 ech/h.
- Exactitude ; flamme : 1 à 2% erreur relative et four : 2 à 5% erreur relative.
- Rapidité ; flamme : 0.001 à 0.02 ppm et four : 0.002 à 0.01 ppb.

- Dosage ; flamme : solution et suspension.
four : solution, suspension et poudre.

I.6- Les limites et les inconvénients de la SAA

- Technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc....).
- Pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes... ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm).
- Les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert, car sa dynamique est limitée.
- L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
- Nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique.