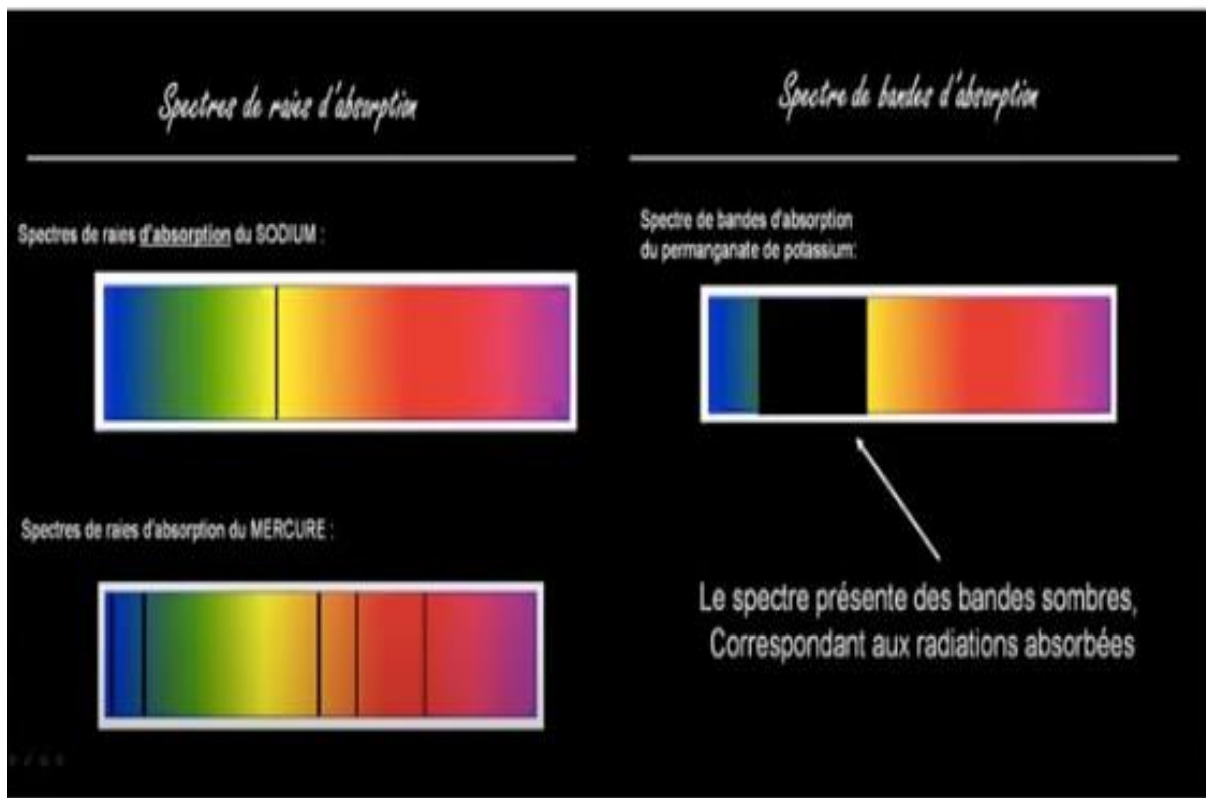


SPECTROMETRIES D’ABSORPTION ET D’EMISSION ATOMIQUES

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



PHÉNOMÈNES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION ATOMIQUES

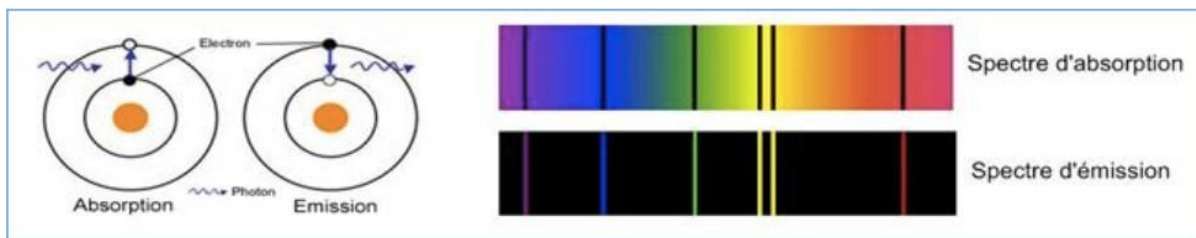
La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectrométrie d'émission atomique (SEA) sont deux techniques largement utilisées pour l'analyse de plus de 70 éléments parfois à l'état de traces.

✚ 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).

✚ 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).



- ✚ Les deux techniques mettent en jeu des atomes libres à l'état de vapeur. L'appareillage va donc produire une vapeur atomique à partir de l'échantillon ce qui induit la destruction de la molécule à analyser, il est ainsi possible de doser simultanément toutes les formes d'un même élément.

SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. DÉFINITION

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

La spectrométrie d’absorption atomique en flamme : permet le dosage mono-élémentaire des cations majeurs de l’ordre du mg/L dans des échantillons liquides. Chaque élément a un nombre spécifique d’électrons associés à son noyau. La configuration orbitale normale et la plus stable des électrons est appelée état de base. Lorsque qu’une énergie est fournie à un atome, ce dernier l’absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d’excitation. Cet état est instable et l’atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse.

2. PRINCIPE

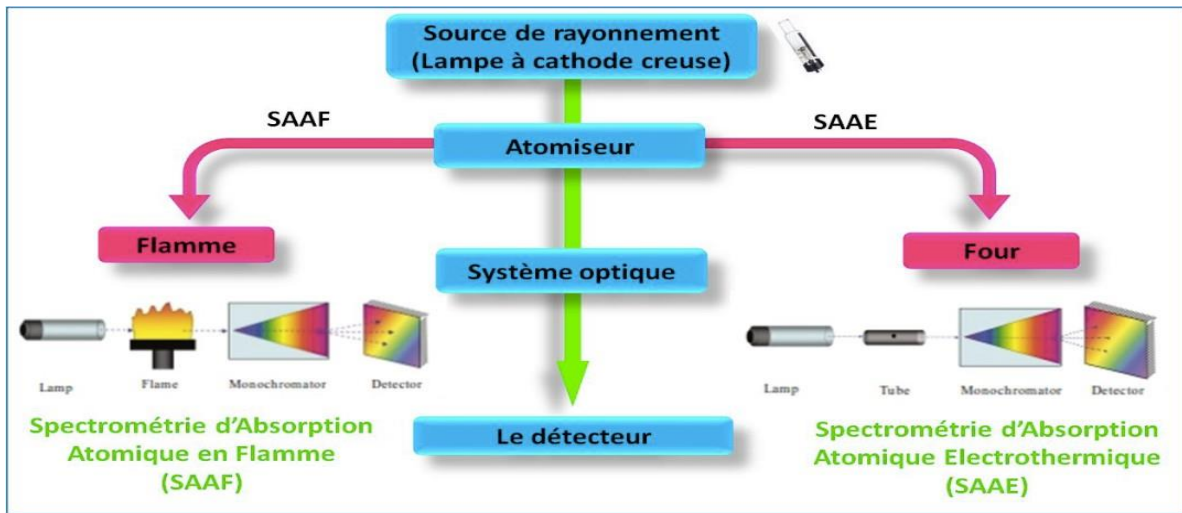
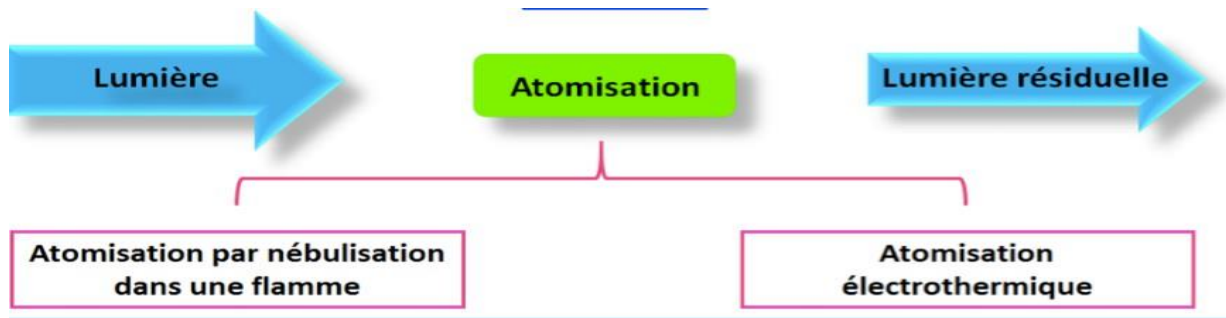
L’**absorption atomique de flamme** est une méthode qui **permet de doser essentiellement les métaux en solution**. Cette méthode d’analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d’un analyte (élément à doser) transformé à l’état d’atomes libres. L’échantillon est porté à **une température de 2000 à 3000 degrés** pour que **les combinaisons chimiques** dans lesquelles les éléments sont engagés **soient détruites**. La spectrométrie d’absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l’énergie de l’atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d’un passage d’un de ses électrons d’une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l’atome sont concernés.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d’atomes d’élément absorbant, l’absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L’analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert. 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.

- ✓ L’échantillon est réduit en vapeur atomique.
- ✓ Les atomes à l’état fondamental absorbent le rayonnement spécifique.
- ✓ **L’absorbance est proportionnelle à la quantité d’atomes de l’élément à doser.**

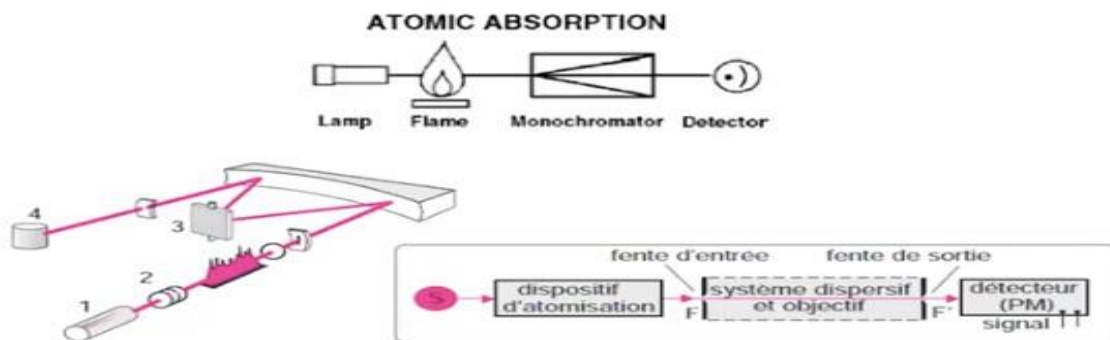
En SAA, on obtient les vapeurs atomiques par :

- ✓ Atomisation par nébulisation dans une flamme
- ✓ Atomisation électrothermique



3. APPAREILLAGE

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.



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

Lors du procédé d’absorption atomique, l’énergie fournie à l’atome provient d’une source lumineuse appelée **lampe à cathode creuse**. L’atome dans son état de base absorbe l’énergie lumineuse à **une longueur d’onde spécifique** et passe à un état d’excitation, ce qui entraîne une diminution de l’intensité de la lumière transmise. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l’intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d’analyte dans l’échantillon est déterminée en fonction de l’absorbance mesurée.

Il en existe près d’une centaine de lampes à cathode creuse, différentes, chacune est propre à un élément à doser. La lampe à cathode creuse est une lampe à décharge conçue pour une utilisation comme **source de raie spectrale** avec les spectromètres d’absorption atomique (AA). Une lampe à cathode creuse **monoélément** ou **multiélément** est requise pour déterminer chaque élément à l’aide de la technique d’absorption atomique. Une lampe à cathode creuse doit impérativement **générer une raie d’émission étroite pour l’élément à déterminer**.

- ❖ Dans la SAAF, l’atomiseur est une flamme fournie par un brûleur à fente laminaire.
- ❖ Dans la SAAE, l’atomiseur est un four graphite.

Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d’absorption. La cellule d’absorption est en fait une flamme générée par la combustion **d’un mélange air/acétylène (2500°C)** ou **un mélange protoxyde d’azote/acétylène (3100°C)** pour les éléments réfractaires (exemples : Al, Mo, Sr...).

Types de flamme :

- **Flamme air-acétylène :**

Il s’agit du type de flamme le plus couramment utilisé dans les systèmes FAAS. Il s’agit d’une flamme à température relativement basse (environ 2300-2500 °C) avec un degré élevé de stabilité. Elle est idéale pour analyser les éléments qui sont facilement atomisés à basse température, tels que le sodium, le potassium, le calcium et le magnésium.

Cependant, il ne convient pas à l’analyse d’éléments qui nécessitent des températures plus élevées pour l’atomisation, tels que l’aluminium, le chrome et le fer.

- **Flamme d’oxyde nitrique-acétylène :**

Cette flamme est plus chaude que la flamme air-acétylène (environ 2700°C) et possède un environnement plus réducteur. La température plus élevée permet l’atomisation d’un plus grand nombre d’éléments, y compris ceux qui sont difficiles à atomiser avec une flamme air-acétylène. L’environnement réducteur aide à empêcher la formation d’oxydes métalliques réfractaires, qui

peuvent interférer avec l'analyse.

Cependant, la flamme protoxyde d'azote-acétylène est plus coûteuse à utiliser que la flamme air-acétylène et nécessite des précautions de sécurité supplémentaires en raison de l'utilisation de protoxyde d'azote.

Choisir la bonne flamme :

Le choix de la flamme dépend de plusieurs facteurs, notamment :

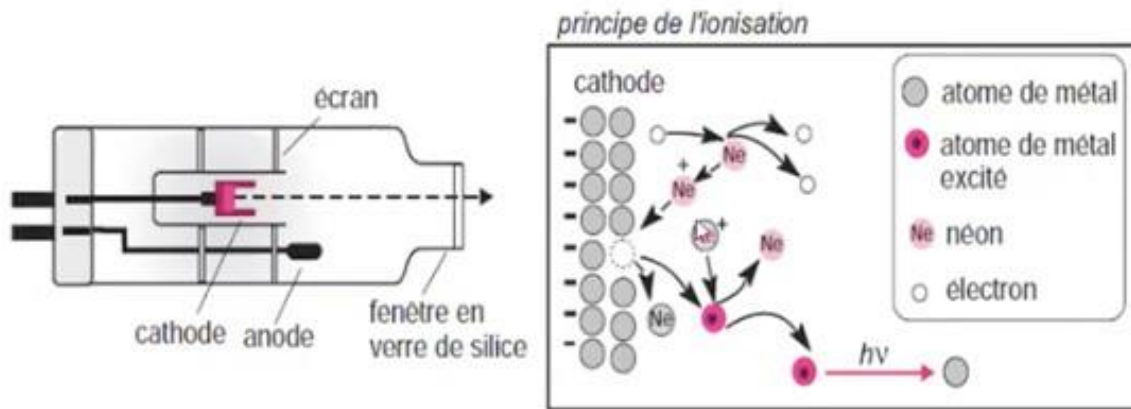
- Les éléments à analyser : Différents éléments nécessitent différentes températures pour l'atomisation.
- La concentration des éléments : Des concentrations plus élevées peuvent nécessiter une flamme à température plus basse pour éviter l'ionisation.
- La sensibilité requise : Une flamme à température plus élevée peut être nécessaire pour une meilleure sensibilité à certains éléments.
- La présence d'interférences : Certaines flammes peuvent être plus sensibles aux interférences provenant d'autres éléments.

L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol qui passent à travers le faisceau de la lampe à cathode creuse.

La lampe à cathode creuse **émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé**. La cathode et l'anode de la lampe sont **composées uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit**. Un **potentiel électrique** est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet **d'ioniser le gaz contenu dans la lampe**.

Les ions de gaz vont ensuite entrer **en collision avec la cathode**, ce qui **déloge des atomes métalliques**. Ces atomes vont aussi entrer en collision avec les ions de gaz ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base ce qui produit l'énergie lumineuse désirée.

Exemples de limite de quantification : Al 3 mg/L, Cu 0.12 mg/L, Zn 0.02mg/L.



Principe de fonctionnement de la lampe à cathode creuse

4. APPLICATIONS

Les spectrophotomètres d'absorption atomique à flamme (FAAS) sont des instruments d'analyse polyvalents capables d'analyser une large gamme d'échantillons pour leur teneur en métaux et métalloïdes. Voici quelques exemples :

Échantillons liquides :

- Échantillons environnementaux : eau, eaux usées, sol, sédiments, filtres à air, etc.
- Échantillons biologiques : sang, sérum, urine, tissus, produits alimentaires, etc.
- Échantillons géologiques : roches, minéraux, minerais, etc.
- Produits industriels : pétrole, lubrifiants, polymères, etc.
- Produits pharmaceutiques : médicaments, cosmétiques, etc.

Échantillons solides :

- **Échantillons en poudre** : peut être directement analysé après une préparation appropriée
- **Métaux et alliages** : peut être dissous dans des acides appropriés et analysé

Voici quelques exemples spécifiques d'éléments qui peuvent être analysés par FAAS :

Métaux alcalins : Li, Na, K

Métaux alcalino-terreux : Magnésium, calcium, sélénium

Métaux de transition : Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Cr, Cd, Pb, etc.

Métalloïdes : Comme, Se, Sb, Bi

La SAA permet l'analyse de presque tous les métaux et métalloïdes (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc...) dans les échantillons biologiques. Elle couvre donc un vaste éventail d'applications.

Dans le domaine pharmaceutique on peut citer :

- Dosage du cobalt dans la Vit B12.
- Dosage de Mg dans les suppléments nutritionnels.
- Dosage du Ca dans les préparations à base de Ca.
- Analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques.
- Dosage du Ca, Sr, Zn dans les os.

SPECTROMETRIE D’EMISSION ATOMIQUE

1. DÉFINITION

C’est une méthode de dosage de certains éléments métalliques. Cette méthode utilise la capacité qu’ont certains atomes excités à se désexciter en émettant des photons d’énergie déterminée (donc de longueur d’onde déterminée).

La photométrie d’émission atomique mesure l’émission d’un rayonnement électromagnétique UV ou visible due à la désexcitation d’atomes qui ont été excités par l’énergie apportée par le transfert à une température très élevée (introduction de l’échantillon dans une flamme ou un plasma). La mesure quantitative de l’émission permet des dosages.

Les flammes utilisées dans les appareils de mesure à flamme atteignent 2000 à 3000 °C et permettent l’émission par les atomes des séries des alcalins (Na, K, Li), de quelques alcalino-terreux (Ba) et de quelques autres métaux. Les appareils à plasma qui atteignent plus de 7000 °C permettent d’élargir la gamme des atomes mesurables.

2. 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.**

En SEA, il existe deux types d’atomiseurs :

✓ La flamme (**Photométrie d’émission de flamme**).

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

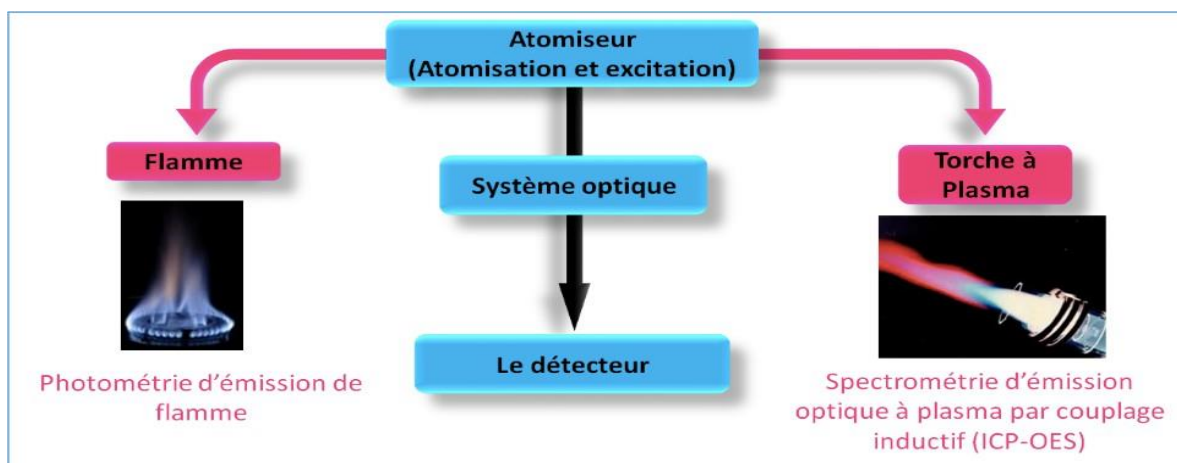


NB :

- 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).

3. APPAREILLAGE



4. 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).

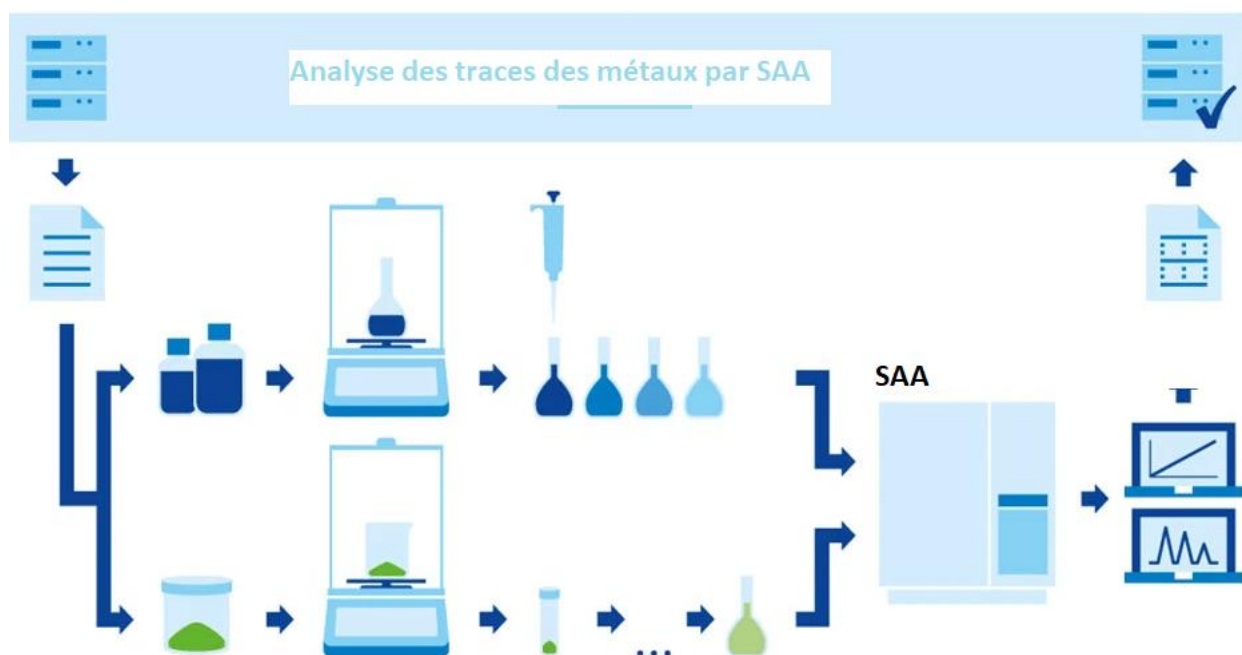
Tableau comparatif entre les différentes techniques spectrométriques atomiques d’absorption et d’émission

	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.	++ ++		++++

4.1. ANALYSE DES TRACES DE METAUX : PREPARATION DES ECHANTILLONS ET DES ETALONS

Les analyses des traces de métaux ont pour objet d'identifier et de quantifier les métaux et métaux lourds présents en très faibles quantités dans les échantillons. Bien que les traces de métaux dans notre alimentation soient essentielles à notre bonne santé, de nombreux métaux sont potentiellement toxiques et peuvent nuire à la santé des humains, des plantes et des animaux, ainsi qu'à l'environnement. Les analyses des traces de métaux permettent donc de vérifier que les produits sont conformes aux critères légaux et réglementaires. Dans les secteurs pharmaceutique, chimique et pétrochimique, les analyses des traces de métaux sont utilisées lors des contrôles qualité afin d'identifier et de mesurer les contaminants métalliques présents dans les produits tels que les médicaments, les engrais, les cosmétiques, les emballages, les appareils médicaux, les lubrifiants et les catalyseurs. En raison de l'influence potentielle des métaux sur les réactions chimiques, les analyses des traces de métaux sont aussi employées dans les recherches sur les formules chimiques et pour améliorer les processus de fabrication.

Des équipements d'analyse ultrasensibles sont requis pour mesurer les très faibles quantités d'impuretés potentiellement toxiques comme le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn) etc. Généralement, les métaux présents dans un échantillon sont mesurés en parties par million (ppm), parties par milliard (ppb) voire parties par billion (ppt), en fonction de la complexité de l'échantillon (matrice d'échantillon) et de la technique d'analyse utilisée. Parmi les méthodes d'analyse classiques utilisées pour l'analyse des traces de métaux : la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).



1. Préparation d'étalon

La solution de référence doit être préparée à l'aide de métaux ou de produits chimiques de haute pureté. Des solutions de référence de grande qualité sont également disponibles dans le commerce. Chaque métal requiert une méthode de préparation différente. Les solutions étalons de travail sont préparées en diluant une solution de référence avec un solvant approprié, jusqu'à obtenir la concentration souhaitée, en fonction des seuils de détection de l'instrument d'analyse. En fonction de la stabilité de la solution de référence, les étalons de travail doivent être préparés sur le moment. Lorsque vous créez des solutions étalons de référence multiélément, il faut préalablement vérifier la compatibilité et la stabilité de tous ces éléments.

2. Préparation des échantillons

La méthode de préparation d'échantillon varie selon la matrice d'échantillon et la méthode d'analyse utilisée. Cependant, la plupart des procédures d'analyse des traces de métaux requièrent un échantillon à l'état liquide. Cela peut nécessiter le traitement ou la décomposition de l'échantillon, en fonction de la complexité de l'échantillon, p. ex. méthode de décomposition par micro-ondes. La méthode avec acide est généralement utilisée pour assurer la parfaite dissolution des particules résiduelles de métaux.

- Préparez une solution de référence de l'échantillon En fonction de la méthode d'analyse, certaines solutions échantillons peuvent être élaborées directement, sans préparation de solution de référence.
- Diluez la solution échantillon de référence : La concentration doit être compatible avec les seuils de détection de l'instrument d'analyse. Plusieurs cycles de dilution peuvent être nécessaires pour obtenir la concentration adéquate.

3. Analyse d'échantillon à l'aide de la méthode sélectionnée (SAA)

4. Analyse des données et calculs

Les éléments métalliques détectés dans la procédure d'analyse sont comparés aux courbes d'étalonnage, ce qui permet d'identifier et de quantifier les traces de métaux et de métaux lourds