

**SPECTROPHOTOMETRIE  
D'ABSORPTION ATOMIQUE**

# OBJECTIFS

- Enoncer le principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique;
- Décrire, à l'aide d'un schéma, un spectrophotomètre d'absorption atomique;
- Citer deux types d'interférences et leur moyen de correction;
- Décrire une méthode d'étalonnage utilisée en spectrophotométrie d'absorption atomique;
- Enumérer trois applications de la spectrophotométrie d'absorption atomique.

# **PLAN**

## **INTRODUCTION**

### **I. PRINCIPE**

### **II. ABSORPTION ATOMIQUE**

### **III. INSTRUMENTATION**

### **IV. CONDUITE DE L'ANALYSE**

### **V. EXPLOITATION ANALYTIQUE**

### **VI. INTERFERENCES**

### **VII. APPLICATIONS**

# INTRODUCTION

- Méthode physicochimique d'analyse exploitant l'absorption de lumière par les atomes à des fins essentiellement quantitatives

- **1860** : Démonstration de l'origine des raies spectrales par

**KIRCHHOFF et BUNSEN**

- **1960** : Début de l'utilisation en analyse quantitative grâce aux travaux

de **WALSH et ALKEMADE**

# INTRODUCTION

- Intérêts
  - Sensibilité (du ppm au ppb)
  - Simplicité, rapidité, sélectivité élevée
  - Coût modéré de l'appareillage
  - Vaste champ d'applications (70 éléments; plusieurs domaines)
  - Faible prise d'essai et facilité de préparation des solutions  
étalons

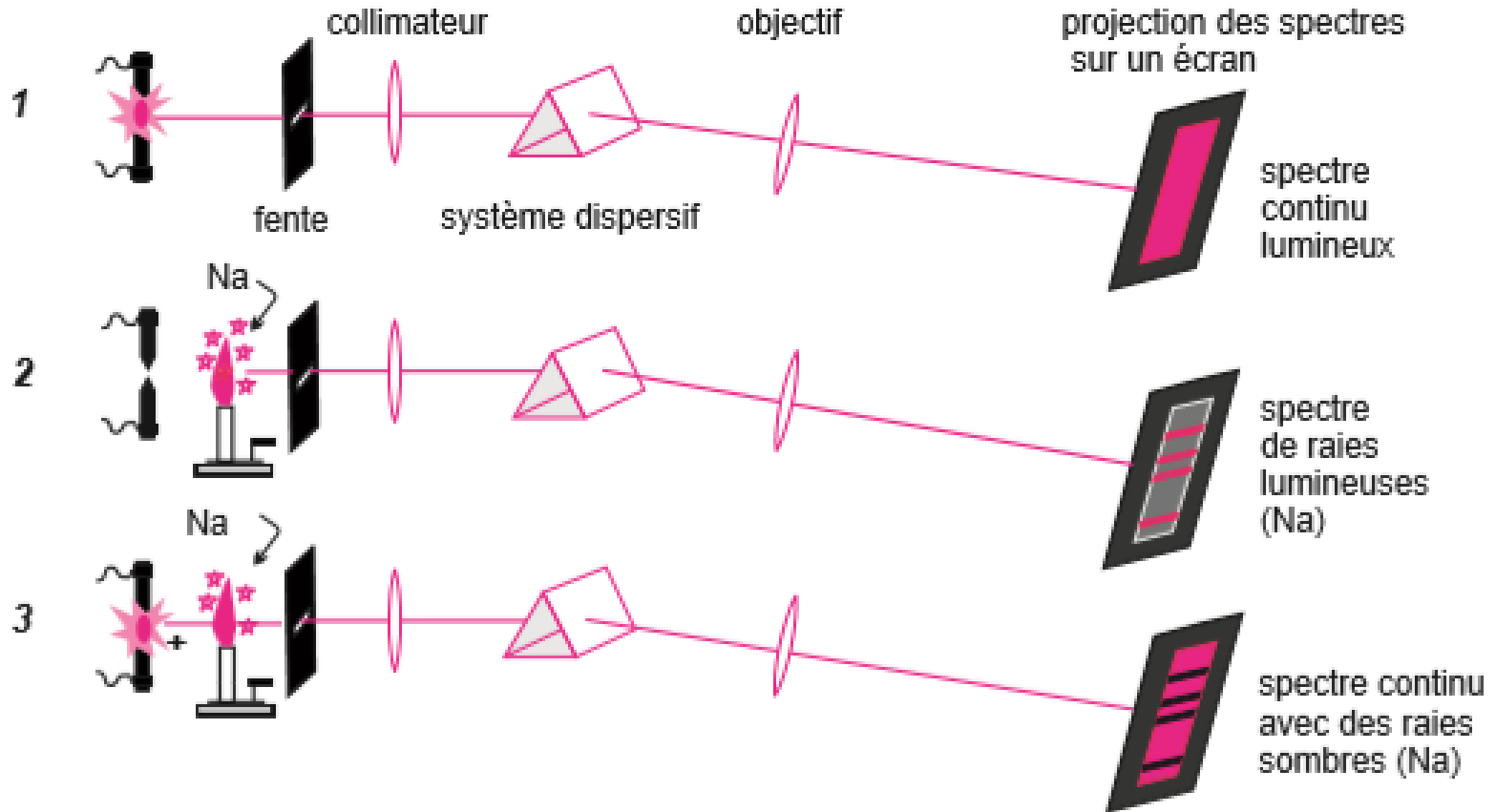
# I. PRINCIPE

Méthode basée sur la mesure de l'atténuation d'un faisceau de rayonnement monochromatique du domaine UV-visible lorsque celui-ci traverse la vapeur atomique d'un élément donnée.

Dans des conditions bien déterminées, cette atténuation est proportionnelle à la concentration en atomes.

## II. ABSORPTION ATOMIQUE

### Expérience de Kirchhoff



**Loi de Kirchhoff:** Un corps soumis à certaines conditions d'excitation, ne peut émettre que les radiations qu'il est susceptible d'absorber dans les mêmes conditions

## II. ABSORPTION ATOMIQUE

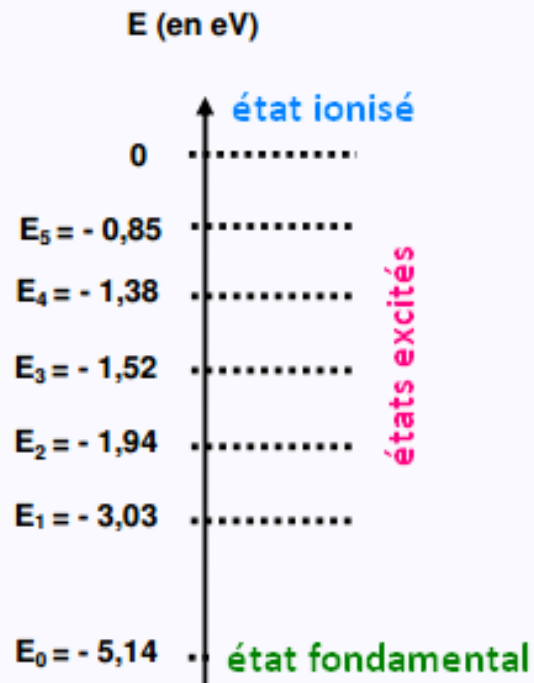
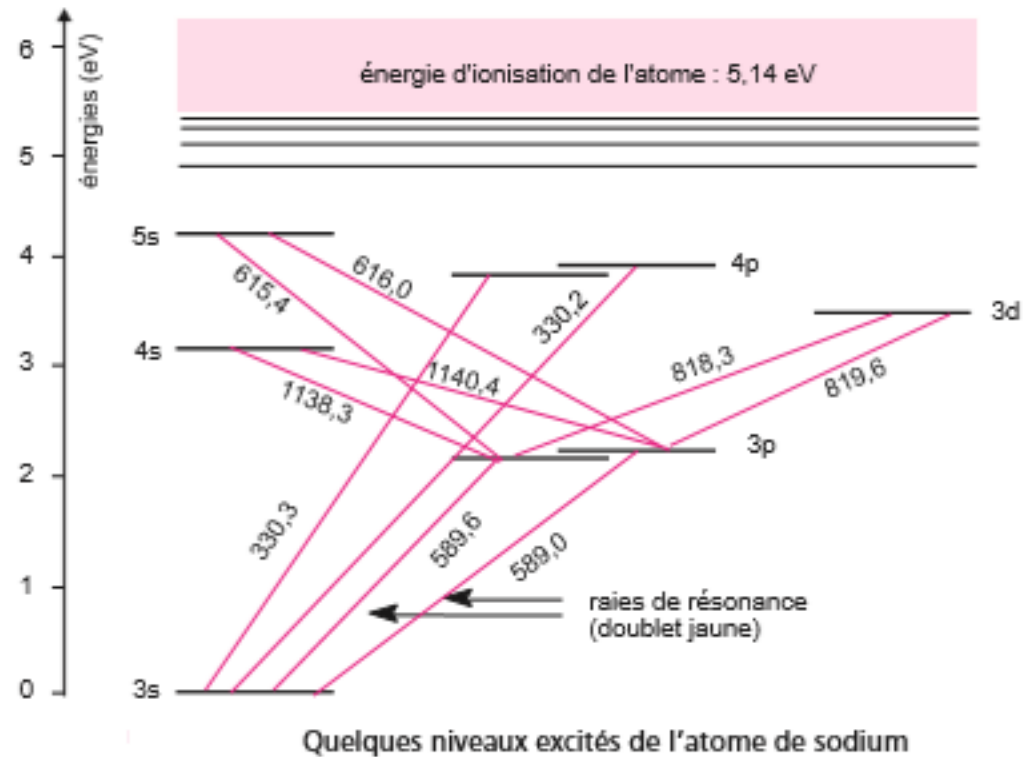


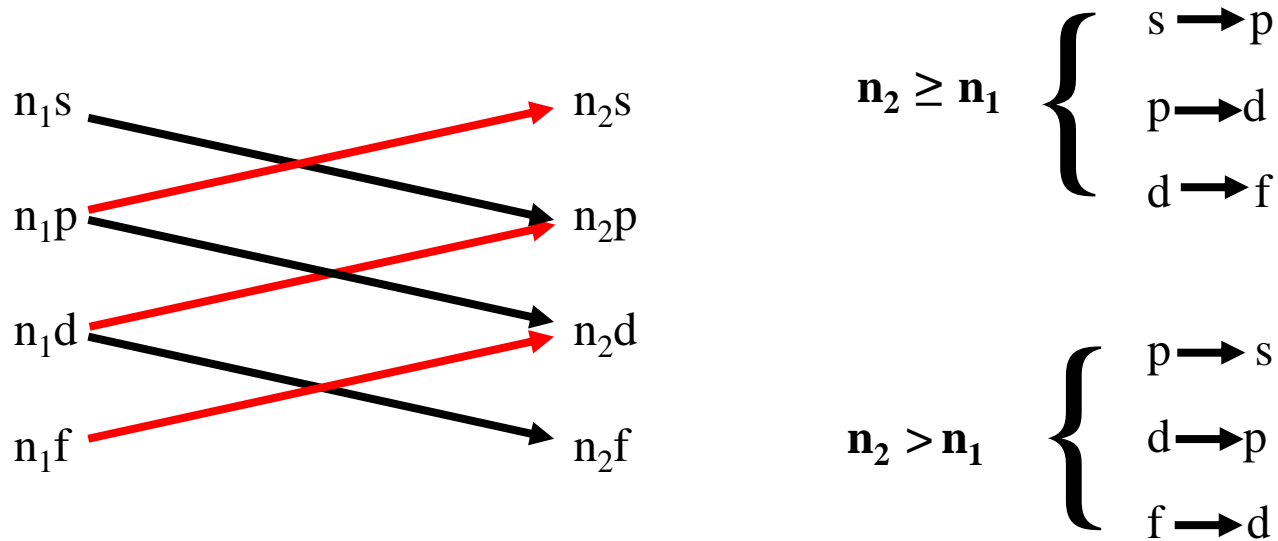
Diagramme des niveaux d'énergie  
de l'atome de sodium



## II. ABSORPTION ATOMIQUE

### ■ Règles de sélection

- Toutes les transitions théoriquement possibles ne sont pas permises



## II. ABSORPTION ATOMIQUE

- **Distribution des populations atomiques: Loi de Boltzmann**

Rapport entre population d'atomes à l'état fondamental ( $N_0$ ) et à l'état excité ( $N_1$ )

$$\frac{N_1}{N_0} = g \cdot \exp \left( - \frac{\Delta E}{kT} \right)$$

T = température absolue

g = entier qui dépend de chaque élément et de ses nombres quantiques

K = constante de Boltzmann =  $1,38 \times 10^{-23} \text{J/K}$

$\Delta E$  = différence d'énergie entre les niveaux excité et fondamental

## II. ABSORPTION ATOMIQUE

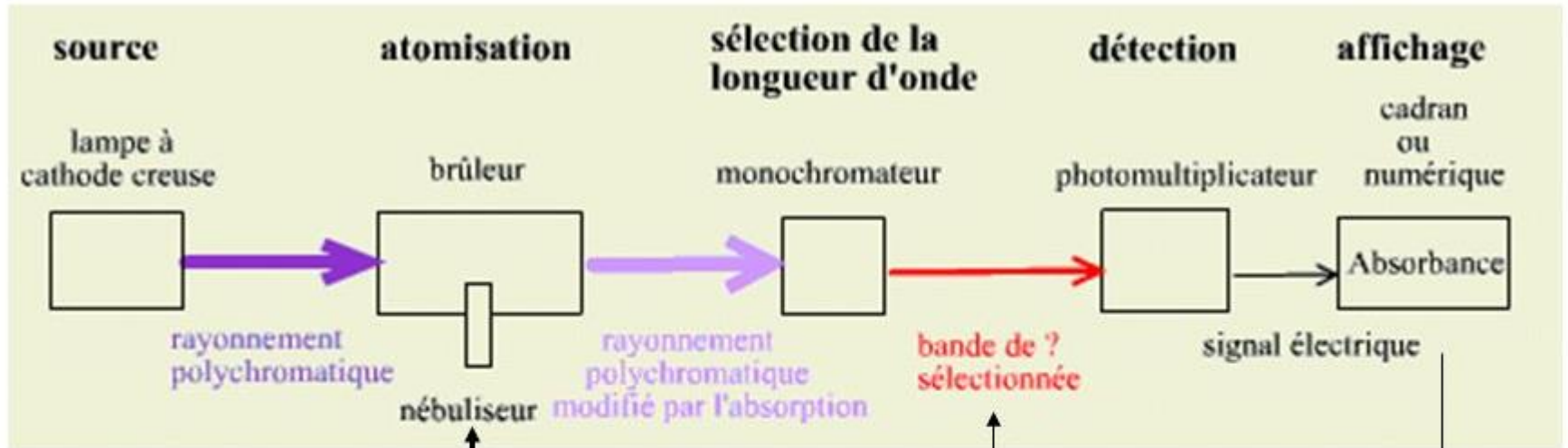
- **Loi de Beer-Lambert**

Absorbance proportionnelle au nombre d'atomes

$$A = kC$$

- A = absorbance
- k = coefficient spécifique à chaque métal
- C = concentration de l'élément

# III. INSTRUMENTATION



**Solution à analyser**

**On sélectionne la longueur d'onde caractéristique du métal à doser**

**Mesure directe de l'absorbance à la longueur d'onde étudiée**



# III. INSTRUMENTATION

## ✓ Sources de radiations (lampes)

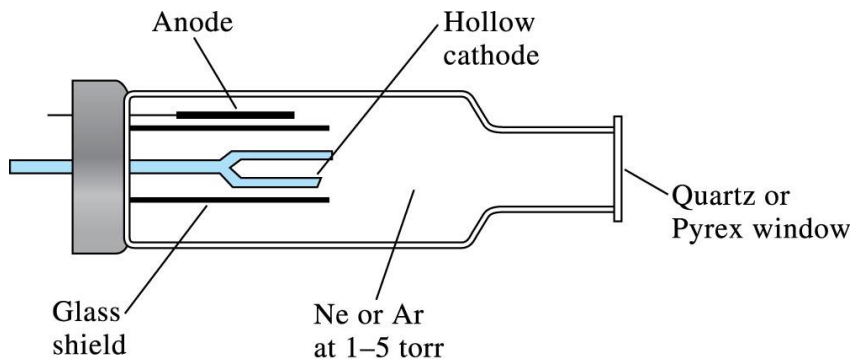
- Rôle: produire une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser (raie d'émission)
- Critères de base raie d'émission
  - Intensité lumineuse la plus élevée possible
  - Largeur spectrale très faible

# III. INSTRUMENTATION

## ✓ Sources de radiations

### 📌 Lampe à cathode creuse (LCC)

- Tube en verre avec fenêtre de quartz ou en pyrex), rempli de gaz inerte (Ar, Ne)
- Anode (en W, Ni, Ta ou Zr)
- Cathode creuse constitué de la forme métallique de l'analyte ou sert de support à une couche de ce métal

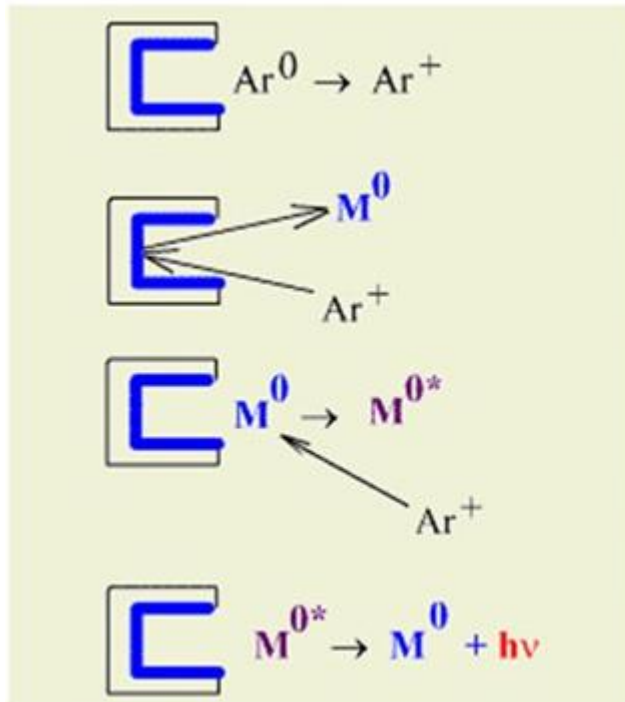


# III. INSTRUMENTATION

## ✓ Sources de radiations

### ■ Lampe à cathode creuse (LCC)

#### Principe de fonctionnement



la décharge provoquée entre la cathode et l'anode ionise le gaz de remplissage

le gaz ionisé fournit l'énergie nécessaire à la vaporisation d'atomes de métal

lors de collisions entre  $\text{Ar}^+$  et les atomes de métal, le métal reçoit de l'énergie qui lui permet de passer à l'état excité

la désexcitation de l'atome de  $\text{M}^{0*}$  entraîne l'émission d'un photon caractéristique du métal

# III. INSTRUMENTATION

## ✓ Sources de radiations

### ■ Lampe à cathode creuse (LCC)

- Présence sur le marché de lampes à cathode creuse pour 40 éléments
- Lampes équipées de cathode constituée de plusieurs éléments

### ■ Lampe à décharge sans électrodes (EDL)

- Tube en quartz + gaz inerte (Ar, Ne) + élément à analyser + vide
- Intensité de rayonnement plus élevée que celle à cathode creuse
- Energie apportée par champ électromagnétique (fréquence radio ou micro-onde)

# III. INSTRUMENTATION

## ✓ Le nébuliseur

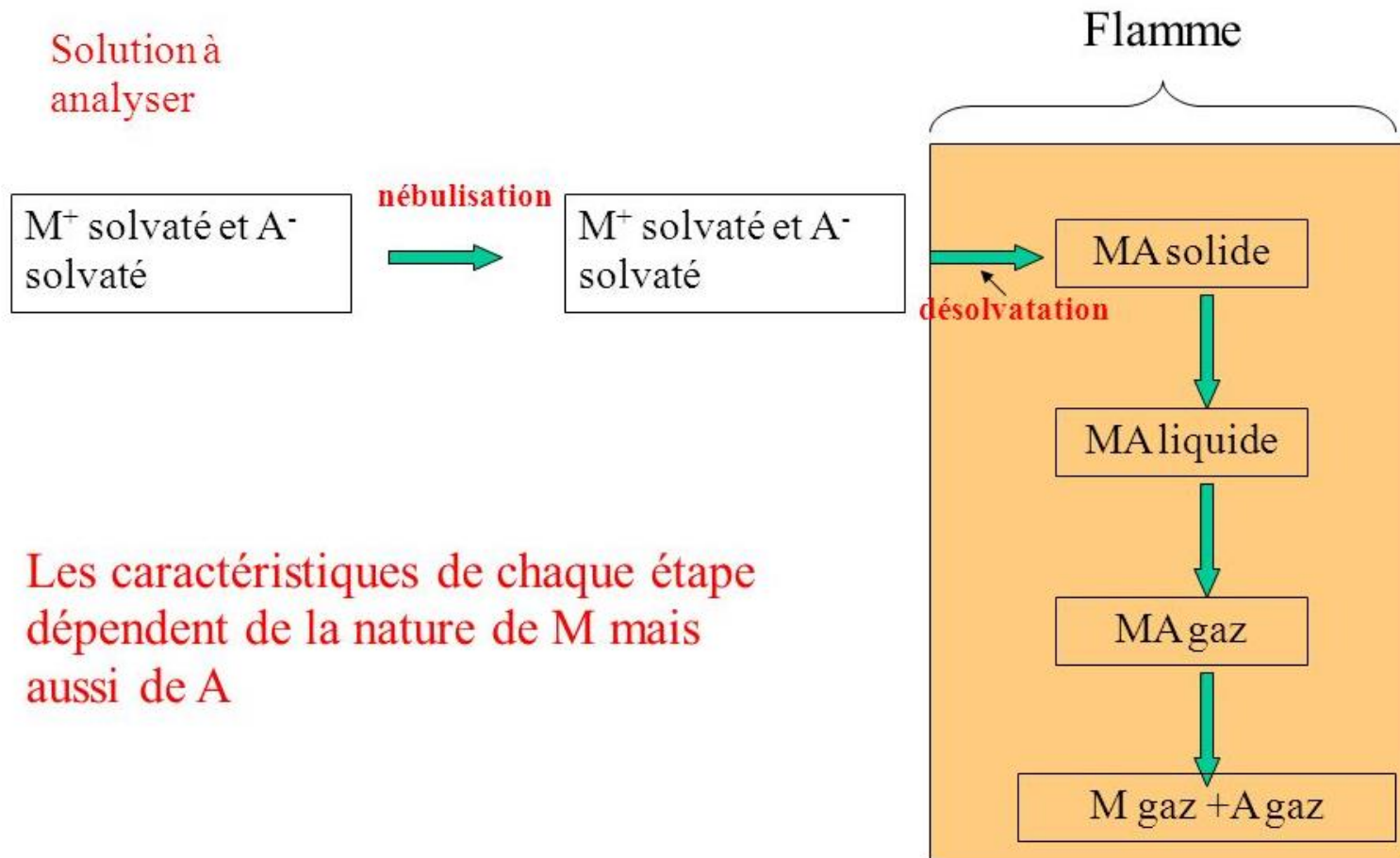
- Transforme l'échantillon en aérosol qui sera envoyé dans la flamme
- Concentration stable de la vapeur atomique si
  - Nébulisât homogène : bonne reproductibilité
  - Absence de mémoire du nébuliseur
  - Temps de réponse du nébuliseur bref
  - Nébuliseur en acier inoxydable



**Schéma d'un nébuliseur**

# III. INSTRUMENTATION

- Atomiseurs à flamme



# III. INSTRUMENTATION

- **Types de flammes**

**Combustible/comburant**

**Température /°C**

Gaz – Air

1700 – 1900

Gaz – O<sub>2</sub>

2700 – 2800

H<sub>2</sub> – Air

2000 – 2100

H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>

2550 – 2700

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – Air

2100 – 2400

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>

3050 – 3150

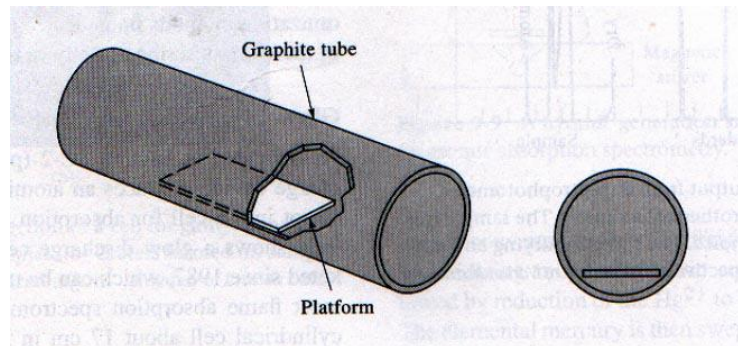
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O

2600 - 2800

# III. INSTRUMENTATION

## ■ Atomiseurs électrothermiques

- Pyrolyse de l'échantillon à  $T^\circ$  élevée dans un tube ou cellule en graphite chauffée par une résistance électrique (500-600°C)
- Atomisation en qq secondes par passage du courant qui élève la  $T^\circ$  (2000 à 3000°C)



# III. INSTRUMENTATION

- **Atomiseurs électrothermiques**

- Sensibilité très élevée
- Faibles volumes d'échantillon (0,5-10  $\mu\text{l}$ )
- Méthodes lentes (plusieurs min)
- Interférences chimiques plus importantes qu'avec les atomiseurs à flamme

# III. INSTRUMENTATION

## ✓ Monochromateur: prisme ou réseau

- Raies présentes dans la lumière de la source :
  - Raies de l'élément à doser
  - Raies du gaz de remplissage
  - Raies d'éventuelles impuretés
  - Raies de l'atomiseur (flamme)
- Le monochromateur élimine toute la lumière ayant une  $\lambda$  différente de celle de travail

# III. INSTRUMENTATION

## ✓ **Détecteur: tube photomultiplicateur**

- Mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances
- Différents signaux à traiter
  - Intensité incidente
  - Intensité émise par l'atomiseur
  - Intensité émergente
- Mesures permettant la correction des absorptions non spécifiques

Absorbance spécifique = Absorbance totale - Absorbance non spécifique

# IV. CONDUITE DE L'ANALYSE

## ■ Echantillonnage

- Représentativité
- Homogénéité
- Précautions d'usage afin d'éviter toute contamination des échantillons à analyser
  - Utiliser une verrerie propre (en plastique)
  - Utiliser des réactifs de qualité analytique
  - Eviter tout contact des échantillons avec des récipients métalliques
  - Conserver les échantillons à analyser au réfrigérateur ou au congélateur

## IV. CONDUITE DE L'ANALYSE

- **Minéralisation** : permet de libérer le métal de ses combinaisons organométalliques
  - **Voie sèche**
    - Calcination de l'échantillon dans un four porté vers 450°C;
    - Poursuite calcination jusqu'à obtenir des cendres gris blanc
    - Reprise du résidu par de l'acide chlorhydrique 1N
  - **Voie humide** (plus employée)
    - Mise en solution de l'échantillon dans un milieu acide (acide nitrique, acide fluorhydrique, acide chlorhydrique et eau oxygénée)
    - Chauffage avec une plaque chauffante ou avec un minéralisateur par micro-ondes (plus rapide)
    - Efficacité minéralisation = fonction (pression et température)

# V- EXPLOITATION ANALYTIQUE

Basée sur les mêmes principes que pour l'absorption moléculaire

- Etalonnage externe

- Etalonnage interne

- Méthode des ajouts dosés → matrice complexe ou inconnue

# VI. INTERFERENCES

- **Superposition de raies**
  - Rares (raies d'émission des lampes à cathodes creuses sont très étroites)
  - Observées si séparation raies  $< 0,01$  nm (interférence du vanadium (308,211nm dans l'analyse de Al à 308,215 nm))
  - Choix d'une autre raie (309,27 nm pour Al)
- **Dispersion du rayonnement** par les oxydes stables de Zr, de Ti, de W
- **Absorption du rayonnement** par la matrice (dosage du Ba dans les mélanges alcalino-terreux)

# VI. INTERFERENCES

- **Formation de composés peu volatils** avec l'analyte diminuant son atomisation (diminution de l'absorbance )
  - Présence d'anions  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{2-}$  lors de l'analyse du Ca
  - Correction en travaillant à haute  $T^\circ$ ;
  - Utilisation de réactifs complexants qui vont réagir avec les anions (ions  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{La}^{2+}$  pour minimiser l'interférence de  $\text{PO}_4^{2-}$  dans le dosage du Ca)
  - Utilisation d'agents protecteurs formant avec l'analyte des espèces stables et volatiles (EDTA , hydroxy-8-quinoléine...)

# VI. INTERFERENCES

## ■ Ionisation

- Très faible si le comburant est l'air mais appréciable si O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O
- Equilibre d'ionisation



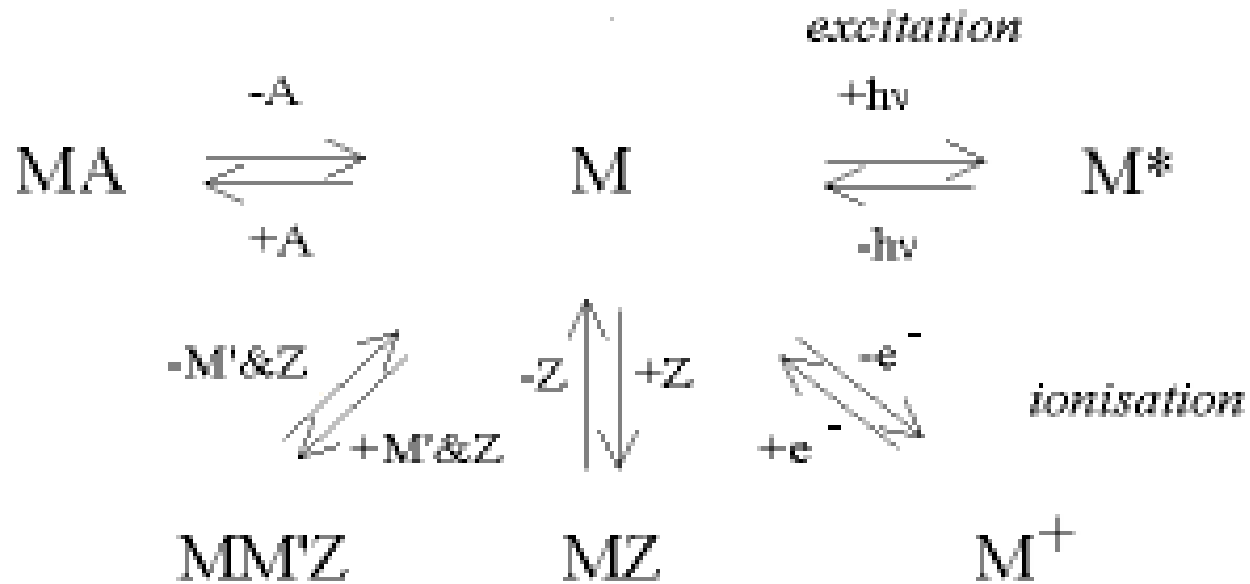
- Spectre de M ≠ spectre de M<sup>+</sup> entraînant une diminution de l'absorbance
- Correction par addition d'un tampon d'ionisation qui augmente la concentration en e<sup>-</sup> de la flamme (sels de K)

## ■ Viscosité

- absorbance plus élevée pour une faible viscosité
- Etalonnage par la méthode des ajouts dosés

# V. INTERFERENCES

- Résumé des interférences chimiques



# VII. APPLICATIONS

- Industrie pharmaceutique: matières premières
- Biologie : Ca, Mg, Cu, Zn, Pb, Cd,
- Domaine agroalimentaire : métaux lourds dans les aliments
- Environnement : pollution marine, air et sol
- Toxicologie : métaux lourds dans les liquides biologiques

# **SPECTROPHOTOMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE**

# OBJECTIFS

- Enoncer le principe de la spectrophotométrie d'émission atomique;
- Décrire, à l'aide d'un schéma, un spectrophotomètre d'émission atomique;
- Citer deux types d'interférences et leur moyen de correction;
- Décrire une méthode d'étalonnage utilisée en spectrophotométrie d'émission atomique;
- Enumérer trois applications de la spectrophotométrie d'émission atomique.

# **PLAN**

## **INTRODUCTION**

### **I. PRINCIPE**

### **II. INSTRUMENTATION**

### **III. APPLICATIONS**

# I. PRINCIPE

Méthode basée sur la mesure de l'intensité du rayonnement émis par des atomes initialement portés à un état excité lors du retour à l'état fondamental. Cette intensité est proportionnelle au nombre d'atomes d'élément émetteur.

$$I = KC$$

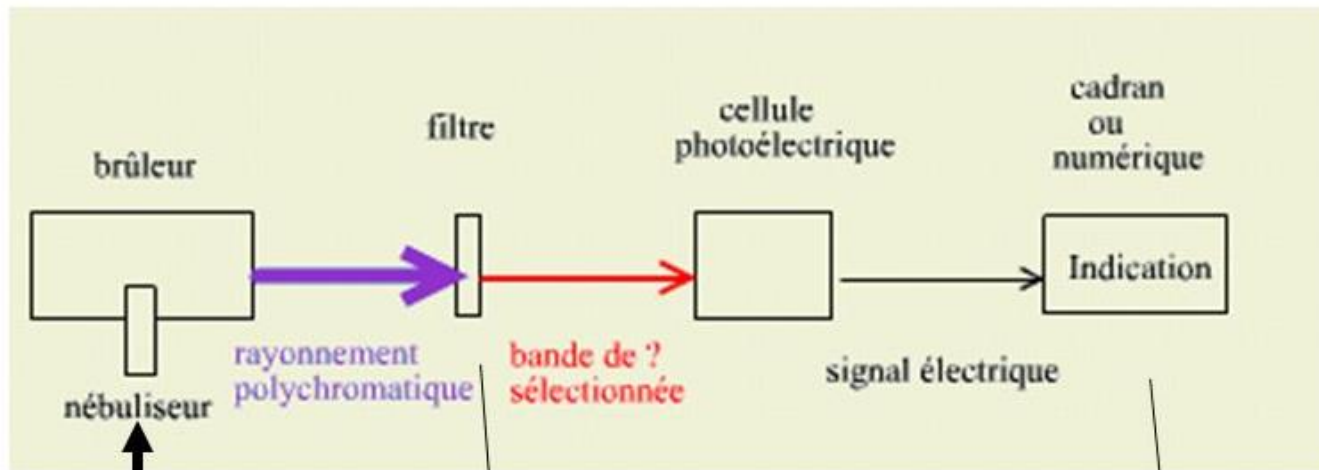
$I$  = intensité du rayonnement émis (raie de résonance)

$K$  = constante

$C$  = concentration de l'élément

## II. INSTRUMENTATION

Schéma d'un photomètre de flamme



Solution à analyser

Filtre sélectionnant la longueur d'onde correspondant à l'atome à doser

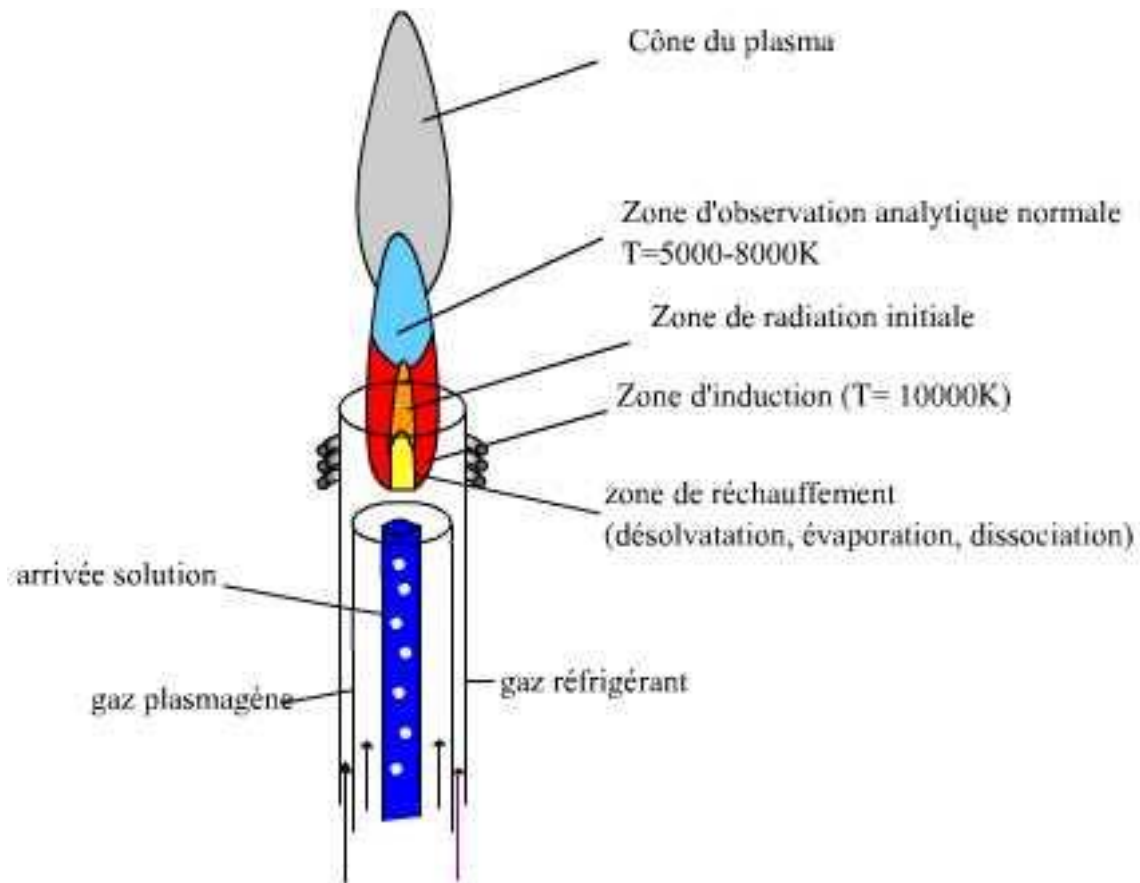
Mesure  $I$  proportionnelle à la quantité d'atomes émetteurs donc à la concentration en ions dans la solution

## II. INSTRUMENTATION

- **Atomiseurs à flamme** (SEA de flamme ou photométrie de flamme)
  - Dosage du Na, du K, du Li et du Ca
  - Mise en œuvre rapide et facile
  
- **Atomiseurs à plasma (ICP-OES)**
  - Plasma = mélange gazeux conducteur contenant des cations (Ar) et des électrons
  - Plasma à argon + générateurs de radiofréquences
  - Terme plasma utilisé en physique pour la première fois en 1928 par analogie avec le plasma sanguin

## II. INSTRUMENTATION

### Torche à plasma à couplage inductif



## II. INSTRUMENTATION

### ✓ Atomiseurs à plasma

- T° 2 à 3 fois plus élevées que celles des flammes les plus chaudes
- Atomisation plus complète et moins d'interférences chimiques
- Ionisation faible ou inexistante
- Profil de T° relativement uniforme du plasma

# III- APPLICATIONS

Limites de détection des méthodes pour quelques éléments (ng/ml ou ppb)

| <b>Elément</b> | <b>Absorption de flamme</b> | <b>Absorption électrothermique</b> | <b>Emission de flamme</b> | <b>Emission ICP</b> |
|----------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------|
| Al             | 30                          | 0,005                              | 5                         | 2                   |
| As             | 100                         | 0,02                               | 0,0005                    | 40                  |
| Ca             | 1                           | 0,02                               | 0,1                       | 0,02                |
| Cd             | 1                           | 0,0001                             | 800                       | 2                   |
| Cr             | 3                           | 0,01                               | 4                         | 0,3                 |
| Cu             | 2                           | 0,002                              | 10                        | 0,1                 |
| Fe             | 5                           | 0,005                              | 30                        | 0,3                 |
| Hg             | 500                         | 0,1                                | 0,0004                    | 1                   |
| Mg             | 0,1                         | 0,00002                            | 5                         | 0,05                |
| Mn             | 2                           | 0,0002                             | 5                         | 0,06                |
| Na             | 2                           | 0,0002                             | 0,1                       | 0,2                 |
| Ni             | 5                           | 0,02                               | 20                        | 0,4                 |
| Pb             | 10                          | 0,002                              | 100                       | 2                   |
| Sn             | 20                          | 0,1                                | 300                       | 30                  |
| Zn             | 2                           | 0,00005                            | 0,0005                    | 2                   |

# INSTRUMENTS



AA-6300 (Shimadzu)



AA140 (Varian)



Analyst 800 (Perkin Elmer)