

SPECTROMÉTRIES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION ATOMIQUES

INTRODUCTION

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.

PREMIÈRE PARTIE : GÉNÉRALITÉS

I. 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**).

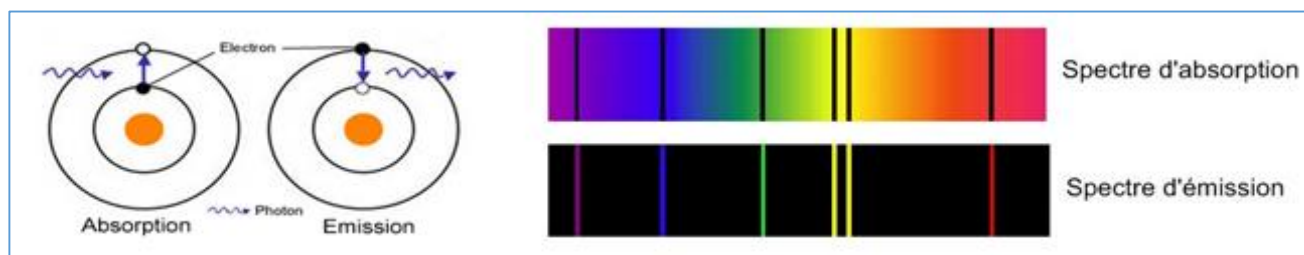


Figure 01 : Phénomènes d'absorption et d'émission atomiques

NB

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 ; le contraire d'une **spéciation**.

La spéciation : Séparation et analyse des composés élémentaires selon leur nombre d'oxydation, combinaison organique ou stade de complexation.

II. ASPECTS THÉORIQUES DE L'ABSORPTION ET DE L'ÉMISSION ATOMIQUES

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.

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

$$I_e = K \cdot c$$

I_e : Intensité du rayonnement émis

c : Concentration de l'élément

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

NB

- Les mesures se font à une longueur d'onde spécifique de l'élément à doser.
- La linéarité n'est vérifiée que pour les faibles concentrations.

2. Règle 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 » *Expérience de renversement des raies de Kirchhoff.*

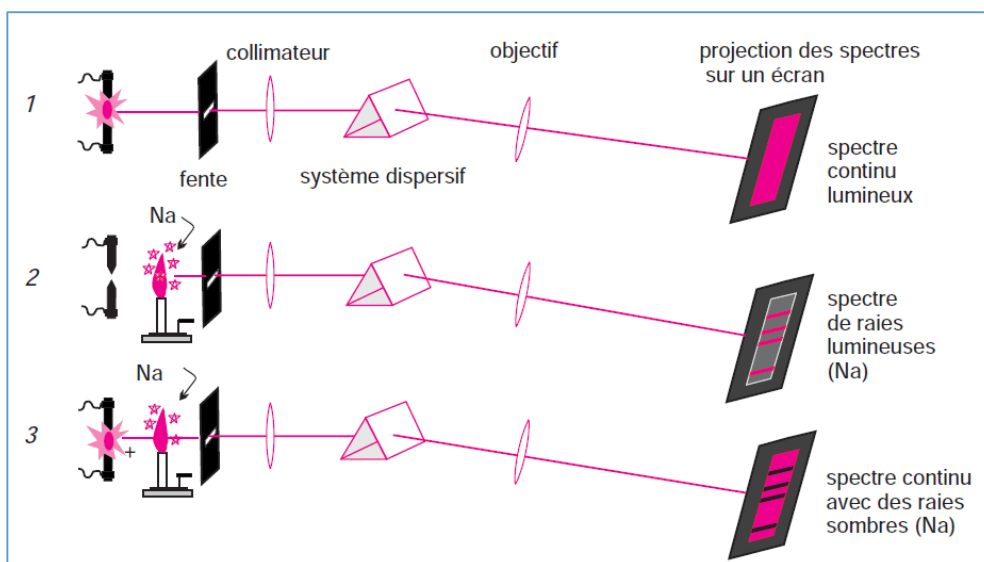


Figure 02 : Expérience de renversement des raies de Kirchhoff

Expérience 1

Source de lumière d'un arc électrique dont le rayonnement est dispersé avec un prisme

=> On obtient un spectre continu

Expérience 2

Substitution de la source précédente par un bec Bunsen dans lequel on projette un sel de sodium.

=> On obtient le spectre d'émission du sodium formé de raies claires sur un fond noir.

=> Manifestation de l'émission atomique.

Expérience 3

Association sur le même trajet optique des deux sources précédentes : arc électrique puis flamme du bec Bunsen.

=> On obtient un spectre comportant des raies sombres sur un fond noir. Ces raies sombres se situent à l'endroit des raies d'émission du sodium.

Le « renversement des raies » résulte de la présence dans la flamme d'une large proportion d'atomes de sodium restés à l'état fondamental qui absorbent aux mêmes longueurs d'ondes d'émission de ces mêmes atomes.

=> Manifestation de l'absorption atomique

3. Loi de distribution de Maxwell-Boltzman

Permet de calculer l'effet de la température sur chaque transition :

$$(N_n/N_0) = (P_n/P_0) \exp(-E_n/kT)$$

Avec :

N_n : nombre d'atomes sur l'état excité n ;

N_0 : nombre d'atomes sur l'état fondamental 0;

P_n et P_0 : poids statistiques de l'état excité et de l'état fondamental;

E_n : énergie de l'état n par rapport à l'état fondamental ou potentiel d'excitation;

k : constante de Boltzman ($1,380\ 658\ 10^{-23}\ \text{J.K}^{-1}$)

T : température absolue de Kelvins.

Soit les données du tableau suivant :

Tableau 01 : Evolution de N_n/N_0 de quelques éléments en fonction de la température

Élément	Energie d'excitation (eV)	Longueur d'onde (nm)	N_n/N_0		
			2000 K	3000 K	4000 K
Na	2,11	589	$1,0\ 10^{-5}$	$6,0\ 10^{-4}$	$4,5\ 10^{-3}$
Ca	2,93	423	$1,2\ 10^{-7}$	$3,6\ 10^{-5}$	$6,1\ 10^{-4}$
Cu	3,82	325,0	$4,8\ 10^{-10}$	$3,7\ 10^{-7}$	$3,1\ 10^{-5}$
Zn	5,80	214	$7,3\ 10^{-15}$	$5,7\ 10^{-10}$	$1,5\ 10^{-7}$

✓ En SAA, l'absorbance dépend de N_0 (Proportion de la population d'atomes à l'état fondamental):

Si: $\Delta E \uparrow$ et $T^\circ \downarrow \Rightarrow N_n/N_0 \downarrow$

=> La SAA est réalisée à des températures moins élevées.

✓ En SEA, l'absorbance dépend de N_n (Proportion de la population d'atomes excités):

Si: $\Delta E \downarrow$ et $T^\circ \uparrow \Rightarrow N_n/N_0 \uparrow$

=> La SEA est réalisée à des températures plus élevées.

NB

Les métaux alcalins sont plus facilement analysables par SEA et donnent des flammes colorées.

III. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLONS

Afin de simplifier la composition des échantillons à analyser, il est nécessaire de procéder à une minéralisation pour éliminer les composés organiques du moment où il s'agit d'analyses élémentaires.

Tableau 02 : Procédés de minéralisation – Avantages et inconvénients

Procédé	Avantages	Inconvénients
Minéralisation par voie sèche (four à moufle)	- Peu couteuse - Le poids de l'échantillon peut être augmenté	- Perte d'éléments volatils (Cl, As, Hg ...). - Contaminations. - Formation de silicates non solubles.
Minéralisation par voie humide (Acides forts)	- Moins de pertes et moins de contaminations	- Acides dangereux - Très longue
Minéralisation assistée à micro-ondes	- Rapide - Pas de pertes volatiles - Contamination minimisée	- Equipement coûteux

NB

Après minéralisation, on procède à la redissolution de l'échantillon en solution, avant analyse. Cependant certains appareils offrent la possibilité d'analyse sans traitement de l'échantillon !!!

DEUXIÈME PARTIE : SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

I. DÉFINITION

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et/ou quantitative basée sur le phénomène d'absorption du rayonnement électromagnétique UV-Visible par les vapeurs atomiques dans un domaine énergétique de l'ordre des transitions électroniques.

II. PRINCIPE

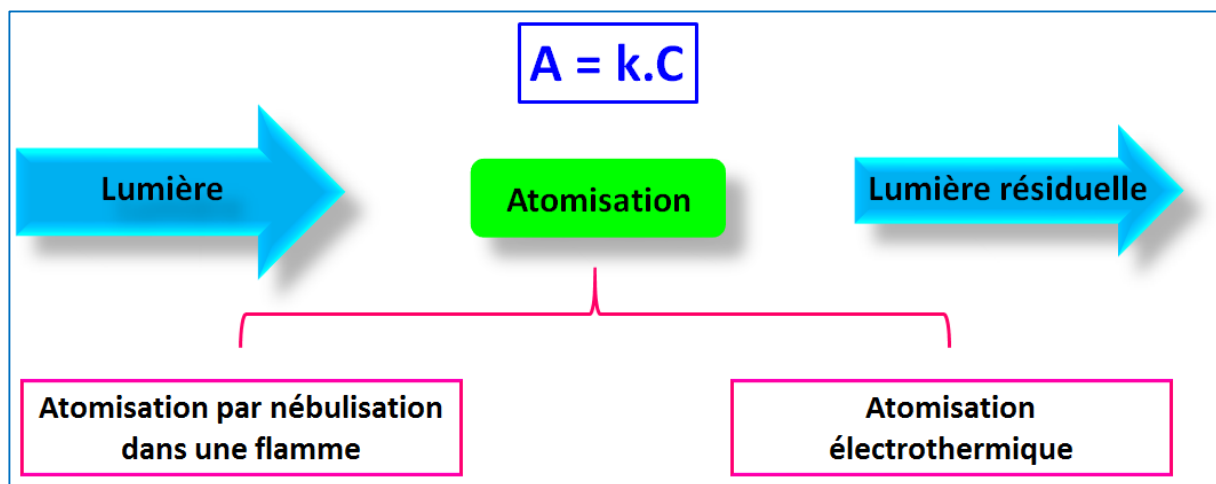


Figure 03 : Principe de la spectrométrie d'absorption atomique

- ✓ 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

III. APPAREILLAGE :

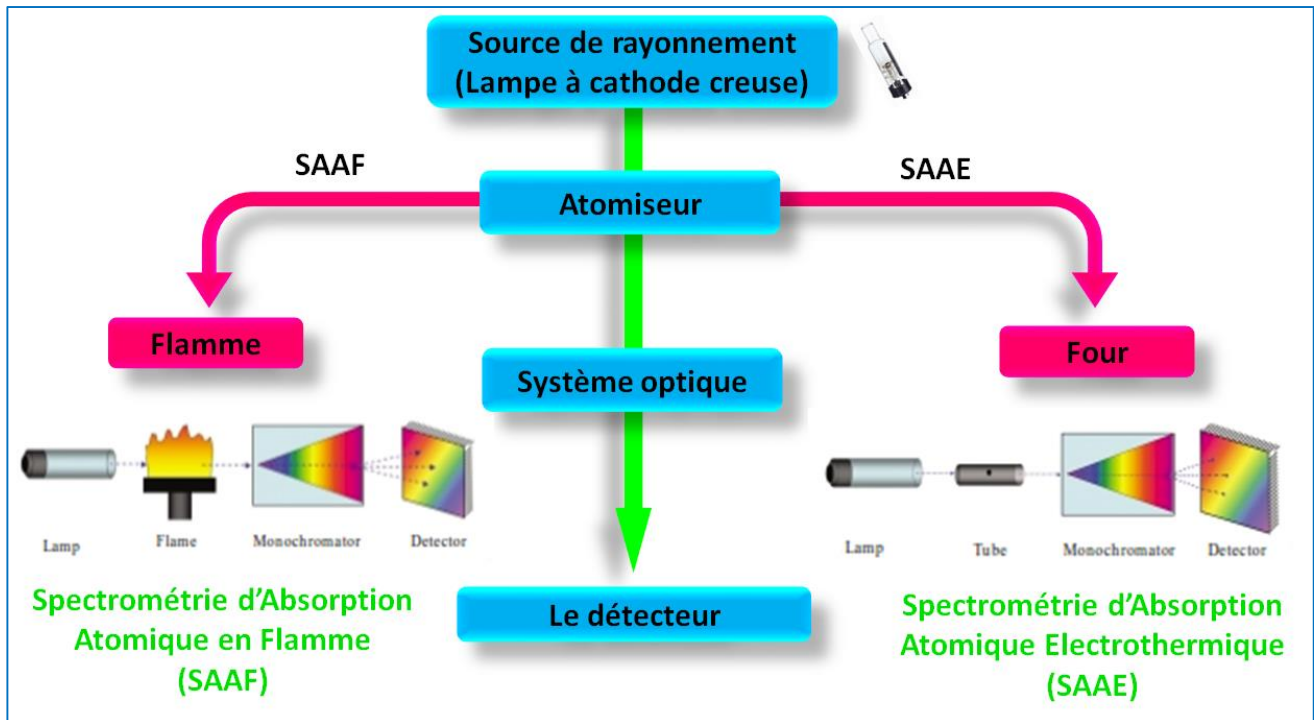


Figure 04 : L'appareillage en spectrométrie d'absorption atomique

NB

La source de rayonnement est le plus généralement une lampe à cathode creuse. Il en existe près d'une centaine, différentes, chacune est propre à un élément à doser.

IV. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE EN FLAMME :

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

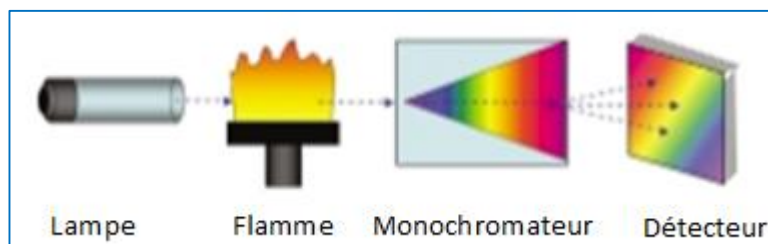


Figure 05 : L'appareillage en spectrométrie d'absorption atomique en flamme

1. L'atomiseur

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

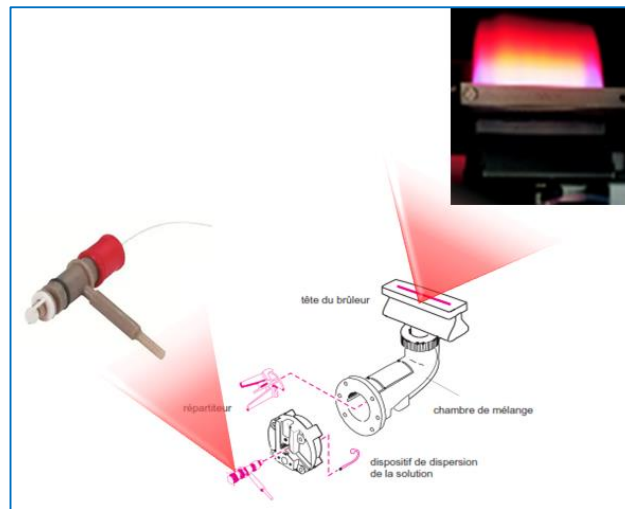


Figure 06 : Bruleur à fente laminaire

2. La flamme

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

Tableau 03 : Températures limites de quelques mélanges combustible/comburant

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

NB

Selon la nature du mélange combustible/comburant, certains éléments se prêteront mieux à l'analyse comparés à d'autres.

IA H	IIA Li 3, Be 4	IIIA B 5	IVA C	VA N	VIA O	VIIA F	VIIIA Ne										
Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18										
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr	Ra	Ac															
			Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	
			Th 90	Pa 91	U 92	Np	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103	

M
XX

Flamme air/Acétylène

M
XX

Flamme N₂O/Acétylène

Figure 07 : Eléments dosés par spectrométrie d'absorption atomique en flamme

3. Phénomènes intervenant dans la flamme

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

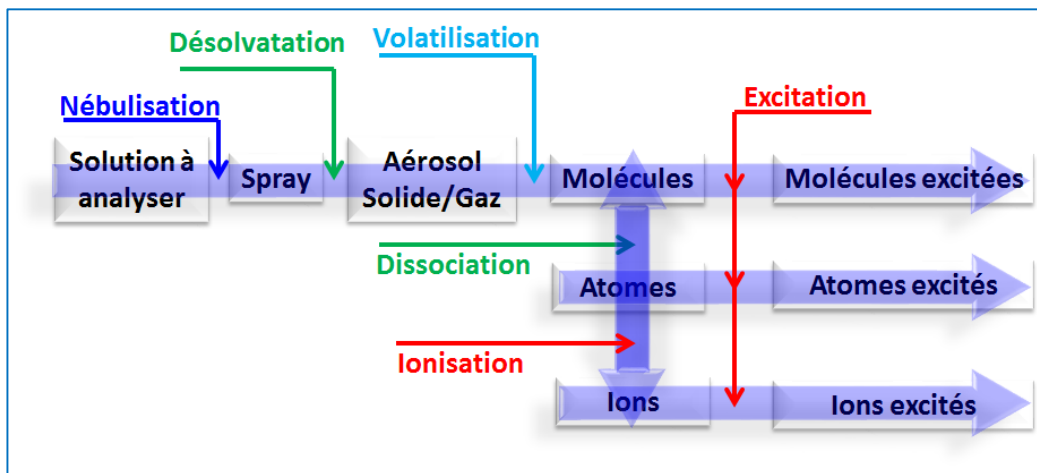


Figure 08 : Phénomènes intervenant dans la flamme

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

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

V. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ÉLECTROTHERMIQUE

L'atomiseur est un four graphite.

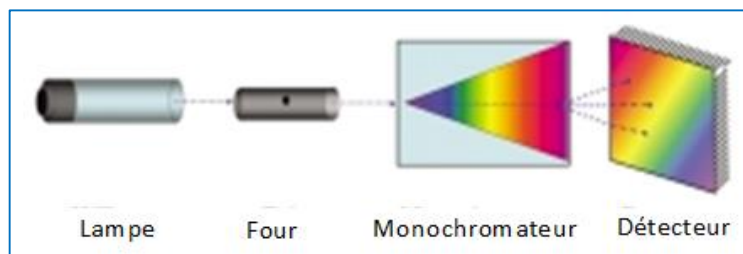


Figure 09 : L'appareillage en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

1. Le four

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



Figure 10 : Four graphite

2. Programme de température

Le chauffage du four se fait selon un programme spécifique pour l'analyte en 04 étapes.

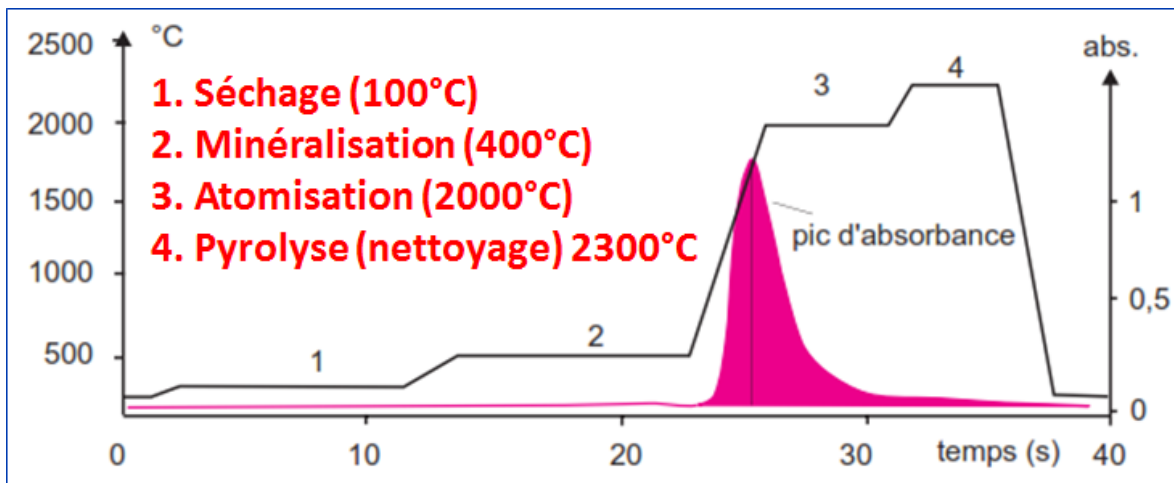


Figure 11 : Programme de température en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

NB

Comme le cycle de chauffage comprend une étape de minéralisation, les échantillons solides peuvent être analysés directement sans traitement préalable et/ou mise en solution, ce qui présente un avantage pour l'analyse des éléments volatils.

PARTIE III : SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE

1. DÉFINITION

La spectrométrie d'émission atomique est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et quantitative basée sur le phénomène d'émission du rayonnement électromagnétique UV-Visible par les vapeurs atomiques dans un domaine énergétique de l'ordre des transitions électroniques.

2. PRINCIPE

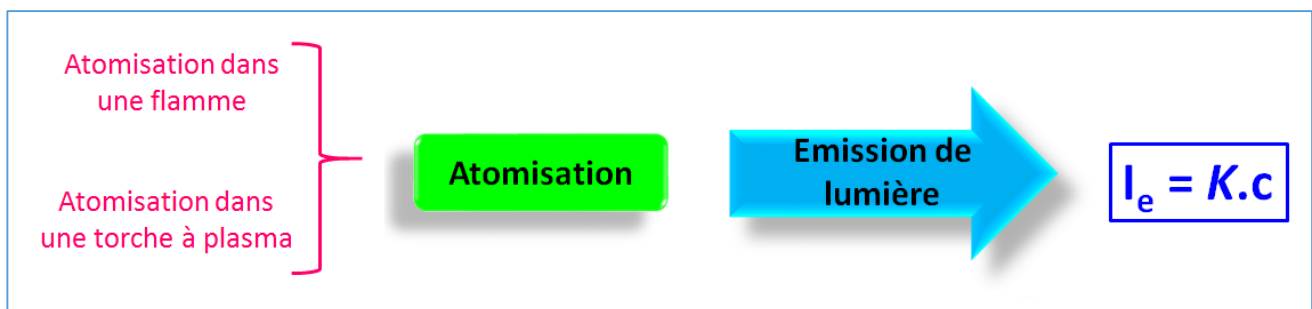


Figure 12 : Principe de la spectrométrie d'émission atomique

- ✓ 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**).

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).

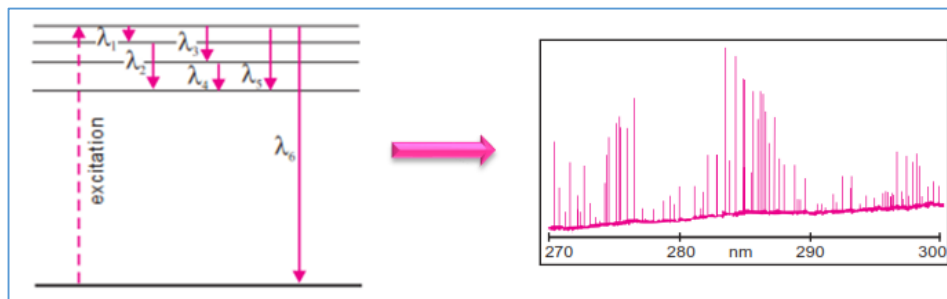


Figure 13 : Transitions énergétiques pendant l'émission atomique

III. APPAREILLAGE :

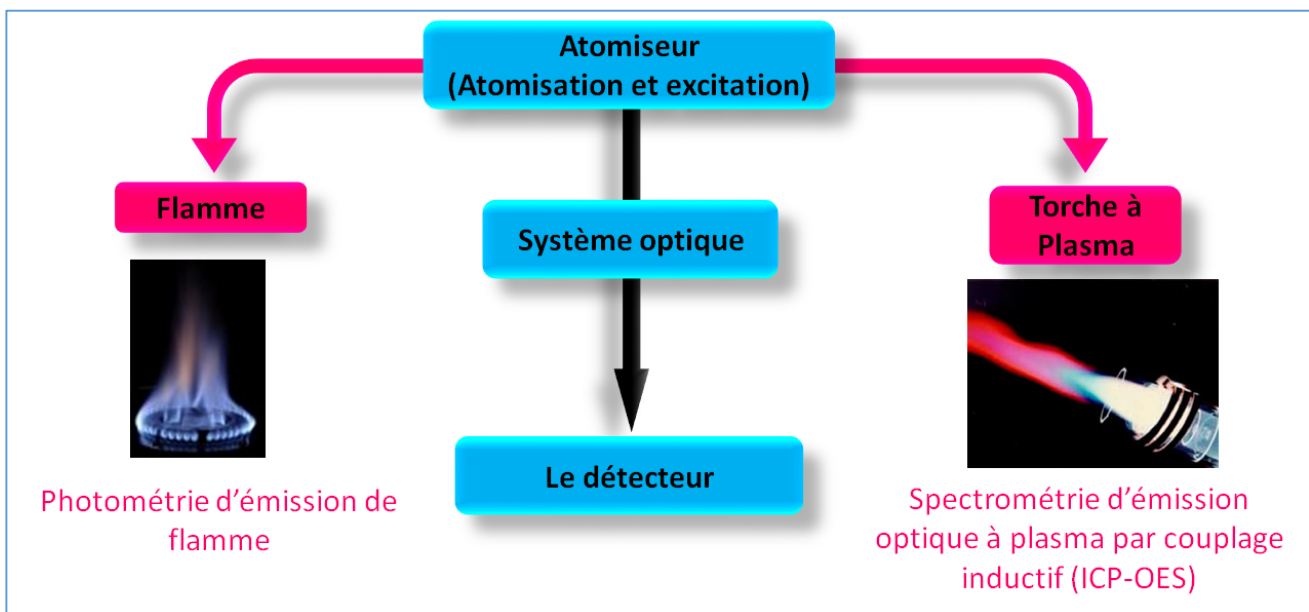


Figure 14 : L'appareillage en spectrométrie d'émission atomique

IV. PHOTOMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE :

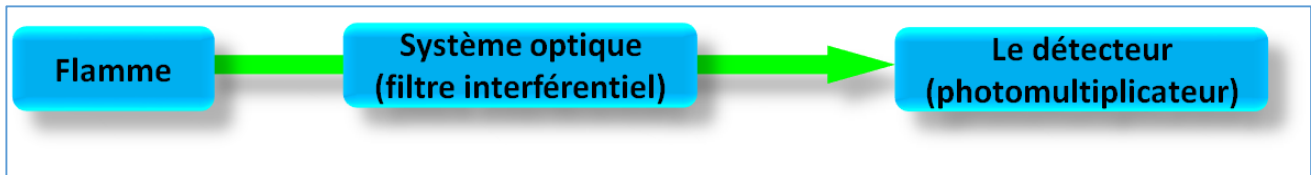


Figure 15: Appareillage d'un photomètre d'émission de flamme

- **La flamme**
Atomisation de l'échantillon et excitation des atomes réduits en vapeurs.
- **Le filtre interférentiel**
Permet de sélectionner la raie de résonance de l'élément à doser.
- **Raie de résonance :**
Il s'agit de la raie la plus intense du spectre d'émission atomique qui correspond à la transition la plus facile et la moins énergétique.
- **Photomultiplicateur :**
Permet la conversion des rayonnements émis en courant électrique qui sera amplifié et mesuré par un ampèremètre.

NB

- La photométrie de flamme est une technique très ancienne dont l'appareillage n'est pas très sophistiqué.
- Comme la température de la flamme n'est pas très élevée (environ 2000 °K), les photomètres les plus courants permettent surtout le dosage des métaux alcalins: Potassium, Sodium, Lithium ...

V. SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION OPTIQUE A PLASMA PAR COUPLAGE INDUCTIF (ICP-OES) :

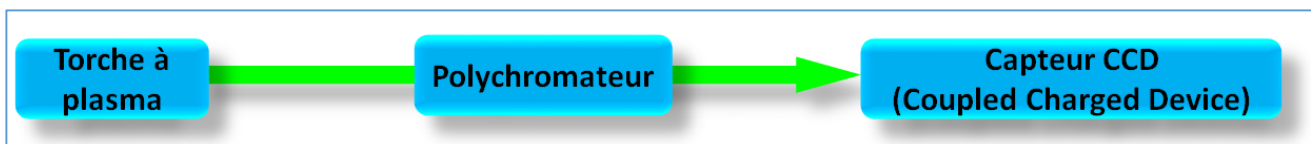


Figure 16: Appareillage d'un ICP-OES

- **La torche à plasma :**
La torche à plasma est l'atomiseur qui permet aussi l'**excitation et/ou l'ionisation** des atomes.
- **Le polychromateur :**
Permet la dispersion des raies émises.
- **Le capteur CCD :**
Permet de convertir les rayonnements émis en spectre 3D.

1. Le plasma :

Le plasma est le quatrième état de la matière.

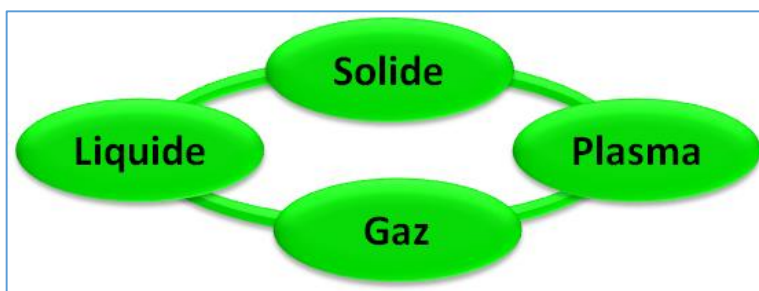


Figure 17: Les quatre états de la matière

Il s'agit d'un gaz ionisé où les électrons ont arrachés de leurs orbitales atomiques.

Le plasma est constitué d'atomes isolés à l'état d'équilibre entre leur forme neutre et forme ionisée (1 à 2 %) et d'électrons ($10^8/\text{cm}^3$) assurant la neutralité du milieu.

2. L'ICP (Induced Coupled Plasma = Plasma à Couplage Inductif)

L'ICP est un plasma d'argon confiné par un champ magnétique créé par radiofréquence :

- La température atteint 10 000 °K.
- A cette température, il y a **excitation et/ou ionisation** des atomes.
- L'ionisation permet le couplage de l'ICP à la SM (Spectrométrie de masse).

NB

Comme L'ICP produit des ions, la technique est plus communément appelée ICP-OES pour Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ou Spectrométrie d'Emission Optique à Plasma par Couplage Inductif où le mot « optique » englobe les ions.

3. La torche à plasma

- ✓ Le plasma est constitué par un jet tangentiel du gaz d'argon (plasmagène) coulant entre deux tubes de quartz.
- ✓ Un champ magnétique d'oscillation est formé par le raccordement des spires à un générateur radiofréquence (27 ou 40 MHz).
- ✓ Le plasma est créé par exposition de l'argon à une décharge électrique qui crée des ions et des électrons.
- ✓ Ces derniers sont confinés par le champ magnétique sur un parcours annulaire (forme d'un anneau).

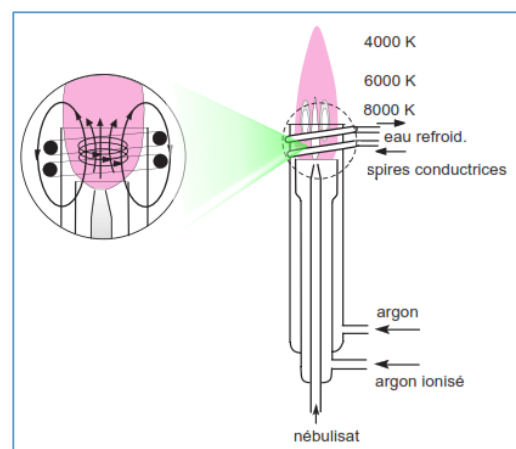


Figure 18: La torche à plasma

NB

L'ICP OES permet de couvrir l'ensemble des éléments analysés par absorption atomique (flamme/four) mais aussi de nombreux autres éléments sauf les non métaux (N, F, O, H ...)

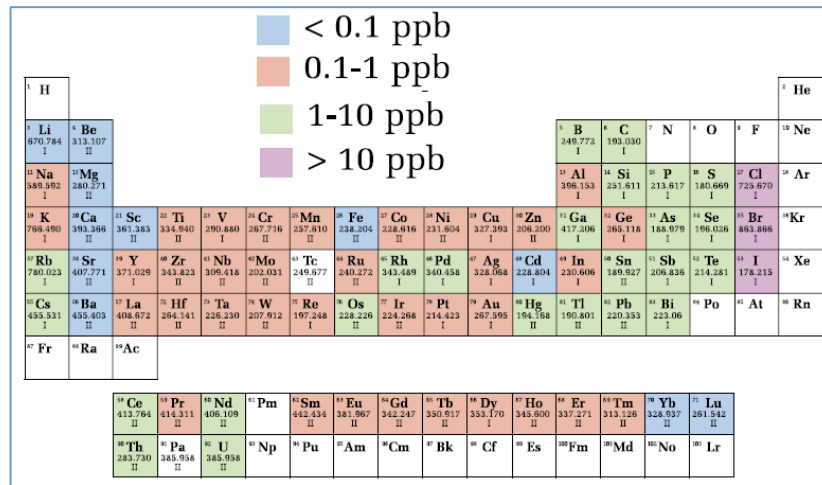


Figure 19: Eléments analysés par ICP-OES

4. Position de la torche à plasma

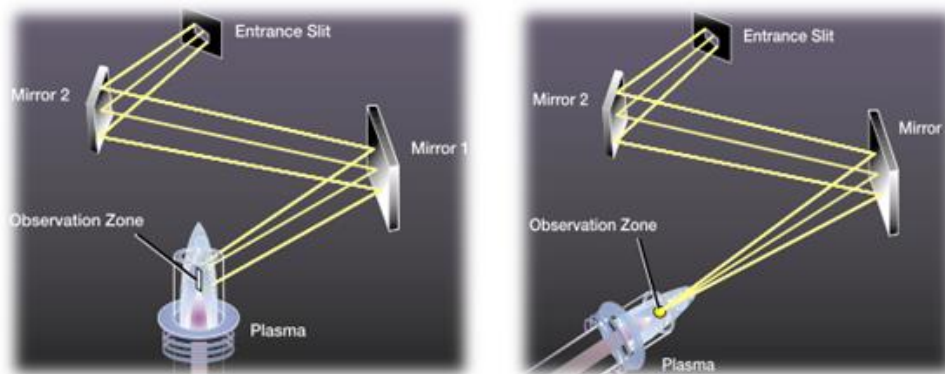


Figure 20: Positionnement de la torche à plasma ; fente radiale à gauche et fente axiale à droite

Chaque position présente des avantages et des inconvénients résumés dans un tableau ci-après :

Tableau 04: Avantages et inconvénients du positionnement de la torche à plasma en fente radiale ou axiale

	Fente radiale	Fente axiale
Echantillons	Concentrés	Dilués
La calibration pour l'analyse des métaux alcalins	Linéaire	Moins linéaire
Interférences spectrales	---	+++
Sensibilité	Faible	Élevée
Limite de détection	Élevée	Très faible

QUATRIÈME PARTIE : APPLICATIONS

I. DOMAINES D'APPLICATION : ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

- ✓ Analyse environnementales : Sols, plantes ...
- ✓ Analyse des denrées alimentaires : Métaux dans le poisson, les céréales.
- ✓ Métallurgie et pétrochimie : La céramique, le verre, les alliages, le pétrole ...
- ✓ Médecine : Métaux lourds dans les cheveux, les ongles ...
- ✓ Industrie pharmaceutique : Matière première et produit finis.

2. APPLICATIONS PHARMACEUTIQUES : ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

- ✓ Identification et dosage des substances actives ou des principes actifs lors du contrôle des matières premières ou des produits finis pharmaceutiques à base de minéraux (fortifiants, tonifiants, anti-stress ...).
- ✓ Contrôle des impuretés élémentaires et des métaux lourds qui ont pour origines :
 - Les catalyseurs et les réactifs métalliques utilisés dans la voie de synthèse des substances actives et excipients.
 - Les lignes de production et de transfert
 - Le conditionnement du vrac
 - L'environnement
 - Les solvants utilisés pour le nettoyage

CONCLUSION

Tableau 05: 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.	++ ++		++++