

Spectrométries d'absorption et d'émission atomiques

1. Introduction

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1^{ère} fois par Walsh (1955). AAS 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) à des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

La spectrométrie d'absorption atomique (*Atomic absorption spectroscopy* en anglais ou **SAA**) et la spectrométrie d'émission atomique (SEA) (*Atomic emission spectroscopy* en anglais ou **AES**) sont deux techniques d'analyse qualitative et quantitative très précise et particulièrement sensible utilisée pour la détermination de la concentration des minéraux en solution qui peuvent être utilisées pour mesurer les concentrations d'environ 70 éléments.

Dans le tableau périodique ci-dessous les éléments en rouge sont ceux qui ne peuvent pas être dosés par absorption atomique

Tableau périodique des éléments chimiques. Les éléments non dosés par absorption atomique sont indiqués en rouge dans l'image originale.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

2. Phénomènes d'absorption et d'émission atomiques

2.1. 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 d'absorption.

2.2. 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 d'émission.

3. La différence entre absorption et émission atomique

Une lumière émise par une source polychromatique telle qu'une lampe donnera un spectre continu après avoir été dispersée par un prisme.

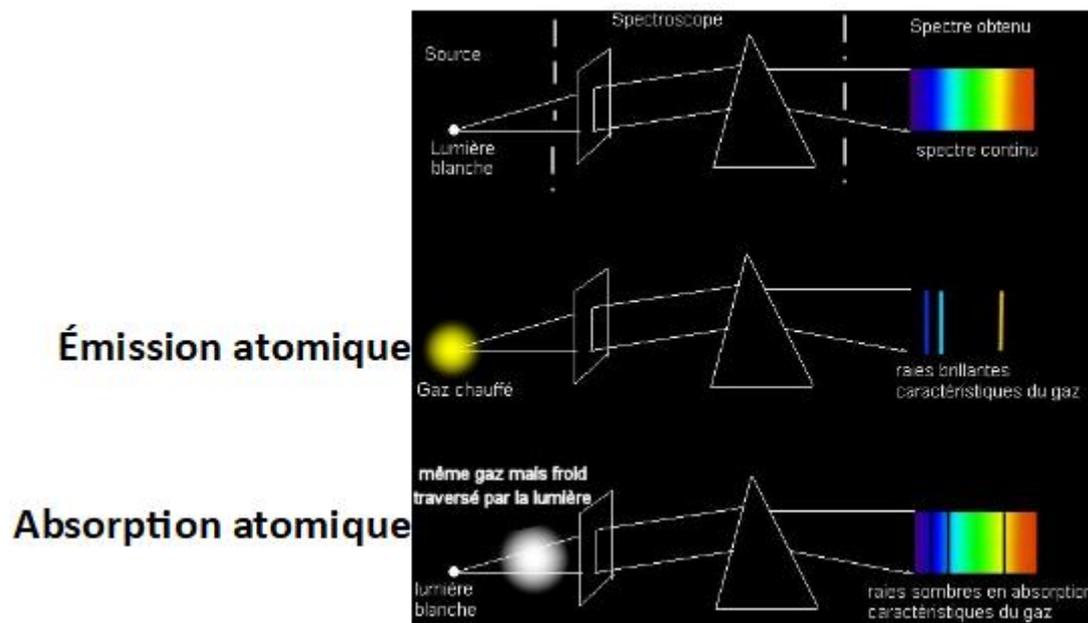


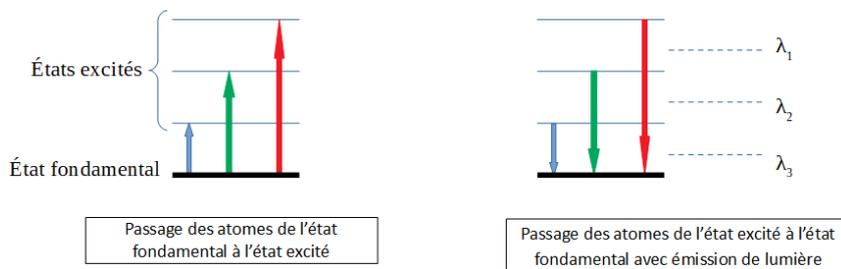
Figure1. Expérience du renversement des raies de Kirchhoff

A. Émission atomique

Lorsque la lampe est remplacée par un bec Bunsen dans lequel on projette du NaCl_2 , on obtient un spectre de raies qui correspond aux quelques atomes de sodium passés dans un état excité et qui émettent de la lumière en revenant à l'état fondamental.

B. Absorption atomique

Cette fois ci, le bec bunsen est placé sur le trajet de la lumière polychromatique. On a alors un spectre où l'on distingue des raies sombres : les atomes restés à l'état fondamental dans la flamme absorbent la lumière à des longueurs d'ondes données.



4. Principe de fonctionnement

La flamme casse les molécules afin de libérer et de vaporiser les atomes. Elle fait passer une partie des atomes à l'état excité.

- Loi de répartition de Maxwell-Boltzmann quantifie l'effet de la température sur les transitions électroniques :

$$\frac{N_E}{N_0} = g^* e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

T ► Température absolue (en Kelvin)
 g ► Entier dépendant des nombres quantiques de chaque élément
 ΔE ► Écart d'énergie entre état fondamental et excité (en Joules)
 k ► Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K).

Elle donne le rapport du nombre d'atomes excités sur le nombre d'atomes à l'état fondamental. À noter que la majorité des atomes reste à l'état fondamental, ce rapport est par conséquent petit.

A. Fondements des méthodes de mesure par absorption atomique

Les atomes de la solution sont atomisés thermiquement par une flamme ou dans un four. La majeure partie de ces atomes se trouvent à l'état fondamental. Leur nombre peut être calculé par la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann.

$$(N_1/N_0 = g \cdot e^{-\Delta E/kT}).$$

À l'état fondamental, ils peuvent absorber l'énergie d'un faisceau lumineux. Ces absorptions se font à des longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément selon la relation

$$\Delta E = h\nu$$

Avec ΔE l'écart énergétique entre le niveau fondamental et le niveau excité.

B. Atomisation :

Le produit est le plus souvent placé dans un petit tube en graphite traversé par un courant électrique l'amenant à très haute température permettant d'atomiser l'élément. Un étalonnage du spectromètre d'absorption atomique est préalablement nécessaire.

C. Mesures (Loi de Beer -Lambert)

On peut donc relier la concentration et l'absorption de lumière par les atomes restés à l'état fondamental.

La relation de proportionnalité suit la loi de Beer-Lambert qui exprime la diminution de l'intensité lumineuse en fonction du nombre d'atomes susceptibles d'absorber la radiation

$$A = \epsilon cl = \log(I_0/I_t) = \log(1/T) = -\log T$$

$$A = \log(I_0/I_t) = kC$$

Avec :

A : l'absorbance

T : la transmittance

I₀ : l'intensité du faisceau incident

I_t : l'intensité transmise

C : la concentration

k : la fraction de proportionnalité

l : longueur de flamme

ε : coefficient d'absorption molaire qui dépend de la longueur d'onde et de l'atome absorbant

L'absorption atomique permet de doser un plus grand nombre d'élément que la photométrie de flamme.

Aspects théoriques de l'absorption et de l'émission atomiques

1. Loi de Beer-Lambert

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

$$A = K.c$$

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 :

$$I_e = K.c$$

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. Préparation de l'échantillons

Pour déterminer la composition des échantillons à analyser, il est nécessaire de procéder à une minéralisation pour éliminer les composés organiques.

Tableau 1. Procédés de minéralisation – Avantages et inconvénients

Procédé	Avantages	Inconvénients
Minéralisation par voie sèche (four à moufle)	- Peu coûteuse - 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

I. La spectrométrie d'absorption atomique

1. Principe de l'absorption atomique

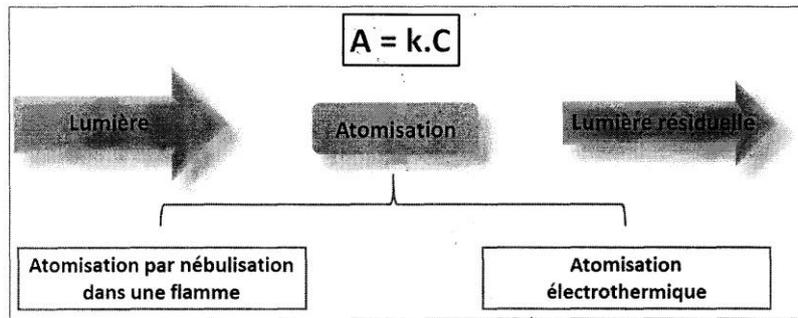


Figure 2. Principe de la spectrométrie d'absorption atomique

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

2. Appareillage

Un spectrophotomètre d'absorption atomique comprend généralement une source lumineuse, un atomiseur (générateur d'atomes), un monochromateur, un détecteur et un afficheur ou enregistreur de données.



Figure 3. Schéma de spectromètre d'absorption atomique

2.1. Les sources lumineuses

- Elle doit émettre la raie de résonance de l'élément à doser qui sera absorbée si l'élément se trouve à l'état atomique sur trajet-optique
- La raie de résonance correspond à la transition permise la plus probable (E_1-E_0) elle est caractéristique de l'élément absorbant
- Sources constituées de l'élément lui-même
- Lampe à cathode creuse (une Lampe par élément à doser)

A. Lampe à cathode creuse

Lampe à cathode creuse elle est munie d'un tube contenant un gaz de remplissage (gaz rare : argon ou néon), une anode, généralement constituée d'un fil de tungstène et une cathode creuse contenant l'élément dont on veut utiliser le spectre d'émission.

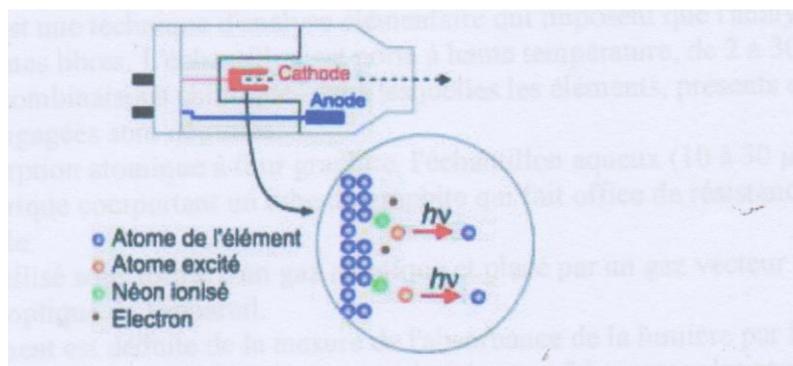


Figure 4. Lampe a cathode creuse

La différence de potentiel entre anode et cathode étant de quelques centaines de volts, un Phénomène d'ionisation se produit à l'intérieur. Les ions, accélérés par les champs électriques viennent frapper la cathode, ils ont alors acquis. Une énergie cinétique suffisante pour arracher des atomes métalliques à la cathode et les exciter, ces atomes excités émettent alors un spectre caractéristique de la cathode et du gaz de remplissage.

B. Lampe à décharge sans électrodes

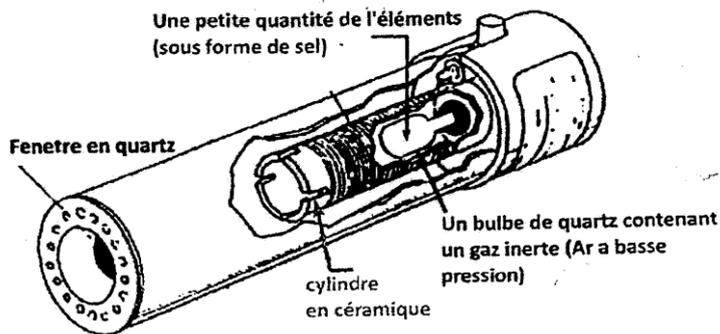
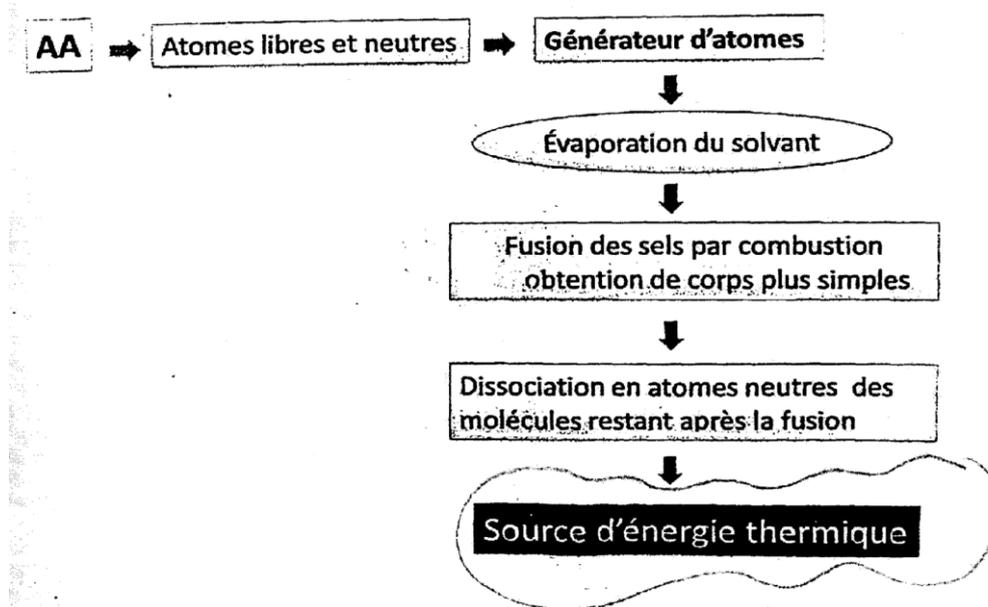


Figure 5. Lampe à décharge sans électrodes

Lorsque le courant passe dans la bobine, un champ magnétique se crée, ionise le gaz inerte et excite les atomes qui émettent leur spectre caractéristique

2.2. Un générateur d'atome

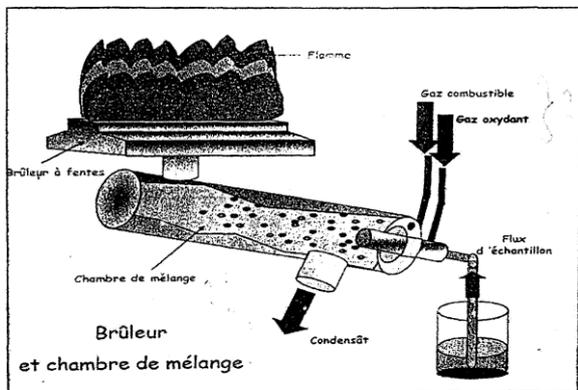
Un générateur d'atome (flamme) qui nébulise l'échantillon, transformant ainsi l'élément en atome capable d'absorber le photon, l'énergie ou la lumière envoyée par la lampe à cathode creuse le plus souvent utilisée.



Il est nécessaire que les gaz ou les vapeurs qui vont absorber le faisceau lumineux soient à l'état atomique, les dispositifs d'atomisation les plus utilisés sont la flamme et le four en

Graphite. La solution de l'échantillon est aspirée par un nébuliseur et vaporisée sous forme d'aérosol dans une chambre de pré mélange ou elle est mélangée aux gaz combustible et oxydant. Ce mélange est transporté dans la tête du brûleur où se produisent la combustion et l'atomisation de l'échantillon.

A- La flamme



B- Four graphite

Le tube graphique est placé au sein du four électrique, un passeur automatique permet de déposer quelques μL de solution (schéma ci-dessous)

Le tube est ensuite chauffé selon un programme spécifique de l'élément à analyser, généralement en quatre étapes

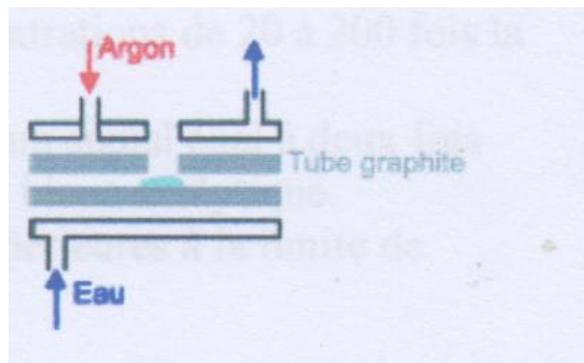


Figure : Four graphite

2.3. Le monochromateur

Système séparateur de rayonnement qui va isoler le rayonnement intéressant pour l'analyse

2.4. Détection du rayonnement et traitement du signal

Son rôle est de convertir le signal en absorbance

Il y a trois types de détecteurs :

- Détecteurs thermiques
- Détecteurs pyroélectriques
- Photomultiplicateur

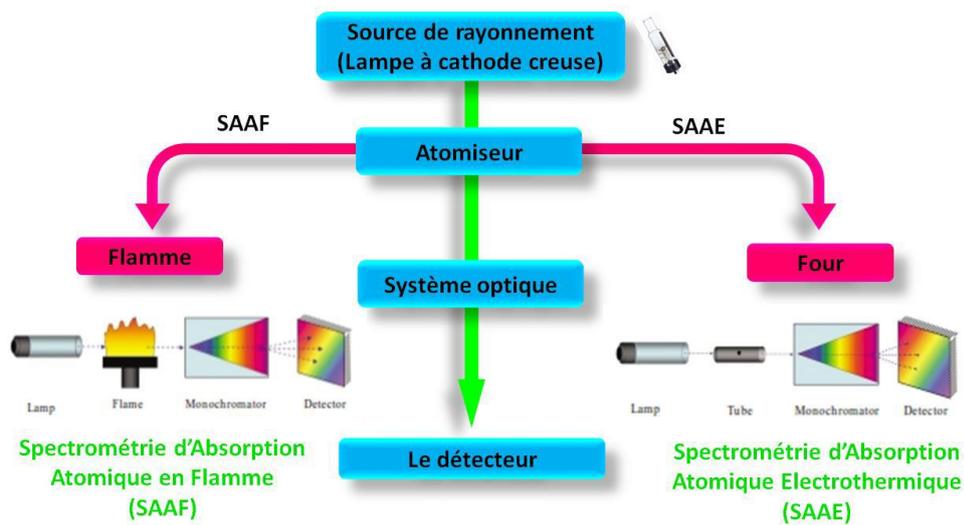


Figure 6. L'appareillage en spectrométrie d'absorption atomique

I.1. Spectrométrie d'absorption atomique en flamme

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

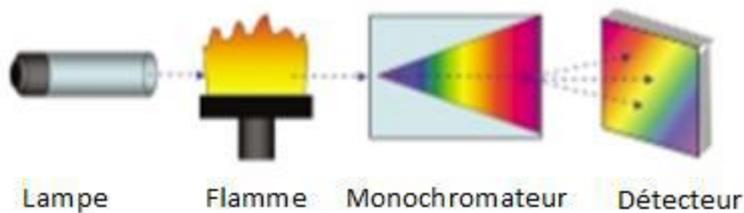


Figure 7. L'appareillage en spectrométrie d'absorption atomique en flamme

1. L'atomiseur

- ✓ L'atomiseur est un brûleur 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.

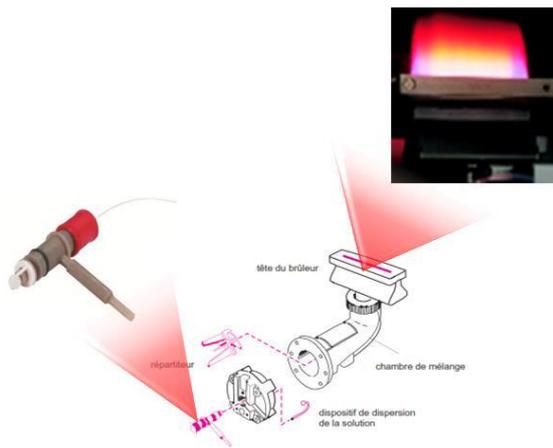


Figure 8. Bruleur à fente laminaire

2. La flamme

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

Tableau 2. 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

3. Phénomènes intervenant dans la flamme

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

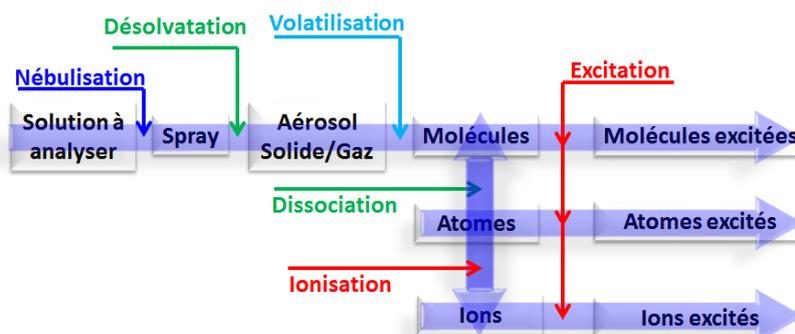


Figure 9. Phénomènes intervenant dans la flamme

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.

I.2. Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

L'atomiseur est un four graphite.

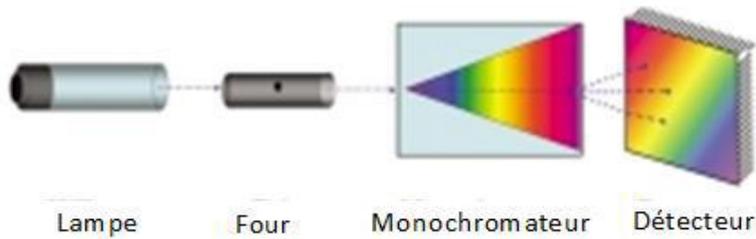


Figure 10. L'appareillage en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

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).

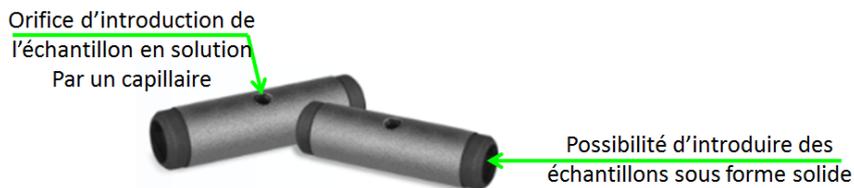


Figure11. Four graphite

2. Programme de température

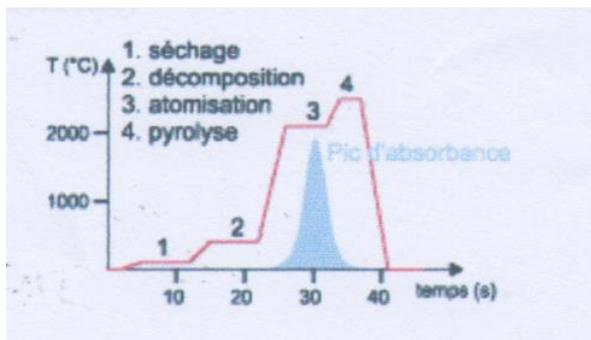


Figure 12. Programme de température en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

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

3. Les Interférences

Les interférences perturbant l'analyse sont de quatre types :

Chimique, physique, d'ionisation, spectrale.

3.1. Interférences chimiques

Les interférences chimiques sont dues au fait que certains sels métalliques sont difficiles à atomiser, ou qu'ils forment des oxydes dans la flamme.

Le calcium dans CaCl_2 est plus facile à doser que du le calcium sous forme de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:
Pour faire les corrections des interférences chimiques, 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.

3.2. Interférences physiques

Elles sont généralement liées aux propriétés physiques des solutions, si la solution dans laquelle on veut doser un métal contient un ou plusieurs autres ions en concentration importante, qui vont physiquement provoquer des perturbations, car ils dispersent la lumière dans la flamme.

Pour faire les corrections des interférences physiques

On fait une mesure à la longueur d'onde de la raie de résonance

⇒ On a l'absorption atomique, et la diffusion de la lumière par les particules.

On se place à une longueur d'onde complètement différente de la raie de résonance :

⇒ Le métal n'absorbe plus. Mais il ya toujours la diffusion de la lumière par les particules

On fait la différence des 2 mesures : d'où l'absorption du métal que l'on veut doser.

3.3. Interférences d'ionisation

Les interférences d'ionisation se rencontrent lorsque l'analyte est un élément facilement ionisable, car tout atome qui s'ionise ne peut plus être dosé. La présence d'un autre élément plus facilement ionisable modifie l'équilibre d'ionisation de l'analyte. Il peut être ajouté s afin de diminuer l'ionisation de l'analyte (effet tampon) et donc accroître l'absorbance.

3.4. Interférences spectrales

Ces phénomènes ont leur lieu dans la source d'atomisation et affectent la mesure spectrale d'absorbance de l'analyte : par superposition de raies : raie de l'élément à doser et raie appartenant à un autre élément - Elles se traduisent souvent par une translation de la droite

d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple (interférences additives).

On peut faire des corrections des interférences spectrales : lors des réglages préliminaires de l'appareil (en l'absence d'échantillon), il faut ajuster $\log I_0/I = 0$ si on veut obtenir une mesure correcte.

4. Grandeurs caractéristiques

4.1. La sensibilité

La sensibilité ou concentration caractéristique est la concentration exprimée en mg/L qui conduit à une absorption de 1% c'est -à-dire une absorbance égale à 0.0044

$$\text{Sensibilité (mg/L)} = \frac{\text{Concentration étalon (mg/L)} \times 0,0044}{\text{absorbance mesurée}}$$

4.2. La limite de détection

La limite de détection est définie par l'UPAC (international union of pure and applied Chemistry) comme la concentration qui donne une absorbance trois fois supérieur au bruit e ligne de base (sans analyte)

5. DOSAGE PAR ABSORPTION ATOMIQUE

La courbe d'étalonnage est déterminée de deux manières différentes :

- **Etalonnage direct** : Matrice simple (un seul élément à doser)
- **Méthode des ajouts dosés** : Matrice complexe ou inconnue
-

1. APPLICATIONS

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. L'absorption atomique présente une haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire et facilité de préparation des solutions étalons.

Analyse environnementale : Sols, plantes

L'analyse des aliments et boissons

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.

Matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...).

Le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os

L'analyse des eaux

L'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques

L'analyse des produits industriels

- 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

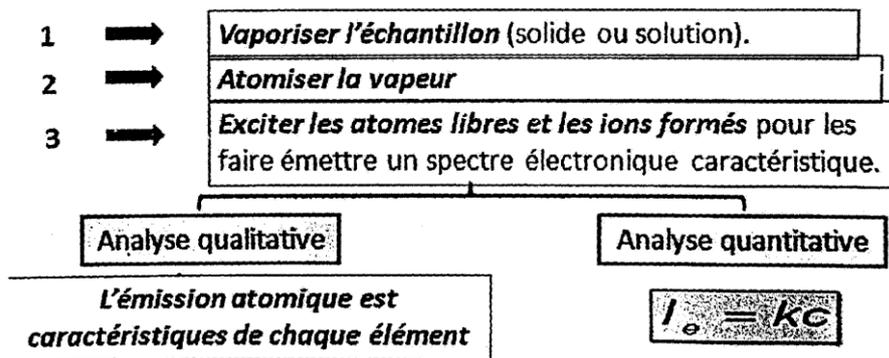
- Les solvants utilisés pour le nettoyage

II. LA SPECTROSCOPIE ATOMIQUE D'EMISSION (SEA) :

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.

Les atomes de solution à analyser sont aspirés dans la région de stimulation (atomiseur) où ils sont dissous, vaporisés et atomisés par une flamme, ou un plasma

- Ces sources d'atomisation à haute température fournissent suffisamment d'énergie pour propulser les atomes à hauts niveaux d'énergie (excitation), puis désexcitation → émission de lumière caractéristique



Spectrophotométrie d'émission atomique on fournit de l'énergie sous forme thermique (flamme, plasma). On obtient d'abord des atomes à l'état de vapeur qui vont être ensuite excités. On mesure l'intensité du rayonnement émis lorsque ces atomes repassent à l'état fondamental.

L'intensité est proportionnelle à la concentration $I_e = k \cdot c$

I_e est l'intensité lumineuse émise, k est un coefficient propre à chaque élément). Cette formule n'est valable ici encore que pour les faibles concentrations et en l'absence d'auto-absorption ou d'ionisation. La mesure de la concentration se fait, tout comme en absorption, à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

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 (inductively Coupled Plasma). (Méthode qualitative et quantitative).
- En utilisant un arc ou une étincelle électrique : spectrométrie d'émission d'arc ou d'étincelle électrique. (Méthode quantitative seulement).

1. Principe de la spectrométrie d'émission atomiques

Une partie des ions soumis à la chaleur de la flamme passent dans un état excité. Le retour à l'état fondamental des électrons de la couche externe s'effectue avec émission caractéristique de l'ion en présence.

Dans la solution, le cation est sous une forme hydratée avec un contre-ion. Dans la flamme, le sel est d'abord déshydraté avant d'être liquéfié puis vaporisé. Le cation et l'anion sont ensuite dissociés par la chaleur de la flamme.

La photométrie de flamme (SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUES) 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.

$$N_1/N_0 = g_1 \cdot e^{-\Delta E/kT}$$

Avec :

g_1 le rapport statistiques des état 1 et 0

k constante des Boltzmann = 1.38×10^{-23} J/K

ΔE : écart énergétique en Joule

T : la température en K

Les ions généralement dosés par photométrie de flamme sont le Na, K, Li, Ba et Ca.

2. Appareillage :

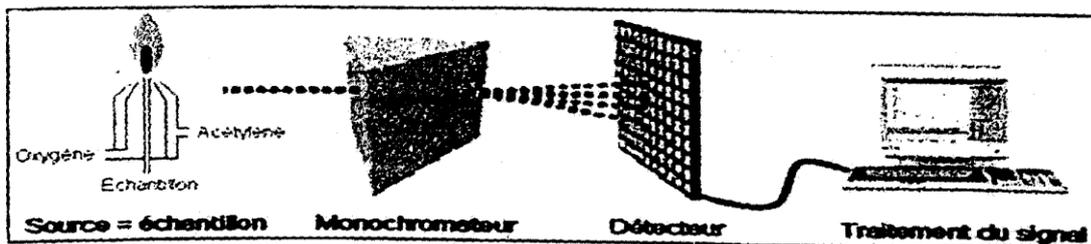
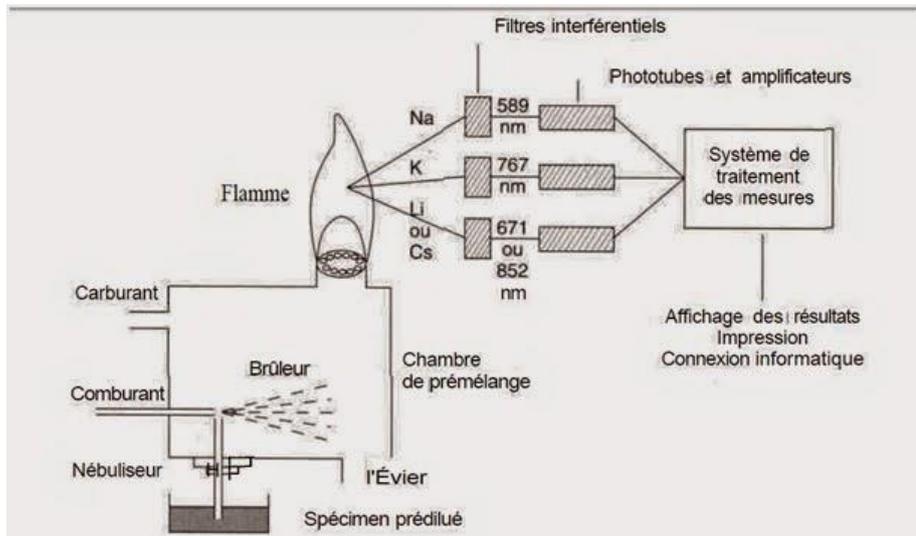


Figure 13. Schéma d'un spectrophotomètre à émission atomique de flamme

- Moyen d'excitation : purement thermique : une flamme 2000 à 3000°C
- La solution contenant la substance à analyser est injectée directement dans la partie centrale de flamme sous forme d'aérosol → vaporisation de l'échantillon

Système de mesure :

Sélection du rayonnement : monochromateur ou filtres interférentiels

Détection du signal : photodiodes pour mesurer le rayonnement ou photomultiplicateur

3. Applications

Aux alcalins et aux alcalino-terreux. (Na, Li, K ou Ca) dans les fluides et tissus biologiques.

Biologie

Dosage du Na et K. Aujourd'hui, ces méthodes commencent à être remplacées par potentiométrie directe à électrodes sélectives.

Pharmacie

Dosage du lithium (Li) sérique ou globulaire par photométrie de flamme. Cette méthode permet de surveiller les patients en cours de traitement par les sels de lithium.

Avantages	Limites
<ul style="list-style-type: none">- 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	<ul style="list-style-type: none">- Méthode limitée par l'énergie d'excitation- Seuls les alcalins et certains alcalino-terreux sont facilement excitables- Manipulation des gaz

III- SEA couplage avec torche à plasma

Plasma : milieu gazeux (courant d'Ar) porté à température très élevée et en équilibre thermodynamique. Peut atteindre les 8000 K qui rendent émissifs tous les atomes.

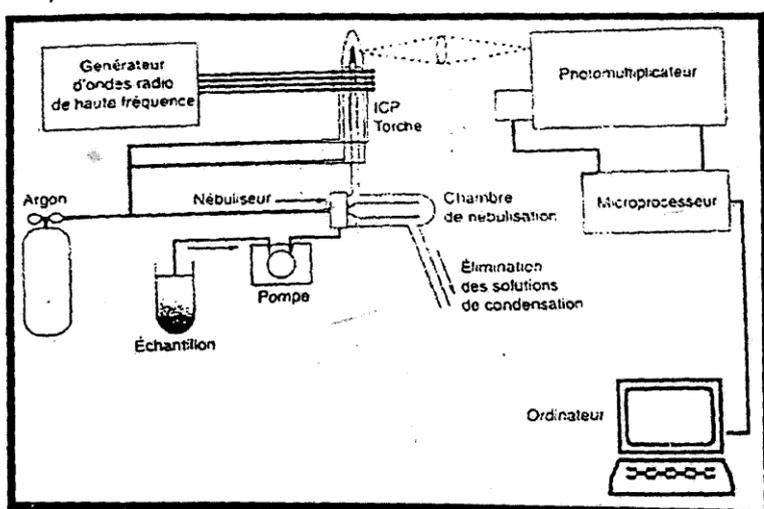


Figure 14. Principaux éléments d'un spectromètre d'émission de type ICP-SEA

Applications :

- Analyse d'échantillons cliniques ou pharmaceutiques pour déterminer la quantité de Na, K, Mg, Ca, Al et chlore.
- Détection d'éléments traces dans des métaux tels que l'or, le cobalt, le nickel ou le palladium.
- Détermination de la présence de plomb, chrome, cadmium et mercure dans les polymères
- Détection de métaux lourds, et leur concentration dans des échantillons d'eau.

Avantages et limites

Avantages	Limites
-Une technique multiélément (Intérêt Lors de l'analyse d'un petit échantillon)	-Interférence spectrales -Cout relativement élevé
-Rapidité	
-Limite de détection (LDD) Très bonne pour la plupart des éléments	
-Technique très énergétiques - La détermination des non-métaux comme le chlore, le brome, l'iode et le soufre.	