

Spectroscopies d'absorption et d'émission atomiques

PLAN DU COURS

Introduction.

I- Effet de la température (Expérience de Kirchhoff).

II- Principe.

II-1- Mode absorption atomique.

II-2- Mode émission de flamme.

III- Appareillage en absorption atomique.

III-1- Les sources de lumière.

III-2- Modulation du faisceau lumineux.

III-3- Dispositif thermique.

III-4- Le monochromateur.

III-5- Le détecteur.

IV- Bruit de fond et interférences.

IV-1- Bruit de fond avec les fours graphite.

IV-2- Les interférences.

V- Grandeurs caractéristiques.

V-1- La sensibilité.

V-2- La limite de détection.

VI- Dosage en absorption atomique et émission de flamme.

Spectroscopies d'absorption et d'émission atomique

Introduction :

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et l'émission de flamme (EF), encore appelée photométrie de flamme, permettent de doser dans pratiquement toute sorte d'échantillon, un ou plusieurs éléments pré-définis (métaux ou non-métaux) choisis dans une liste.

Les appareils correspondants permettent, pour la plupart d'entre eux, d'exécuter des dosages en suivant l'une ou l'autre de ces méthodes, bien que le principe des mesures soit différent la sensibilité permet d'atteindre pour certains éléments des concentrations inférieures au mg/L (ppb).

I- Effet de la température (expérience de Kirchhoff) :

Cette expérience traduit l'existence d'états d'énergie potentielle parfaitement définis pour tout atome et qui dépendent de sa configuration électronique. Lorsqu'un atome à l'état libre est porté à température élevée ou irradié avec une source lumineuse du domaine du proche *UV/Visible*, on favorise le passage d'un de ses électrons externes, de l'état fondamental où il se trouve normalement, à un état excité. Ce transfert correspond à une absorption d'énergie.

Inversement, lorsque l'atome revient spontanément à son état fondamental, il peut ré-émettre cet excédent d'énergie sous forme d'un ou de plusieurs photons.

Dans la figure suivante, la flamme provoque les transitions les plus probables de l'atome de sodium :

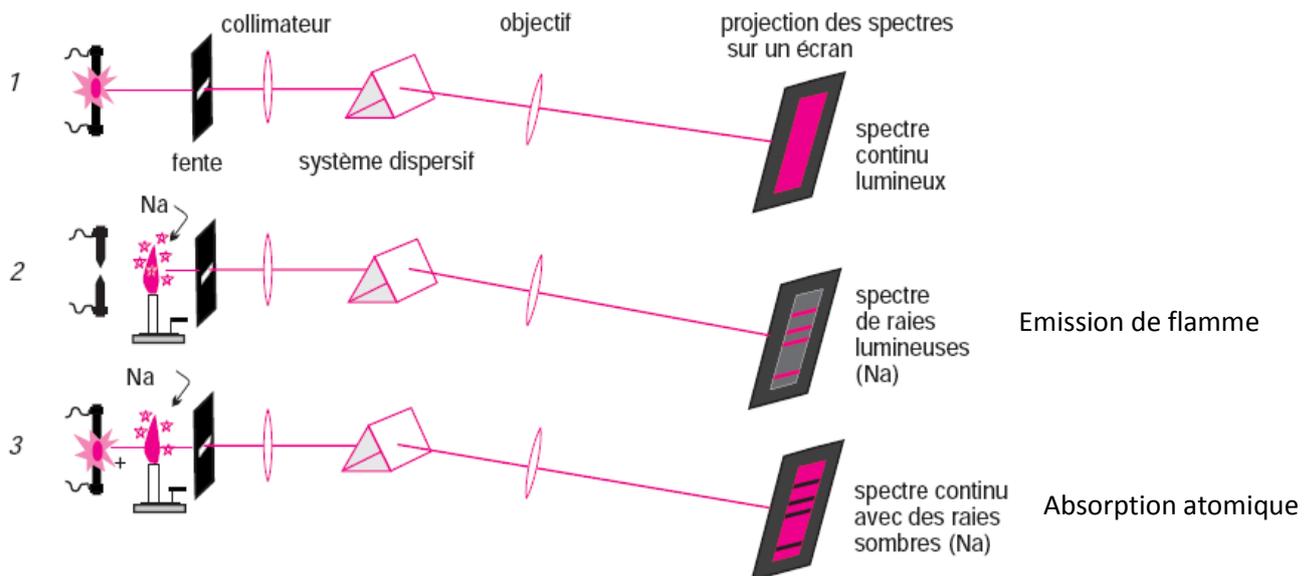


Figure 1 : Expérience du « renversement des raies » de Kirchhoff

Spectroscopies d'absorption et d'émission atomique

Remarque : Compte tenu des énergies mises en jeu (quelques eV), les transitions électroniques impliquent uniquement les niveaux périphériques des atomes.

Elles correspondent au passage d'un électron de la sous-couche non remplie à une sous-couche inoccupée d'énergie supérieure (absorption) ou au retour d'un électron sur la sous-couche de valence (émission). Les niveaux de cœur ne sont absolument pas concernés.

II- Principe :

Dans les deux méthodes, les mesures sont effectuées sur des éléments à l'état d'atomes libres. Pour ce faire, l'échantillon est porté à une température de plusieurs milliers de degrés dans une flamme ou dans un four en graphite ; on obtient ainsi un gaz d'atomes libres.

Sous l'effet de la température ($E = k_B T$), une partie des atomes se trouvent à l'état excité.

La loi de Boltzmann permet de calculer, pour chaque transition, le rapport N_1/N_0 des atomes passés à l'état excité à ceux qui sont demeurés à l'état fondamental :

$$\frac{N_e}{N_0} = g \cdot \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right]$$

Où : T = température absolue ;

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

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

ΔE = différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental.

En remplaçant la constante de Boltzmann par sa valeur, on obtient :

$$\frac{N_e}{N_0} = g \cdot \exp \left[-11\,600 \frac{\Delta E}{T} \right]$$

- En *absorption atomique*, la concentration est déduite de la mesure de l'absorption de la lumière par les atomes de l'élément restés à l'état fondamental lorsqu'ils sont éclairés par une source lumineuse convenable.

- En *émission de flamme*, au contraire, on mesure l'intensité des radiations émises par la fraction des atomes passée à l'état excité par simple effet thermique.

En absorption atomique comme en émission de flamme, la mesure d'intensité lumineuse est faite à une longueur d'onde spécifique de l'élément analysé.

Avec les détecteurs actuels comportant un photomultiplicateur, il suffit, pour faire une mesure fiable, que le rapport N_e/N_0 soit supérieur à 10^{-7} .

Spectroscopies d'absorption et d'émission atomique

L'expérience montre que l'émission de flamme est préférable pour 5 à 6 éléments. C'est ainsi que les métaux alcalins, éléments donnant des flammes colorées, sont facilement dosés en émission.

II-1- Mode absorption atomique :

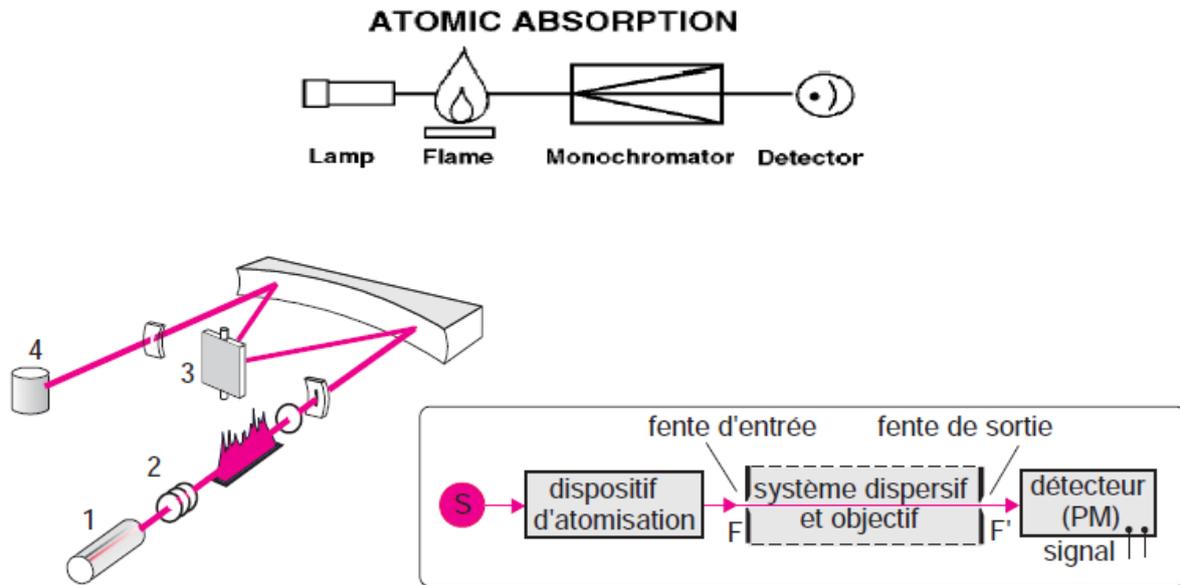


Figure 2 : Principe de la spectrométrie d'absorption

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 fenêtre d'entrée du détecteur (4).

Le détecteur, le plus souvent un tube photomultiplicateur, mesure l'intensité transmise. Le principe de l'analyse quantitative est exactement le même que pour la spectrométrie UV/visible ou la spectrométrie infrarouge.

On mesure l'intensité transmise avec échantillon, I , sans échantillon (solvant seul), I_0 et on définit les grandeurs suivantes :

la transmittance :
$$T = \frac{I}{I_0}$$

le pourcentage de transmission :
$$\%T = 100 \frac{I}{I_0}$$

le pourcentage d'absorption :
$$\%A = 100 - \%T$$

l'absorbance :
$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Loi de Beer Lambert : $A = k.l.c$ où :

Spectroscopies d'absorption et d'émission atomique

k = coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données.

l = longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la flamme ou du four en graphite).

c = concentration en espèce absorbante.

II-2- Mode émission de flamme :

En mode émission de flamme (Fig. 3), on n'utilise pas de source lumineuse. On s'intéresse au spectre d'émission des atomes à l'état excité qui retournent à l'état fondamental. Ainsi en procédant à une analyse spectrale par rotation du réseau du monochromateur, on repère les raies émises donc les éléments présents dans l'échantillon.

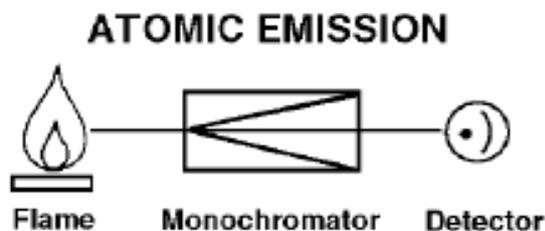


Figure 3 : Principe de la spectrométrie d'émission

L'émission de flamme est principalement une méthode d'analyse quantitative. En effet, l'émission de lumière, pour un élément et une raie caractéristique donnés, est proportionnelle au nombre de transitions radiatives c'est à dire au nombre d'atomes qui retournent à l'état fondamental par unité de temps :

$I_e \propto \Delta N / \Delta t \iff \Delta N / \Delta t$ est proportionnel au nombre d'atomes de l'espèce considérée dans la flamme donc : $I_e \propto N$.

On a : $I_e = kc$ où : c = concentration en espèce émettrice.

La proportionnalité entre I_e et c n'est valable que pour de faibles concentrations.

III- Appareillage en absorption atomique :

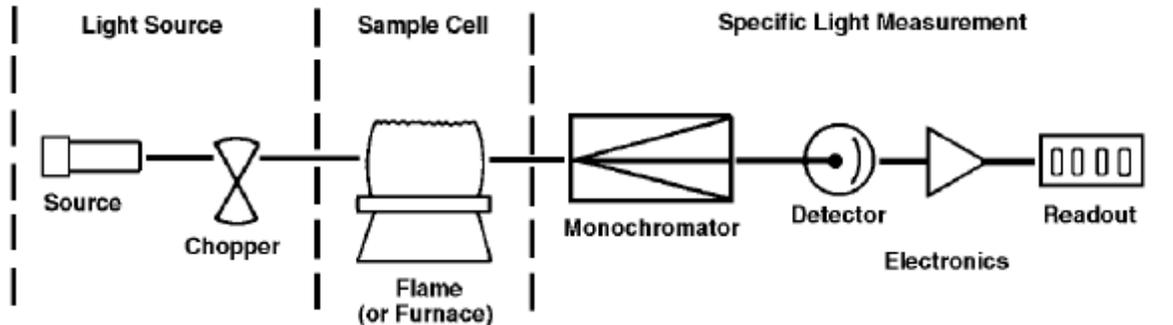


Figure 4 : Les composants d'un spectromètre d'absorption atomique.

III-1- Les sources de lumière :

III.1.1. Les lampes à cathode creuse (hollow cathode lamps) : Elles sont, pour la plupart, des éléments analysables par absorption atomique, d'excellentes sources lumineuses

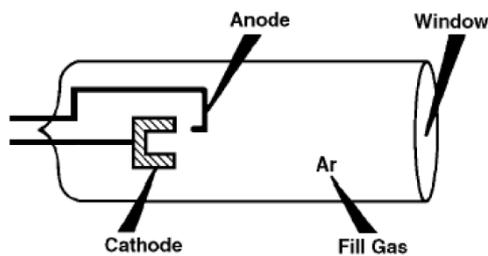


Figure 5 : Lampe à cathode creuse

Elles sont constituées :

- d'un cylindre creusé à l'une de ses extrémités et fait du métal dont on veut produire le spectre d'émission ;
- d'une cathode et d'une anode ;
- d'une enceinte scellée en verre avec une fenêtre la plus transparente possible aux longueurs d'onde considérées (quartz, verre borosilicate) ; cette enceinte est remplie d'argon (Ar) ou de néon (Ne) à basse pression (quelques Pa).

Spectroscopies d'absorption et d'émission atomique

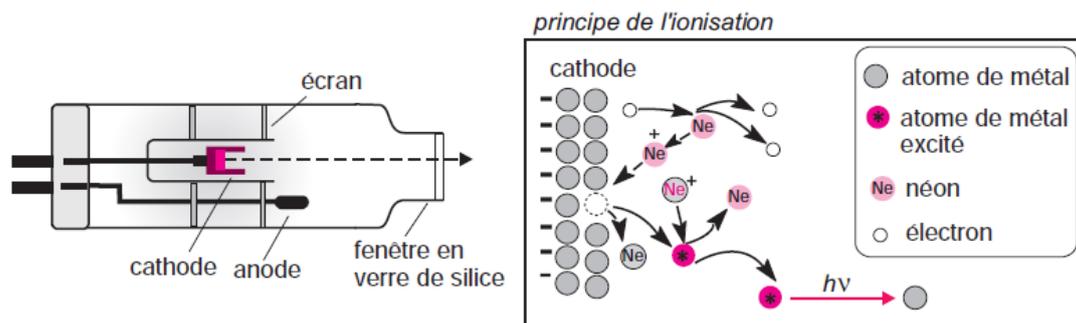


Figure 6 : Principe de fonctionnement

Lorsqu'une tension électrique est appliquée entre l'anode et la cathode (300 à 400 V), quelques atomes du gaz neutre de remplissage sont ionisés et accélérés vers la cathode. Ils arrachent ainsi des atomes métalliques de cette dernière (on parle de pulvérisation ou de sputtering). Les chocs avec les ions Ar^+ ou Ne^+ vont ensuite porter les atomes métalliques à un état excité (phase d'excitation) dont le retour à l'état fondamental est accompagné de l'émission d'une lumière caractéristique (phase d'émission).

III.1.2. Les lampes à décharge (electrodeless discharge lamps) :

Les lampes à décharge sont utilisées lorsqu'il n'y a pas de lampe à cathode creuse pour un élément particulier (e.g. métaux volatiles). La lampe en elle-même est constituée d'une ampoule scellée en quartz dans laquelle se trouve une petite quantité d'élément sous forme de métal ou de sel. Cette ampoule est placée à l'intérieur d'une bobine radiofréquence. Lorsqu'on applique un courant à la bobine, un champ radiofréquence est créé. Celui-ci vaporise les atomes à l'intérieur de l'ampoule et les porte à un état excité. L'émission des raies caractéristiques accompagne le retour à l'état fondamental.

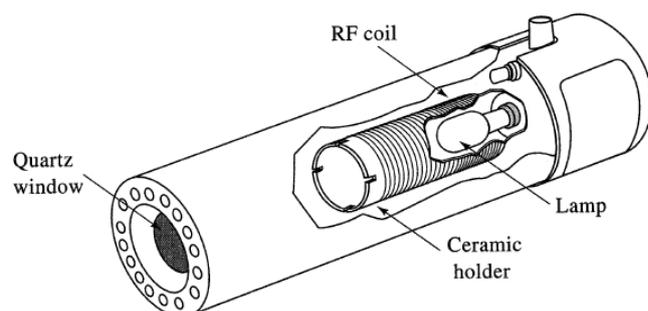


Figure 7 : Lampe à décharge

Les lampes à décharge produisent un faisceau lumineux plus intense que les lampes à cathode creuse ; elles sont plus stables et ont une durée de vie bien supérieure. Elles présentent donc des avantages indéniables pour l'analyse. En revanche, elles produisent un faisceau de section bien supérieure ; on ne peut donc tirer bénéfice de leurs avantages qu'avec des appareils spécialement conçus.

On trouve des lampes à décharge pour les éléments suivants : Sn, As, Bi, Cd, Cs, Ge, Pb, Hg, P, K, Rb, Se, Te, Th et Zn.

Spectroscopies d'absorption et d'émission atomique

III-2- Modulation du faisceau lumineux :

Le faisceau lumineux issu d'une lampe à cathode creuse doit être modulé de manière à réaliser une amplification sélective du signal ; il ne faut pas amplifier les signaux qui ne proviendraient pas de la lampe.

Ceci peut être fait de manière mécanique à l'aide d'un chopper, disque ajouré animé d'un mouvement de rotation ou de manière électronique en modulant le courant alimentant la lampe.

III-3- Dispositif thermique :

III.3.1 Atomisation par nébulisation dans une flamme : Un ensemble mécanique robuste, appelé brûleur, alimenté par un mélange gazeux combustible/comburant, produit une flamme dont la base s'inscrit dans un rectangle de 10 cm de longueur et de 1 mm de largeur. L'axe optique de l'appareil est aligné dans sa plus grande dimension avec la flamme. L'échantillon mis en solution aqueuse est aspiré et nébulisé dans ce mélange gazeux.

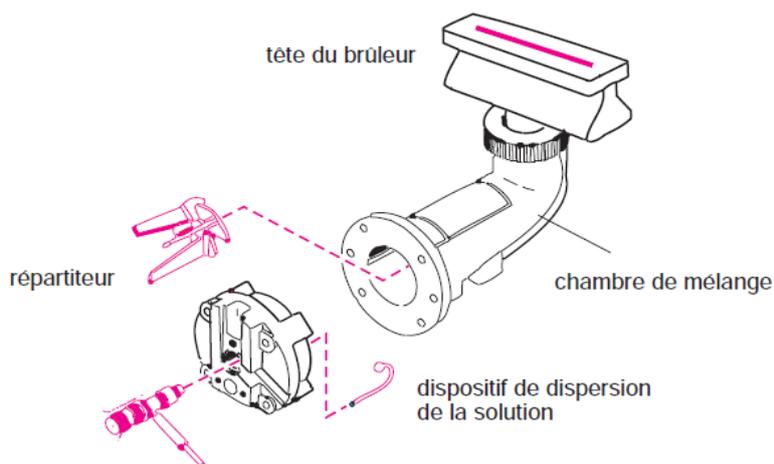


Figure 8 : Brûleur d'un appareil d'absorption atomique

Les caractéristiques de la flamme – réactivité chimique et température – sont des paramètres importants de l'analyse. La flamme peut être plus ou moins oxydante suivant le rapport combustible / comburant. La température est donnée par la nature des gaz utilisés.

Il faut garder en mémoire que n'importe quel type de flamme ne convient pas à n'importe quel élément. En général les constructeurs d'appareils indiquent les conditions optimales pour chaque élément. Les autres atomes présents dans la solution jouent également un rôle important.

Exemples de mélanges combustible/comburant : butane/air (2200°k), acétylène/oxygène (3400°k).

III.3.2. Atomisation par électrothermie (graphite furnace) : Dans ce cas, l'atomisation est réalisée dans un four en graphite porté à haute température. Celui-ci est composé d'un tube en carbone ou graphite dans lequel est placée une nacelle destinée à recevoir l'échantillon solide

Spectroscopies d'absorption et d'émission atomique

(quelques mg) ou liquide (quelques mL). Ce tube est chauffé par effet Joule direct et peut atteindre des températures voisines de 3000 K ; il est parcouru par un courant et fait office de résistance électrique. Enfin, le tube est parcouru par un flux de gaz dont le débit est réglable.

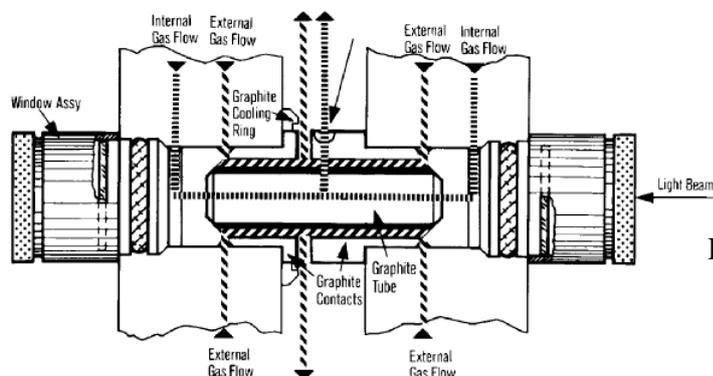
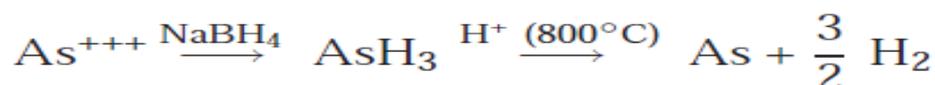


Figure 9 : Four graphite longitudinal

III.3.3. Vaporisation chimique : Quelques éléments dont l'arsenic (As), le bismuth (Bi), l'étain (Sn), le sélénium (Se) sont difficilement réduits à l'état atomique quand ils sont dans des états d'oxydation élevés. Pour doser ces éléments, on fait réagir l'échantillon, en amont du spectrophotomètre, sur un agent réducteur constitué par du borohydrure de sodium (NaBH_4) ou du chlorure stanneux SnCl_2 en milieu acide. Il se forme un hydruure volatil de l'élément qui est entraîné par un gaz de balayage vers une cellule en quartz placée dans la flamme du brûleur.

Exemple de la réduction d'un sel d'arsenic par le borohydrure de sodium :



Les hydruures, facilement thermolysés vers 1 000 K, libèrent l'élément à l'état d'atomes. On utilise de préférence une source lumineuse constituée par une lampe sans électrodes.

III-4- Le monochromateur :

Il sert à sélectionner une bande étroite de longueur d'onde au centre de laquelle se trouve la raie d'absorption de travail. Il est constitué de miroirs et d'un réseau (voir cours d'optique).

Le faisceau issu de la flamme ou du four traverse une fente d'entrée puis réfléchi par un miroir sur le réseau. A ce niveau-là, il y a dispersion des longueurs d'onde ; l'angle d'émergence du réseau dépend de la longueur d'onde.

Après un second miroir, la fente de sortie ne laisse sortir du monochromateur que le rayonnement compris dans la bande étroite choisie.

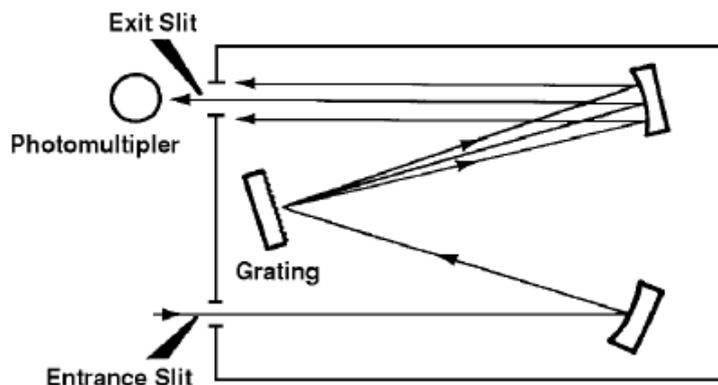


Figure 10 : Monochromateur en absorption atomique

III-5- Le détecteur :

Dans le domaine de longueurs d'onde considéré ici, on utilise généralement un tube photomultiplicateur dont le principe est présenté sur la figure. Il est constitué d'une photocathode et de dynodes portées à des potentiels électriques négatifs, décroissants en valeur absolue, le tout dans une enceinte en verre sous vide.

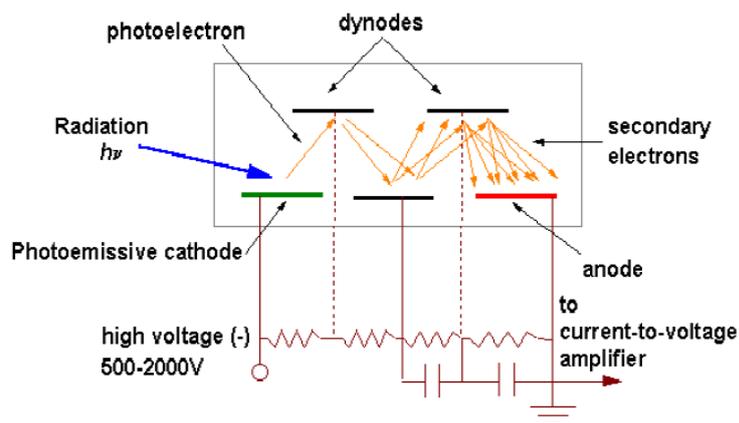


Figure 11 : principe d'un tube photomultiplicateur

IV- Bruit de fond et interférences :

IV-1- Bruit de fond avec les fours graphite :

Avec des appareils à brûleur le bruit de fond est en général peu important car on nébulise des solutions aqueuses diluées.

Avec des fours graphite, la situation est tout autre. Une atomisation incomplète due à la matrice peut engendrer une absorption parasite. C'est notamment le cas des échantillons contenant des particules en suspension, des ions difficilement réductibles ou des molécules organiques non brûlées par manque d'oxygène. Toutes ces espèces présentent des bandes d'absorption plutôt que des raies fines. Il apparaît alors un fond d'absorption constant dans la bande définie par le monochromateur.

Correction du bruit de fond par une lampe au deutérium : consiste à ajouter une seconde source lumineuse : une lampe au deutérium dont le spectre d'émission est continu et large. On

Spectroscopies d'absorption et d'émission atomique

effectue des mesures alternativement avec la lampe à cathode creuse (ou à décharge) et avec la lampe au deutérium.

Avec la lampe à cathode creuse, on évalue à la fois le bruit de fond et l'absorption par l'élément à analyser. En retranchant les deux absorbances, on obtient un résultat provenant du seul analyte.

IV-2- Les interférences :

IV.2.1. Les interférences spectrales : Les fours en graphite portés à très haute température émettent un rayonnement thermique qui s'ajoute à celui de la lampe. Les constructeurs optimisent la géométrie de leurs appareils pour que ce rayonnement ne parvienne pas au monochromateur.

Il se peut également qu'il y ait superposition de deux radiations : celle que l'on a choisie pour l'analyse et une raie secondaire d'un autre élément. En absorption atomique, les confusions sont rares. En émission de flamme, ce problème est fréquent tant les spectres sont complexes ; tous les éléments présents dans l'échantillon émettent des raies caractéristiques.

IV.2.2. Superposition de l'absorption et de l'émission d'un même élément : Aux températures de travail, une petite partie des atomes sont dans un état excité. En revenant à l'état fondamental, ils peuvent émettre des photons dont l'énergie correspond précisément à la longueur d'onde de travail. On peut corriger cet effet en utilisant une source pulsée : l'absorption est pulsée alors que l'émission est constante ce qui permet de faire la distinction.

IV.2.3. Interactions chimiques : Lors d'une analyse, on ne peut évaluer que le nombre ou la concentration des atomes libres. Ceux qui demeurent dans des molécules ne sont pas pris en compte puisque les énergies moléculaires sont différentes ce qui conduit à des résultats erronés. Lorsque l'énergie thermique n'est pas suffisante pour rompre les liaisons, on parle d'interférences chimiques.

Ainsi, lorsqu'on veut doser du calcium en présence d'ions phosphates ou sulfates, on ajoute du chlorure de strontium (SrCl_2) ou de lanthane (LaCl_3) pour éviter la formation de phosphate ou sulfate de calcium. En fait, ce sont le strontium et le lanthane qui réagiront avec les anions car les sels correspondants sont plus stables. Le dosage du potassium se fait souvent en présence d'un mélange de chlorure de césium (CsCl) et de chlorure de lanthane.

IV.2.4. Interférences ioniques : L'ionisation dans une flamme des atomes libres a pour effet de réduire l'intensité d'émission en émission de flamme et l'absorption en spectrométrie d'absorption atomique. Il est donc nécessaire que les possibilités d'ionisation soient les plus faibles possible. La première précaution à prendre est de réduire au maximum la température de la flamme sans toutefois réduire la dissociation des molécules. La seconde consiste à ajouter un excès d'une solution dite de suppresseur d'ionisation.

Par exemple, quand on vaporise dans une flamme une solution contenant des ions Ba, Sr ou Ca après lui avoir ajouté une solution contenant des ions potassium à une concentration de 2

Spectroscopies d'absorption et d'émission atomique

g/L, on obtient un excès d'électrons ce qui a pour effet de supprimer presque complètement l'ionisation du métal à doser.

V- Grandeurs caractéristiques :

V-1- La sensibilité :

En spectrométrie d'absorption atomique, 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.

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

V-2- La limite de détection :

La limite de détection correspond à la plus petite concentration mesurable pour un élément. Elle dépend bien sûr de la sensibilité mais également de la stabilité du signal d'absorbance ; un signal stable – une même solution donne toujours le même résultat – permettra de détecter de très faibles variations de concentration.

La limite de détection est définie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme la concentration qui donne une absorbance trois fois supérieure au bruit de la ligne de base (sans analyte).

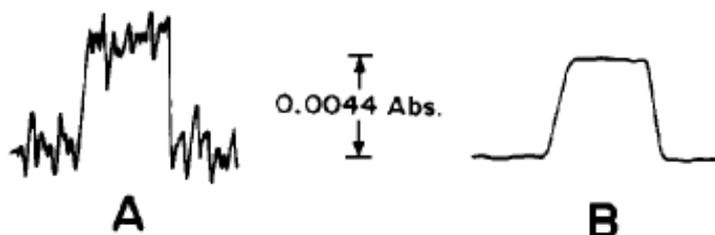


Figure 12 : Deux situations différentes avec la même sensibilité et des limites de détection différentes. Il est clair que dans le cas B, on peut distinguer de plus petites variations d'absorbance que dans le cas A où le signal est plus bruité.

VI- Dosage en absorption atomique et émission de flamme :

Dans la pratique, on réalise une courbe d'étalonnage avec une gamme étalon. Pour les concentrations faibles (quelques mg/L en général), l'absorbance est proportionnelle à la concentration – la loi de Beer-Lambert est suivie – et on obtient une droite. En revanche, pour les concentrations plus élevées, on note un écart grandissant à la linéarité à mesure que la concentration augmente. Dans la pratique, on procédera à des dilutions suffisantes pour travailler dans le domaine linéaire ou quasi-linéaire.

