

CHAPITRE 3

Méthodes spectrométriques

3. Méthodes spectrométriques

Quand une solution contenant un sel (ou tout autre composés) métallique est aspirée dans une flamme (par exemple de l'acétylène brûlant dans l'air), il peut se former une vapeur contenant des atomes du métal. Certains de ces atomes métalliques à l'état gazeux peuvent être à un niveau d'énergie suffisamment élevé pour qu'il y ait émission d'une radiation caractéristique de l'élément, par exemple la couleur jaune que confèrent à une flamme les composés contenant des atomes de sodium. Cette émission est à la base de la spectroscopie d'émission de flamme, nommé autrefois photométrie de flamme.

Toutefois, un nombre beaucoup plus grand de ces atomes métalliques à l'état gazeux restent généralement dans un état non excité, c'est-à-dire à l'état fondamental. Ils sont capables d'absorber une énergie rayonnante correspondant à leur propre longueur d'onde précise de résonance, qui est, en général, celle de la radiation qu'ils émettraient s'ils étaient excités à partir de l'état fondamental. Ainsi, quand une flamme contenant les atomes métalliques est traversée par un rayonnement monochromatique de cette longueur d'onde, une partie des photons sont absorbés proportionnellement au nombre d'atomes présents dans la flamme à l'état fondamental. C'est le principe fondamental de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

Quand une solution contenant un dérivé approprié du métal étudié est aspirée dans une flamme, le processus conduisant à des atomes métalliques à l'état gazeux peut être décrit comme une succession rapide d'étapes :

1. Evaporation du solvant, conduisant à un résidu solide.
2. Vaporisation du solide avec dissociation en ses atomes constitutifs, initialement à l'état fondamental.
3. Excitation de certains des atomes par l'énergie thermique de la flamme les portant à des niveaux énergétiques plus élevés, tels que ces atomes peuvent émettre de l'énergie rayonnant.

Le spectre d'émission obtenu consiste donc en un ensemble de raies provenant d'atomes ou d'ions excités. On représente généralement ces processus sous forme d'un diagramme.

Compte tenu des énergies mises en jeu (lumière visible et proche UV), les transitions électriques 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.

3.1. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA):

3.1.1. Définition :

La spectrométrie d'absorption atomique permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de trace (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions.

Une préparation est donc souvent nécessaire, par exemple, dissolution d'un alliage. La méthode est:

- Quantitative.
- Relative : il faut donc faire une courbe d'étalonnage. Cette méthode présente de nombreux avantages :
- Elle est très sélective, il n'y a pas d'interférences spectrales ou lorsqu'elles sont connues.
- La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.
- Elle est très documentée : tous les pièges sont connus et répertoriés dans le manuel livré avec l'appareil.

Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- Pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes... ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm.
- Les concentrations doivent être à l'échelle de trace afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert, car sa dynamique est limitée.
- L'existence d'interférences chimiques sévère complique parfois (exemple : calcium/phosphore).
- L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
- Les réglages préliminaires se basent sur des paramètres qui ne sont pas toujours indépendants.

3.1.2. Appareillage et principe :

Appareillage :

Le dispositif expérimental utilisé en SAA se compose :

1. Une source monochromatique (la lampe à cathode creuse).
2. Un brûleur et un nébuliseur.
3. Un monochromateur.
4. Un détecteur.

La figure 11 représente un appareillage d'une spectrométrie d'absorption atomique.

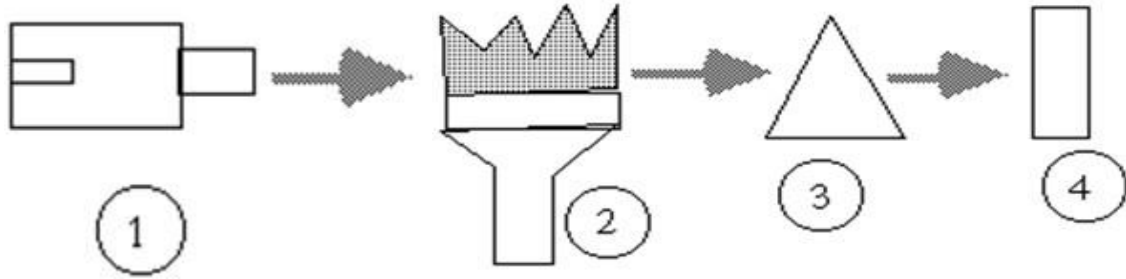


Figure 11. Appareillage d'une spectrométrie d'absorption atomique.

A/ Lampe à cathode creuse :

Elle est constituée d'une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'échantillon que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (Ne ou Ar), sous une pression de quelques mm de Hg lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent la cathode arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.

La particularité du rayonnement émis qu'il est constitué de raies très intenses et très fines. La figure 12 présente lampes à cathode creuse.

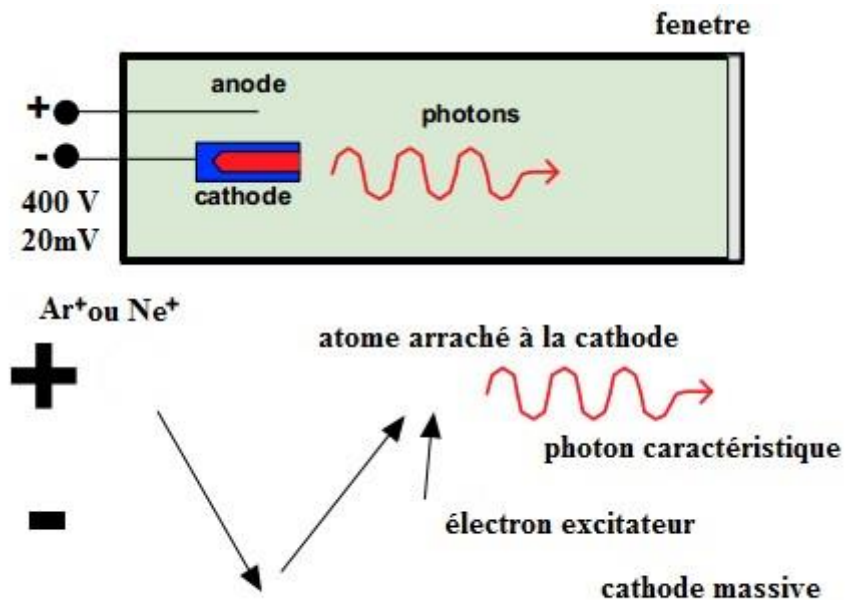


Figure 12. Schéma d'une lampe à cathode creuse.

B/ Nébuliseur :

Lorsque l'échantillon à analyser est une solution, celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par un nébuliseur. Puis elle est pulvérisée en aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre dans la chambre d'une nébulisation pour faire éclater les gouttelettes et d'éliminer des plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

C/ La flamme :

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé il reste les sels ou les produits solides qui sont alors fondus, vaporisés, puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

Principe :

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement.

3.1.3 Atomisation :

Il s'agit donc obtenir des atomes à l'état fondamental, relier l'absorption causée par ces atomes à leur nombre et ensuite ce nombre à leur concentration dans la solution à doser. Pour obtenir des atomes libres, deux méthodes sont possibles suivant les éléments que l'on a à doser.

Si l'on doit doser du mercure ou des éléments pouvant former des hydrures, ceux-ci sont facilement libérés sous forme atomique. Pour les autres éléments, il faut atomiser. Pour obtenir des atomes libres à partir d'un échantillon, une technique consiste à chauffer l'échantillon de telle sorte que l'énergie thermique, dissocie les particules (atomes, ions ou molécules). D'autres méthodes sont également détaillées dans la mise en œuvre. Dans bien des cas, il faudra un chauffage énergique et une température élevée pour obtenir des atomes isolés.

La méthode de dosage par absorption atomique nécessite d'avoir les atomes à l'état fondamental, afin d'observer les raies caractéristiques de l'élément. Or, on pourrait penser que l'atomisation dans la flamme fournit essentiellement des atomes dans des états excités, puisque la température de la flamme est usuellement de l'ordre de 2000 à 3000 K.

3.1.4. La loi d'absorption en SAA :

L'intensité d'absorption dépend directement d'un nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer-Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique a , et au trajet optique l (longueur de la flamme) et à la concentration c . $A = a l c$. ou $A = \log I_0/I$.

I : Intensité après l'absorption par les atomes. I_0 : Intensité initial de la source lumineuse.

3.1.5. Méthode de séparation des échantillons :

Pour accéder à des atomes libres, il existe plusieurs moyens suivant l'état du produit, mais il faudra de toute façon en détruire une partie. Il faudra de plus que le nombre d'états obtenus soit représentatif de leur proportion dans le produit pour pouvoir rendre un résultat quantitatif. Il existe plusieurs méthodes d'obtention d'atomes libres à partir d'échantillon :

- Chauffer l'échantillon de telle sorte que l'énergie thermique dissocie les particules (atomes, ions ou molécules). Dans bien des cas, il faudra un chauffage énergétique et une température pour obtenir des atomes isolés.
- Soumettre l'échantillon à un bombardement d'électrons ou d'ions : arc ou étincelle électrique ou pulvérisation cathodique (métaux et alliage) dans lesquels les atomes seront alors excités et ionisés, ce qui conduira plutôt à une spectrométrie d'émission.
- Chauffer l'échantillon dans un four à très haute température ou l'introduire dans une flamme ou un plasma capable de dissocier les particules.

3.1.6. Cellules de mesure :

Les cellules d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui sont capables, à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption.

3.1.6.1 La flamme :

Quand on utilise la flamme, on nébulise la solution grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques micros de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent.

Il faut noter que seulement quelques pour-cent de la solution se retrouvent dans la flamme qu'après des phénomènes complexes de vaporisation plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.

C'est pour cela que l'on est obligé de préparer des étalons ayant une composition (une matrice) aussi voisine que possible que celle des échantillons afin de maîtriser au mieux les phénomènes physico-chimiques (nébulisation, vaporisation, réactions chimiques) qui interviennent dans l'obtention des atomes libres à l'état fondamental.

3.6.1.2. Le four graphite :

La température de tube est programmée. Le procédé d'atomisation se déroule en plusieurs étapes :

- On introduit une goutte de l'échantillon dans le tube.
- Le chauffage jusqu'à 500-600°C permet la minéralisation (élimination de la matière organique).
- Chauffage rapide jusqu'à 2000-3000 K : l'atomisation est rapide (1 à 2 secondes) et le signal d'absorption se présente sous la forme d'un pic qu'il faut intégrer.
- Cette méthode a un avantage particulier : elle consomme peu de solution. En effet, une seule goutte d'échantillon peut suffire pour le dosage.

La figure 13 représente schéma du four graphite.

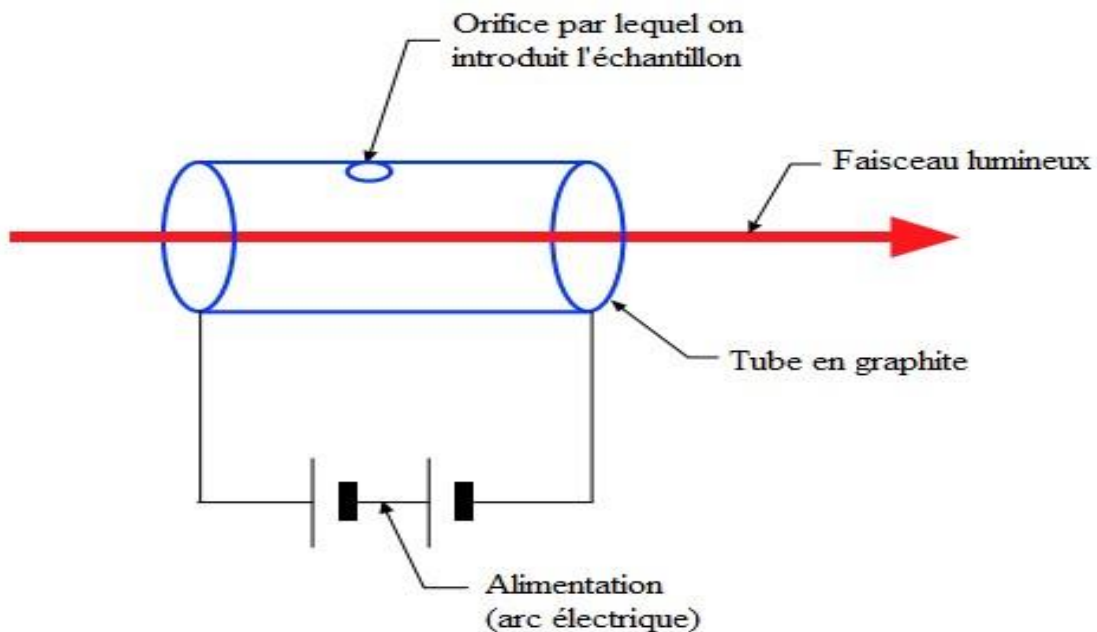


Figure 13. schéma du four graphite.

3.1.7 Quelques applications :

La SAA permet de dosage de nombreux matériaux inorganiques (roche et minerais, les métaux, alliage...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Citons notamment :

- En métallurgie : l'analyse des altérations des bronzes et les effets des produits de nettoyage de l'argent.
- L'analyse des constituants majeurs des céramiques archéologiques.
- Le dosage de Ca, Sr, Zn dans les Os.
- L'analyse des éléments de trace pour identification des pierres.
- La dégradation des verres.

3.2. Spectrométrie d'émission atomique :

3.2.1 Définition et avantages :

L'analyse par spectrométrie d'émission atomique constitue une méthode générale de dosage des éléments qui repose sur l'étude des radiations émises par les atomes passés dans un état excité, généralement ionisé. Plusieurs procédés sont utilisés pour dissocier les échantillons en leurs éléments constitutifs, notamment par l'effet de températures très élevées générées par des plasmas. Les spectres étant beaucoup plus complexes qu'en émission de flamme, il faut des instruments dont l'optique soit de très grande qualité pour résoudre les situations d'interférences de raies et les effets de matrice.

Le domaine analytique de cette technique très sensible recouvre une gamme dynamique étendue. Utilisée depuis ses débuts dans les laboratoires métallurgiques, elle est devenue un outil indispensable de l'analyse chimique.

Elle est arrivée à un point d'automatisation où du personnel peu expérimenté peut l'utiliser.

Les spectromètres sont capables d'analyser en routine plusieurs éléments simultanément ou de façon séquentielle. Elle coexiste avec l'absorption atomique comparativement à laquelle elle est plus complémentaire que concurrente. Elle est enfin moins coûteuse que la spectrométrie de masse appliquée aux éléments mais ne convient pas à l'analyse des éléments légers.

Les techniques d'émission atomique présentent deux avantages majeurs :

- Certains éléments peuvent être analysés avec une plus grande sensibilité et moins d'interférences.

- L'émission atomique permet d'effectuer des analyses qualitatives, ce qui n'est pas le cas en absorption. En effet, c'est l'échantillon lui-même qui est la source de lumière dans une spectroscopie d'émission. Cela signifie que plusieurs éléments peuvent être analysés simultanément, ce qui représente un gain de temps appréciable, et donc un gain d'argent, même si un spectromètre d'analyse multi-éléments en émission coûte beaucoup plus cher qu'un spectromètre d'absorption atomique.

2.2 Principe de l'analyse par émission atomique :

Un spectromètre d'émission atomique comporte (figure 14) :

- Un dispositif pour introduire et dissocier l'échantillon l'état d'atomes ou d'ions ;
- Un système optique pour séparer les différentes émissions optiques ;
- Un système de détection et d'analyse du rayonnement émis ;
- Un système informatique pour réaliser l'interface avec l'utilisateur.

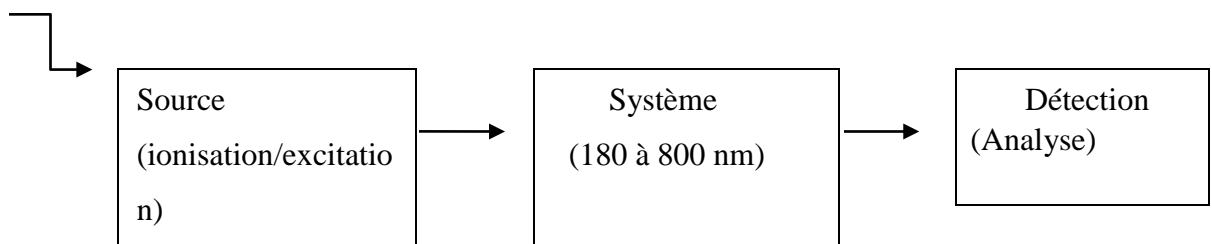


Figure 14. Conception de base d'un spectromètre d'émission atomique.

Comme en émission de flamme, la source lumineuse du spectromètre n'est autre que l'échantillon dont tous les atomes sont excités simultanément. On peut donc faire une analyse de composition, du moins qualitative, même si l'échantillon est inconnu au départ. Cela marque une différence importante avec l'absorption atomique qui ne peut doser que les éléments pour lesquels l'appareil a été préparé (par le choix de la lampe à cathode creuse). Avec une seule prise d'essai, on obtient en quelques minutes une analyse multi-élémentaire, contrairement à l'absorption atomique.

Cependant on ne peut véritablement doser que les éléments pour lesquels l'étalonnage a été soigneusement réalisé.

Chaque atome, après avoir été porté dans un état excité, peut perdre son excédent d'énergie par émission d'un ou plusieurs photons dont les énergies peuvent prendre des valeurs distinctes et caractéristiques. Le système dispersif fait donc apparaître une multitude de radiation de longueurs d'onde et d'intensités différents. Sachant que pour un échantillon la matrice (ensemble des autres éléments présents et solution) est également émissive, l'identification d'un élément, qui peut être présent à l'état d'ultratrace, de même que son dosage, reposent sur des mesures effectuées à plusieurs longueurs d'onde (une sorte d'empreinte).

3.2.3. Application de la spectrométrie d'émission atomique :

Le très grand nombre d'éléments dosables par émission atomique rend cette méthode d'analyse incontournable. Elle permet soit de doser des éléments choisis par avance soit d'identifier les éléments présents dans un échantillon quelconque. En dehors des applications analytiques dans l'industrie en général-recherche, par exemple, des métaux d'usure trouvés dans les huiles de vidange des moteurs d'automobile ou d'aviation, sans démontage c'est sans doute dans le domaine de l'environnement qu'elle est devenue indispensable.

Il peut s'agir aussi bien d'analyses sur les productions végétales ou animales (viande, lait), sur les eaux, sur l'air (poussières émises par les incinérateurs), ou enfin sur les sols, pour lesquels certains éléments sont présents dans des rapports énormes de concentration, (en relation avec l'épandage des boues industrielles sur les terres agricoles).

Cette méthode a reçu également diverses applications dans le domaine médico-légal ou en médecine clinique (analyse de tissus ou de liquides biologiques). Un de ses avantages est celui de la linéarité de la réponse sur une très grande gamme de concentrations, ce qui permet d'analyser des matrices complexes, avec un minimum de préparation. Ainsi, avec une seule solution il est possible de passer du dosage d'un élément concentré à un autre, présent à l'état de trace.

3.2.4. Spectroscopie d'émission de flamme :

On utilise maintenant deux méthodes principales de spectroscopie d'émission de flamme. La méthode d'origine, connue sous le nom de **photométrie de flamme**, est maintenant essentiellement utilisée pour l'analyse des métaux alcalins, en particulier dans les tissus et fluides d'origine biologique.

L'appareil utilisé maintenant est simplement un spectromètre d'absorption atomique de flamme fonctionnant en mode émission ; la flamme servant dans ce cas de source de rayonnement, la lampe à cathode creuse et le dispositif de modulation du signal devient inutile. La spectroscopie d'émission de flamme peut être plus sensible que celle d'absorption atomique de flamme. Cela est particulièrement net pour des éléments pour lesquels les raies de résonance correspondent à des énergies relativement faibles (généralement pour des longueurs d'onde supérieures à 400nm). Ainsi, par exemple, la spectroscopie d'émission de flamme montre une forte sensibilité dans le cas du sodium (raie d'émission à 589,0nm) et du lithium (à 670,8nm).

3.2.4.1. Photomètre de flamme :

La flamme constitue des sources d'excitation beaucoup plus faibles que celles faisant appel à un courant électrique. Par voie de conséquence, un spectre de flamme ne comporte que quelques raies d'émission. De plus, on utilise généralement des flammes froides, par exemple obtenues par des mélanges air-propane. Dans un appareil de photomètre de flamme, les radiations émises sont séparées au moyen d'un filtre optique (généralement un filtre interférentiel), et le photodétecteur permet d'obtenir des signaux électriques. La figure 15 représente le schéma de principe d'un appareil de photométrie de flamme à simple faisceau.

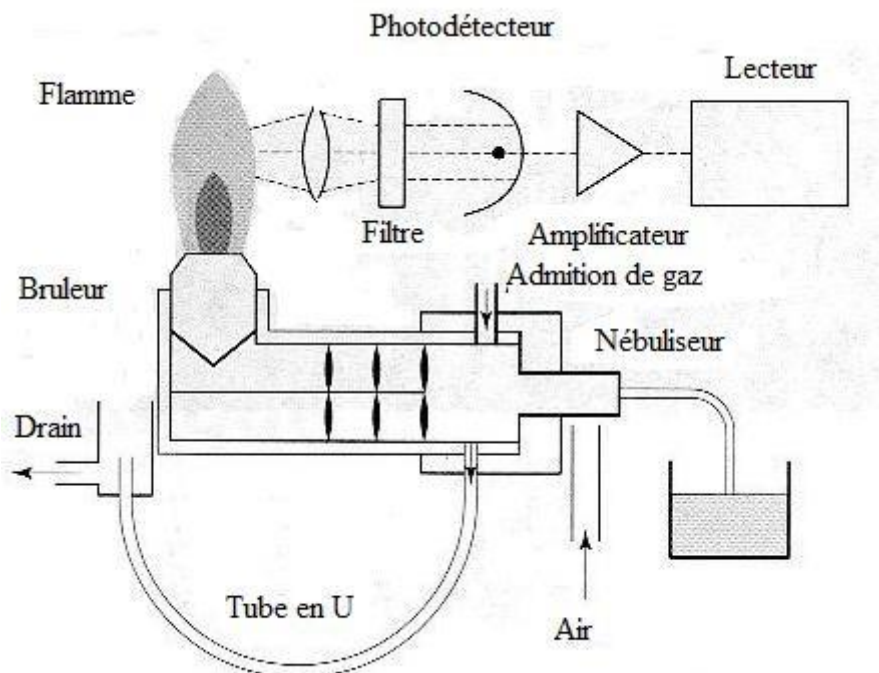


Figure 15. Appareil simple de photométrie de flamme.

3.2.4.2. Eléments essentiels d'un photomètre de flamme :

L'air, à une pression donnée, est introduit dans un atomiseur ou, par effet Venturi ; il aspire la solution de l'échantillon, qui se mélange à l'air sous forme d'un fin brouillard ; il arrive ensuite dans le brûleur ou, au niveau d'une petite chambre de mélange, il rejoint le carburant (souvent du propane), délivré au brûleur à pression constante, où la combustion du mélange se produit. Le rayonnement émis par la flamme traverse une lentille, puis un filtre optique (généralement un filtre interférentiel) qui permet aux seules radiations caractéristiques de l'élément étudié d'atteindre le photodétecteur (un photomultiplicateur). Le signal de sortie est enregistré par un système digital.

La figure 16 représente le schéma de principe d'un appareil de photométrie de flamme à double faisceau. On enregistre alors, de façon continue, le signal correspondant à la solution d'étalon interne, à base de sel de lithium, cela afin de garantir une bonne précision au cours d'une même mesure. Le système de référence optique utilise un filtre interférentiel ne transmettant que la raie du lithium. On peut obtenir le rapport des intensités des raies de Na et Li ou bien de K et Li à partir des photodétecteurs appropriés. Le circuit électronique est conçu pour permettre une lecture directe des concentrations en sodium et en potassium. En plus de ces différentes possibilités, l'appareil comporte un dispositif intégré de dilution, qui permet de diluer automatiquement tous les types d'échantillons (sérum ou plasma sanguin et urine), évitant ainsi les longues opérations manuelles de prédilution.

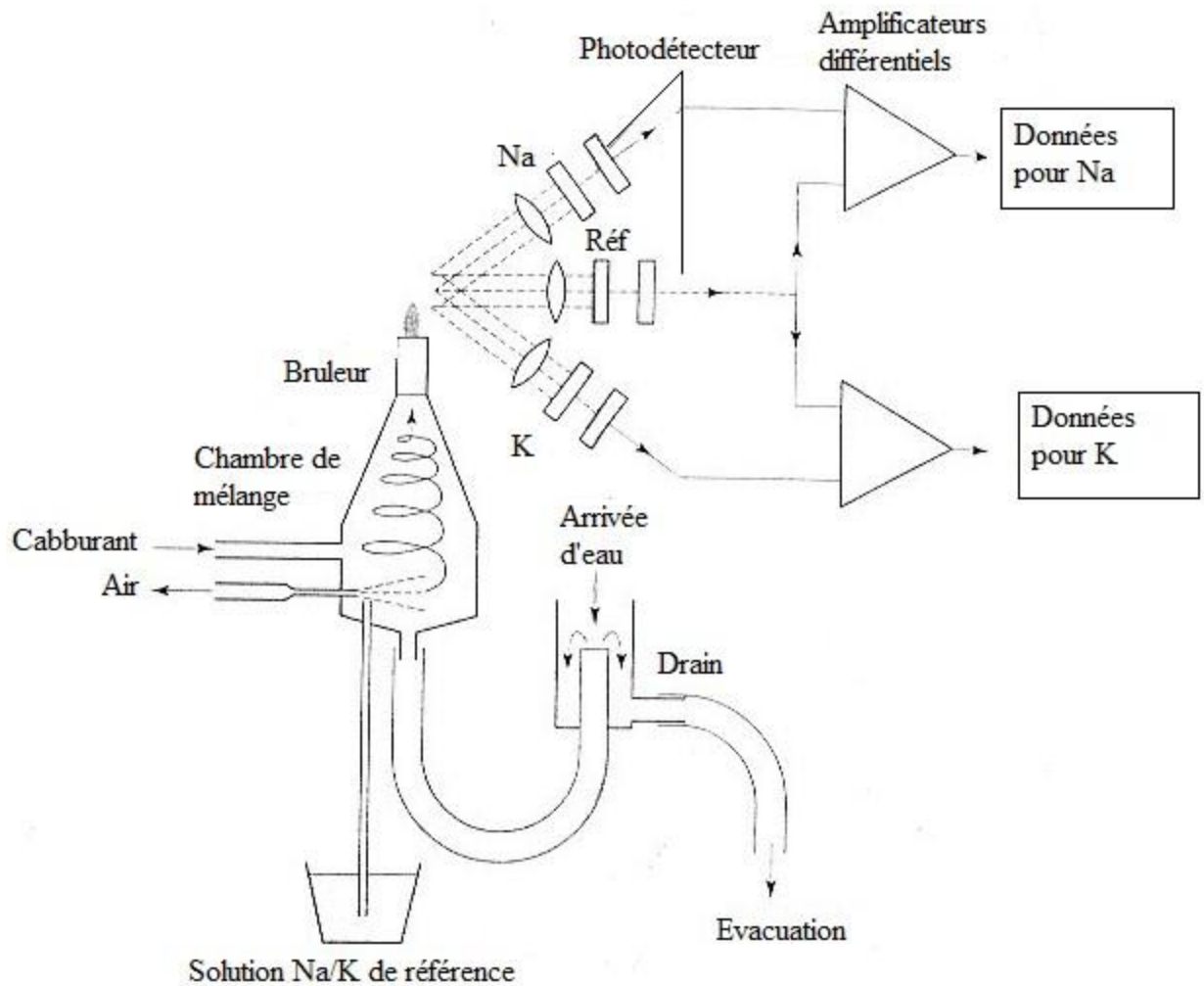


Figure 16. Appareil de photométrie de flamme à double faisceau.

Pour convertir en concentration d'analyse les résultats obtenus en intensités de radiations émises, on peut suivre l'une des méthodes suivantes :

- Méthode de la courbe d'étalonnage.
- Méthode des additions connus.
- Méthode de l'étalon interne.

3.2.5. Spectroscopie d'émission utilisant une source plasma :

L'utilisation d'un plasma comme d'atomisation en spectroscopie d'émission a bénéficié d'un large développement au cours des 25 dernières années, et le champ d'application de cette technique s'en est trouvé considérablement élargi. On peut définir un plasma comme étant un nuage de gaz ionisé, composé d'ions, d'électrons et de particules neutres ; généralement, plus de 1% des atomes sont ionisés.

Dans cette méthode, le gaz, souvent de l'argon, est ionisé sous l'influence d'un fort champ électrique, soit par un courant continu, soit par une radiofréquence. Les deux types de décharge produisent un plasma, le plasma à courant continu DCP ou le plasma à couplage inductif ICP. Les sources plasma permettent de reproduire les conditions d'atomisation avec un degré de précision très supérieur à ce que l'on peut obtenir dans le cas de la spectroscopie classique à arc ou à étincelle.