

Cours de Kacimi M.

Spectrométrie d'absorption atomique

I / Introduction.

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la première fois par en 1955 par Walsh. Elle étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie ou spectrométrie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique.

Elle permet de doser plus de soixante-dix éléments chimiques (métaux et non-métaux) du tableau de Mendeleïev. Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

II/ Principe.

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites.

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $E = h \cdot \nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé ou émet. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

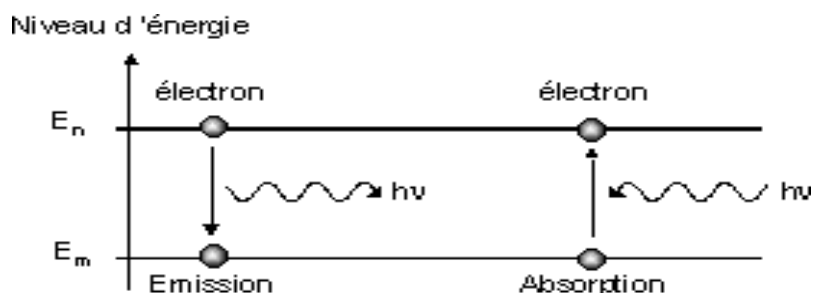


Figure 1 : illustration des processus d'émission et d'absorption.

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).

Aspect théorique de l'absorption atomique : **la 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.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann. L'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser.

S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter, d'où l'existence de différentes lampes (lampe Mg. Ca. Mn etc...) Les lampes à cathode creuse haut de gamme de Heraeus sont utilisées pour déterminer des composants élémentaires d'un point de vue quantitatif et qualitatif dans un échantillon de liquides ou solides.

III/ Instruments de base.

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

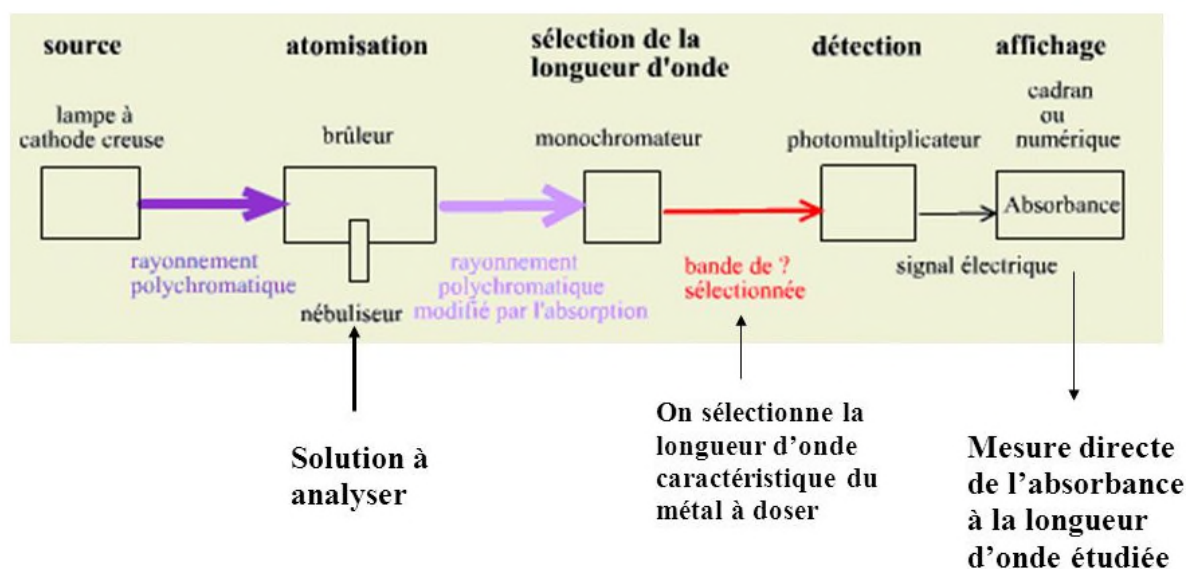


Figure 2 : Schéma éclaté du dispositif d'un spectromètre d'absorption atomique.

1/ La lampe à cathode creuse : La lampe à cathode creuse est constituée par 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'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors 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 ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

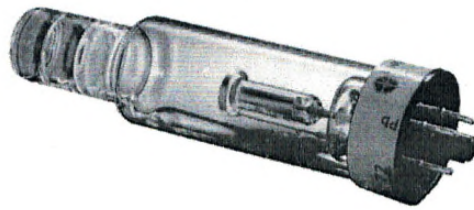


Photo 1 : Cathode creuse d'un spectromètre d'absorption atomique.

2/ Le nébuliseur.

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

3/ La flamme - atomisation

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 particules 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.

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon. La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique. On obtient un spectre de raies contenant :

- les raies de l'élément à doser ;
- les raies du gaz de remplissage dans la source ;
- les raies d'éventuelles impuretés ;
- les raies de l'atomiseur (flamme).

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille.

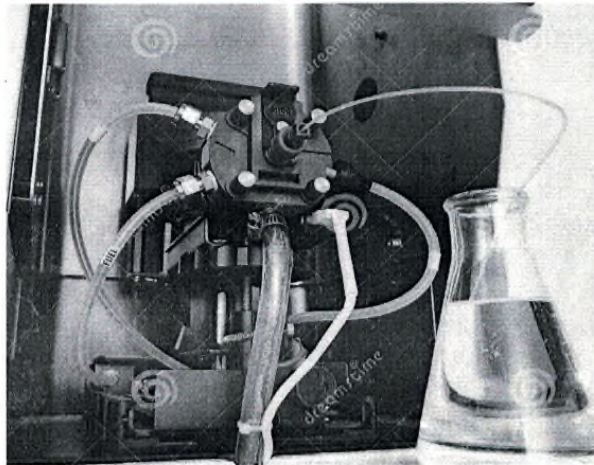


Photo 2 : un modèle d'atomiseur-flamme.

4/ Le détecteur

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

On détermine : **Absorbance spécifique = Absorbance totale - Absorbance non spécifique**

L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie).

L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice. Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques.

IV/ Dosage par absorption atomique.

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

- **Étalonnage direct** -> matrice simple (un seul élément à doser)
- **Méthode des ajouts dosés** -> matrice complexe ou inconnue.

Remarques :

- S'assurer de la similitude de composition (solvant, concentration en acide, teneur en sels...) entre les solutions d'étalonnage et d'échantillons.
- Ne pas comparer des échantillons en solution organique à des étalons aqueux.

V/ Quelques 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. La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions (Gestion des déchets). Citons Quelques exemples :

- L'analyse des éléments traces pour identification des pierres ;
- L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques ;
- L'analyse des eaux ;
- L'analyse des sols, engrais et sédiments ;
- L'analyse des produits industriels ainsi que d'autres analyses.

Les avantages de la méthode spectrométrie d'absorption atomique : haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

Les inconvénients : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc...), nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.

VI. Protocole Analytique.

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode analytique comparative ; elle implique un étalonnage, et la qualité des résultats dépendra de la représentativité des étalons par rapport aux échantillons. La préparation des étalons requière un soin approprié, **elle fera l'objet d'un TP.**

Nous travaillerons sur une absorption de marque **PerkinElmer**