

Chapitre IV

SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

I – INTRODUCTION

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1^{ère} fois par Walsh (1955).

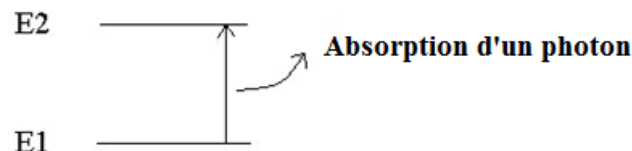
AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses 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 : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.



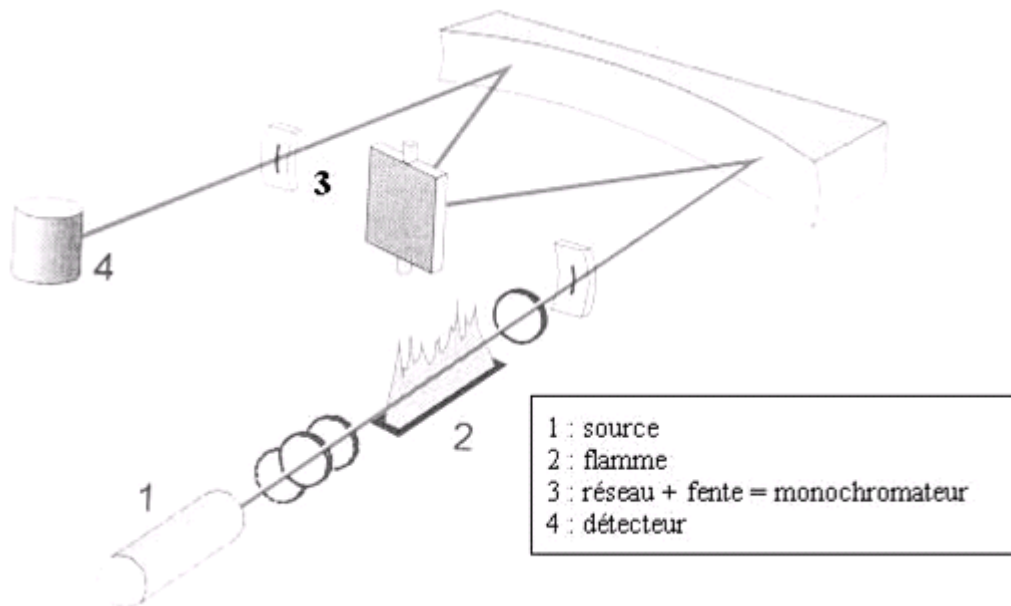
Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser.

L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert.

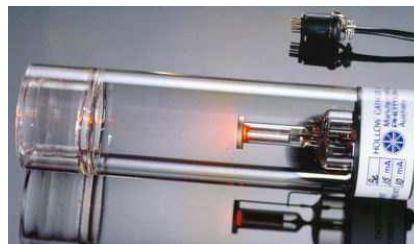
S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

III - INSTRUMENTATION DE BASE

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse ①, d'un brûleur et un nébuliseur ②, d'un monochromateur ③ et d'un détecteur ④ relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.



- **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.

- **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.

• 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.

• 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 - PERTURBATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Un élément est dosé par absorption de sa raie la plus intense. Cependant, plusieurs facteurs peuvent affecter la position des raies donc conduire à des dosages inexacts.

Les interférences perturbant l'analyse sont de quatre types :

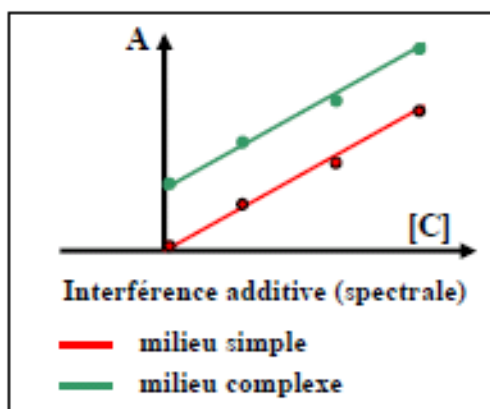
- ✓ chimique,
- ✓ d'ionisation,
- ✓ physique,
- ✓ spectrale.

Interférences spectrales (= absorptions non spécifiques)

Ces phénomènes ont leur siège 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
- par superposition d'absorbances provenant de molécules
- par la diffusion de la lumière incidente sur des particules solides ou liquides présentes dans l'atomiseur.

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).



Correction des interférences spectrales

Le rôle des correcteurs est de mesurer automatiquement les absorbances non spécifiques dues aux interférents en tout genre afin de les soustraire de l'absorbance.

Lors des réglages préliminaires de l'appareil (c.à.d. en l'absence d'échantillon), il faut ajuster $\log I_0/I = 0$ si on veut obtenir une mesure correcte.

Interférences chimiques

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

L'anion qui accompagne le cation que l'on dose joue un rôle important dans ce cadre :
Exemple : Le CaCl_2 est plus facile à atomiser, donc plus facile à doser que du Ca sous forme de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: phosphate tricalcique.

Donc, on n'utilise jamais l'acide phosphorique comme acide redissoudre les échantillons après minéralisation, car il forme des phosphates difficiles à atomiser.

Correction 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.

Interférences physiques

Elles sont généralement liées aux propriétés physiques des solutions étudiées (changement de viscosité entre les étalons et les échantillons).

Si la solution dans laquelle on veut doser un métal donné renferme un ou plusieurs autres ions en concentration importante, quand on va provoquer la nébulisation de la solution dans une flamme, ces autres sels métalliques s'insolubilisent.

⇒ Il y a formation de petites particules qui vont physiquement provoquer des perturbations, car ils dispersent la lumière.

Ce phénomène est appelé le scattering effect : effet de diffusion de la lumière par des particules qui s'insolubilisent dans la flamme.

Correction 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.

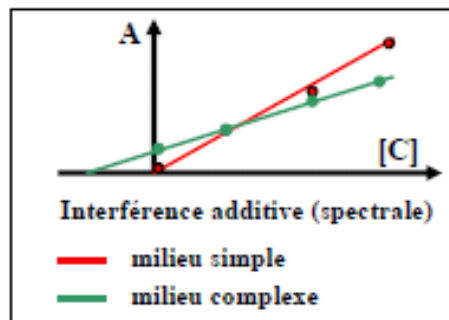
- On se place à une longueur d'onde complètement différente de la raie de résonance :

⇒ Le métal n'absorbe plus.

Mais il y a toujours la diffusion de la lumière par les particules qui s'insolubilisent.

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

Les interférences chimiques et physiques entraînent un **changement de pente** de la droite par rapport à la droite d'étalonnage établie en milieu simple.



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. On choisit donc des conditions de température qui permettent d'éviter l'ionisation.

Cependant, on ne peut pas toujours l'éviter : la présence d'un autre élément plus facilement ionisable modifie l'équilibre d'ionisation de l'analyte. Il peut être ajouté sciemment afin de diminuer l'ionisation de l'analyte (effet tampon) et donc accroître l'absorbance.

Correction des interférences d'ionisation

-Si on veut doser les alcalino-terreux (ex : Ca), pour éviter l'ionisation, on ajoute dans la solution à doser des éléments qui s'ionisent davantage (ex : un alcalin)

⇒ Le Ca est protégé.

- Pour doser les alcalins, il existe un élément qui s'ionise plus facilement qu'eux : un sel de tantale.

⇒ Il y a protection de l'alcalin, car ce sel supporte l'ionisation.

VI – 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

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.

VII - 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 constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques
- le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- l'analyse des éléments traces pour identification des pierres
- la dégradation des verres
- dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier
- l'analyse des eaux
- l'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques
- l'analyse des aliments et boissons,
- l'analyse des sols, engrais et sédiments
- l'analyse des produits industriels

Avantages : haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

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.

