

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

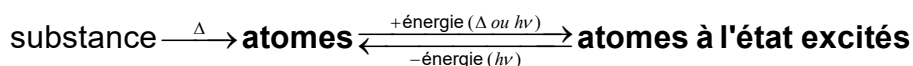
I Introduction

Dans cette manipulation, nous proposons d'étudier la composition d'un comprimé de Berroca par spectroscopie d'absorption atomique réalisée sur une solution aqueuse du comprimé.

II La spectroscopie d'absorption atomique de flamme

II.1 Introduction

Les techniques décrites ci-après sont désignées sous le terme général de spectrométrie de flamme. Ce sont des techniques d'analyse élémentaire qui utilisent les propriétés spectroscopiques de l'atome dans le domaine UV-visible. Pour ce faire, les substances à analyser sont atomisées, par exemple à l'aide d'une flamme très chaude qui fournit à l'échantillon une énergie suffisante pour rompre ses liaisons chimiques. Il en résulte un ensemble d'atomes appelé « réservoir d'atomes » dont une partie peut être excités :



L'énergie d'excitation peut être communiquée par la chaleur de la flamme (émission) ou par un faisceau lumineux (absorption). La nature de l'absorption ou de l'émission est caractéristique des atomes présents et peut être mesurée quantitativement. Les bandes d'absorption et d'émission étant très étroites (spectres atomiques), cela permet la détermination aisée des constituants d'un mélange.

II.2 Absorption atomique

Cette technique est largement répandue et sert à l'analyse qualitative et quantitative. Les atomes sont irradiés par un faisceau lumineux monochromatique, dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément à doser. Ce critère constitue l'aspect qualitatif de l'analyse. La détermination quantitative requière un étalonnage spécifique de l'appareil analytique (voir cours de chromatographie quantitative).

II.2.1 Instrumentation

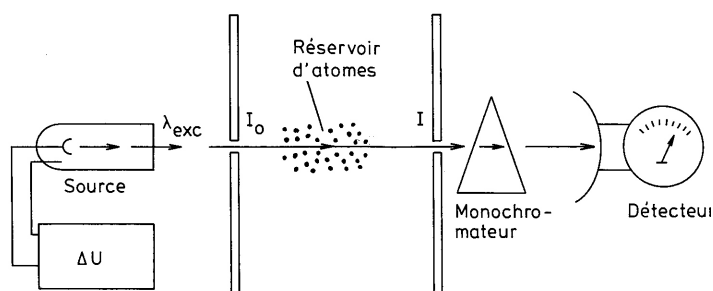


Figure 1 : Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique

L'usage d'un monochromateur est indispensable, malgré l'emploi d'une source monochromatique spécifique. Il faut en effet éviter que la lumière parasite issue de la flamme (émission d'autres atomes) n'atteigne le tube photomultiplicateur, perturbant ainsi la mesure. Le monochromateur doit avoir une résolution élevée, car les bandes des spectres atomiques sont très étroites (0.001-0.01 nm).

La **source lumineuse** doit posséder les caractéristiques suivantes :

- Longueur d'onde correspondant à l'élément à doser
- Bande passante d'émission très étroite
- Intensité et stabilité élevées

Les lampes les plus utilisées sont les **lampes à cathode creuse** (Figure 2):

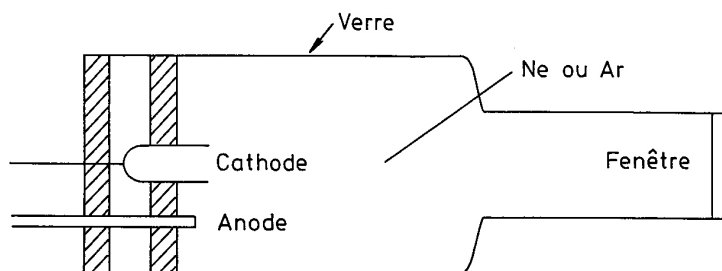


Figure 2 : Lampe à cathode creuse

La cathode est un petit cylindre construit avec l'élément dont on désire obtenir l'émission et par conséquent de la nature de l'élément à doser. Il en existe pour 64 éléments différents.

Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, une partie des atomes du gaz se trouvent ionisés. Les cations ainsi formés viennent heurter la cathode qui, sous l'impact, éjecte quelques uns des atomes la constituant. Ces derniers sont excités par collision avec les particules de gaz et se dés excitent en émettant des photons d'énergie caractéristique. La cathode peut être constituée d'un alliage ; la lampe est alors utilisable pour analyser plusieurs éléments.

Le réservoir d'atomes est très souvent produit à l'aide d'une flamme, par pulvérisation directe de la solution à analyser à l'aide d'un nébuliseur (figure 3).

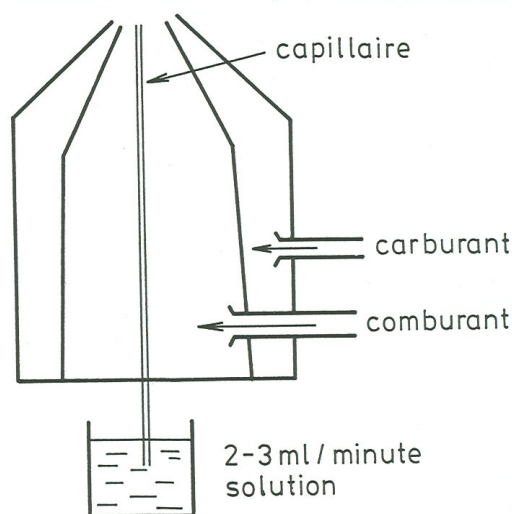


Figure 3 : Schéma d'un nébuliseur

Le débit de la solution doit être aussi constant que possible pour obtenir une concentration homogène d'élément à doser dans la flamme.

Les débits des gaz sont réglés avec une très grande précision pour obtenir une température de flamme constante et doivent être optimisés pour chaque brûleur. La température de flamme dépend de la nature des gaz utilisés (carburant et comburant) ainsi que du rapport carburant/comburant :

Carburant	Comburant air	Comburant oxygène
Gaz de ville	1 700°C	2 700°C
Propane	1 900°C	2 800°C
Hydrogène	2 100°C	2 800°C
Acétylène	2 400°C*	3 000°C **
Cyanogène	-	4 700°C

* Le plus utilisé

** comburant = N₂O

Les processus chimiques et physiques que subit l'élément à doser sont présentés ci-dessous :

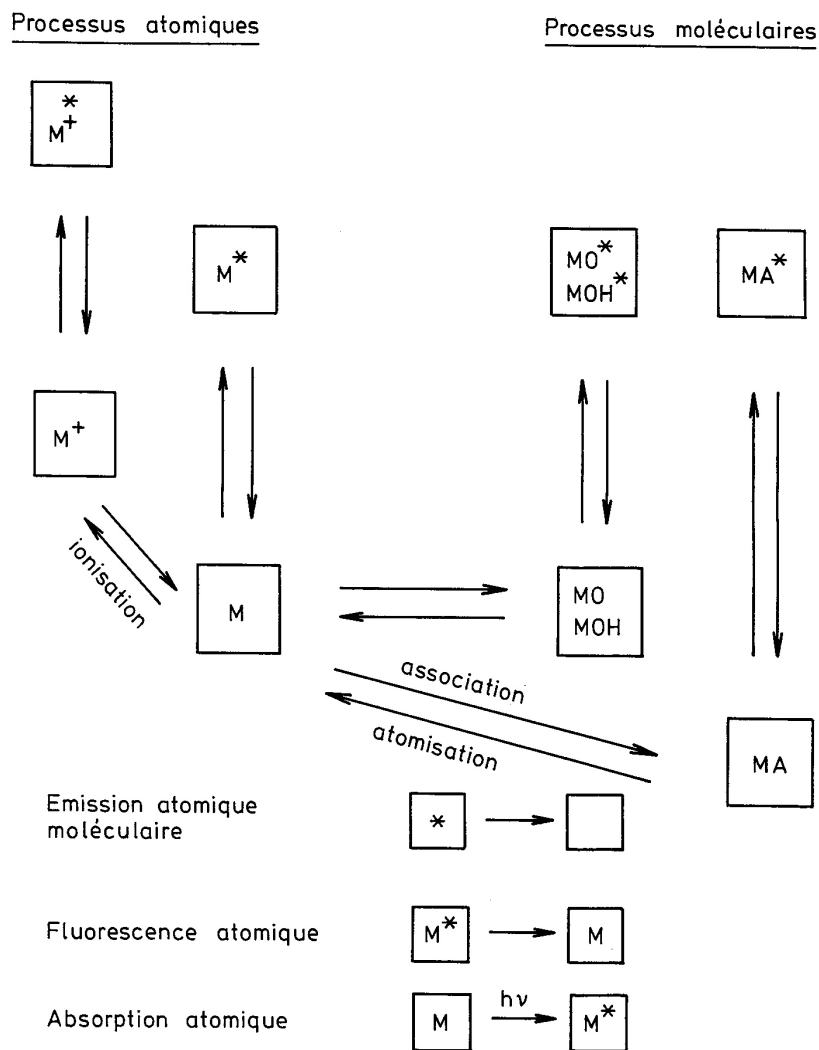


Figure 4 : Schéma des différents processus présents dans la flamme

II.2.2 Phénomènes se déroulant dans la flamme

Les phénomènes se déroulant dans la flamme peuvent être schématisés de la manière suivante :

- 1° Formation d'un aérosol liquide/gaz par réduction des dimensions des gouttelettes formant la solution à analyser, début d'évaporation du solvant.
- 2° Formation d'une solution sursaturée dans chaque gouttelette (diminution du volume des gouttelettes).
- 3° Formation d'un aérosol solide/gaz.

4° Atomisation et production d'un nuage d'atomes neutres qui peuvent participer à plusieurs processus (Figure 4), principalement : ionisation sous l'effet de la chaleur, associations entre eux ou avec d'autres atomes se trouvant dans la flamme (par exemple O_2), excitation par la flamme ou par le rayonnement de la lampe.

Le processus intéressant pour les mesures d'absorption atomique est l'excitation $M \rightarrow M^*$ que provoque le passage d'un faisceau lumineux à travers la flamme. L'amplitude de ce phénomène et la limite de détection sont liées à la concentration en atomes libres dans la flamme qui dépend des facteurs suivants :

- rendement d'atomisation
- taux d'ionisation
- excitation par la flamme

II.2.3 Analyses quantitatives

La loi de Lambert-Beer est applicable :

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (1)$$

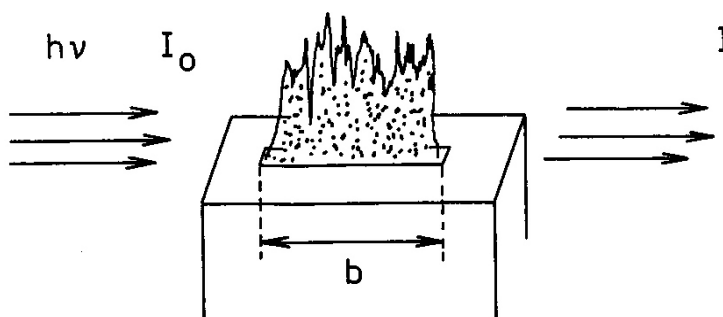


Figure 5 : Application de la loi de Lambert-Beer en absorption atomique

Pour de très faibles concentrations ($I/I_0 \approx 1$), on peut démontrer que la différence $I'_{(\text{flamme}+\text{solvant})} - I_{(\text{flamme}+\text{solution à analyser})}$ est aussi proportionnelle à c :

$$A' = -\log(I'/I) = 0.43 \cdot \ln(I'/I) = \frac{I'/(I-1)}{2.3 \cdot (I'/I)} = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

$\frac{I'/(I-1)}{2.3 \cdot (I'/I)}$ est le 1^{er} terme du développement de $\ln(I'/I)$, ainsi :

$$(I-I') = \text{constante} \cdot c. \quad (2)$$

Expérimentalement, ni l'équation (1), ni (2), ne sont valables sur un grand intervalle de concentration. Par conséquent, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage $I_0 - I_{\text{standard}} = f(c)$ pour l'analyse de chaque élément.

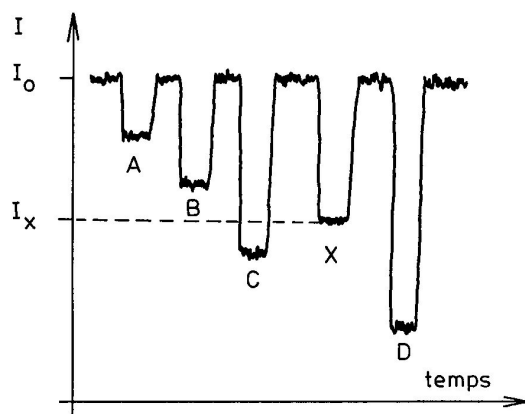


Figure 6a

Signal d'absorption atomique (A, B, C, D = standards de concentrations connues, X = solution de concentration inconnue)

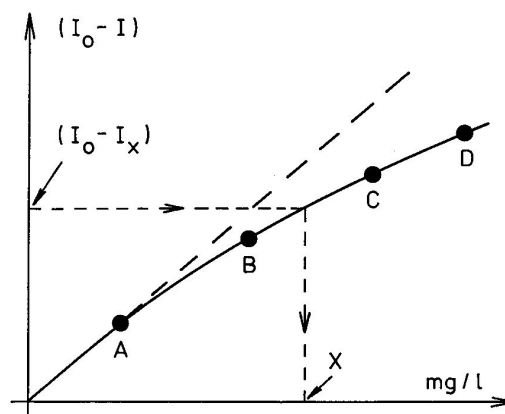


Figure 6b

La déviation par rapport à la linéarité intervient lorsque A est supérieure à 0,25. Elle provient de la lumière diffuse, de diverses inhomogénéités (température, géométrie de flamme), d'un élargissement de la bande d'absorption, etc...

Les spectromètres actuels fonctionnent selon le principe du double faisceau et sont équipés de microprocesseurs qui effectuent automatiquement le calibrage à partir de l'équation :

$$c = \frac{k_1 A + k_3 A^2}{k_2 A - 1} \quad (3)$$

Pour ce faire, il faut s'adresser au mode d'emplois de l'appareil qu'on utilise.

II.2.4 Sensibilité et limite de détection

En absorption atomique, la sensibilité est définie comme étant la concentration d'un élément produisant un signal $I = 0.01 \cdot I_0$, donc une absorbance de 0.0044.

$$\text{Sensibilité} = 0.0044 \cdot (\text{concentration du standard}) / (\text{absorbance mesurée}) \quad (3)$$

La limite de détection d'un élément A correspond à la concentration en A pour laquelle l'intensité du signal mesuré détermine un rapport signal/bruit de fond égal à 3.

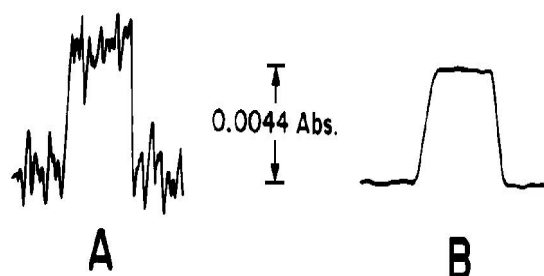


Figure 7 : Sensibilité et limite de détection

A et B ont la même sensibilité (1 mg/L), mais des limites de détection différentes :

A : 1 mg/L et B : \ll 1 mg/L

II.2.5 Interférences

Le terme d'interférences recouvre tous les phénomènes susceptibles de gêner la mesure : interférences chimiques, différence de ionisation, effets de matrice (nature chimique du solvant de dilution), émission de l'élément à doser, interférences spectrales, absorption de la flamme et lumière diffuse.

A l'exception du dernier type d'interférence présenté, il est possible de contrecarrer toutes les autres en utilisant la méthode des ajouts dosés et à condition de travailler sur le domaine linéaire de la courbe de calibration (voir cours de chromatographie quantitative).

II.2.6 Méthodes spéciales

Toute une série de méthodes spéciales ont été développées pour des dosages particuliers, notamment pour l'analyse de traces. La plupart de ces méthodes n'utilisent pas la flamme pour atomiser les échantillons mais : un four à graphite, une vaporisation assistée par laser, la méthode des hydrures...

III Partie pratique

III.1 Introduction

Dans le cadre de cette série d'expériences, nous allons nous intéresser à la détermination quantitative de la teneur en calcium et magnésium d'une pastille de Berocca par la méthode de l'étalonnage externe.

III.2 Manipulations

III.2.1 Préparation de la solution échantillon mère

Préparer un ballon jaugé de 100 mL surmonté d'un entonnoir de 5 cm. Peser 3 fois une pastille de Berocca puis placer la dans l'entonnoir. Arroser la pastille à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 2% jusqu'à dissolution. Après avoir rincé l'entonnoir, le retirer et compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'acide nitrique à 2%.

III.2.2 Etalonnage du spectrophotomètre et analyse de l'échantillon

- Préparer des solutions standards de calcium dans des ballons jaugés de 50 mL. Les concentrations des solutions standards s'étaleront de 0.5 à 5 mg/L par incrément de 0.5 mg/L. Ces solutions seront préparées à l'aide d'une solution mère en calcium à 100 mg/L dans l'acide nitrique à 2%. La dilution s'effectuera à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 2%.
- Préparer des solutions standards de magnésium dans des ballons jaugés de 50 mL. Les concentrations des solutions standards s'étaleront de 0.05 à 0.5 mg/L par incrément de 0.05 mg/L. Ces solutions seront préparées à l'aide d'une solution mère en magnésium à 100 mg/L dans l'acide nitrique à 2%. La dilution s'effectuera à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 2%.
- Démarrer l'appareil d'absorption atomique et choisissez la méthode d'étalonnage externe. On effectuera pour chaque étalon 5 mesures avec un temps d'acquisition de 3 s.
- Faire un blanc sur une solution d'acide nitrique à 2%.
- Construisez la courbe de calibration de l'appareil à l'aide des solutions standards que vous avez préparées.

- Une fois la courbe de calibration terminée, doser les éléments spécifiques de la solution échantillon mère. Attention, la solution échantillon mère est trop concentrée pour être analysée comme telle. Sachant qu'une pastille de Berroca est annoncée comme contenant 100 mg de calcium et de 100 mg de magnésium, une dilution de la solution mère est donc nécessaire pour obtenir des concentrations compatibles avec vos domaines d'étalonnage. A vous de trouver le bon rapport de dilution pour élaborer 100 ml d'une solution échantillon analysable.

IV Compte-rendu

IV.1 Analyse qualitative

- Expliquer succinctement sur quel principe repose une analyse qualitative en spectroscopie d'absorption atomique.

IV.2 Analyse quantitative

- Les courbes exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en éléments étalons ont été calculées par le logiciel. Recalculer les droites d'étalonnage (voir statistiques) et donner les erreurs sur l'ordonnée à l'origine et sur la pente et ainsi que l'erreur moyenne due à la régression pour chaque élément. Comparer avec ce que vous donne le logiciel. A l'aide des courbes d'étalonnage, calculer les limites de détection et de quantification des éléments dosés.
- Donner la teneur en calcium et magnésium de la pastille de Berocca analysée. Exprimer l'erreur de mesure sur les concentrations des éléments analysés. Exprimer finalement l'erreur de mesure sur les masses en éléments analysés.
- Exprimer les pourcentages massiques en calcium et magnésium de la pastille de Berocca analysée en explicitant la précision sur chaque valeur.