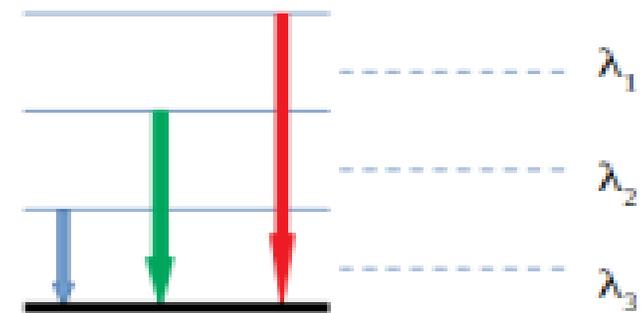


II- 2- Spectroscopie d'Emission

La spectroscopie d'émission atomique (AES) est une méthode d'analyse chimique qui utilise l'énergie thermique émise par une flamme , un plasma, un arc ou une étincelle pour déterminer la quantité d'un élément dans un échantillon.

L'énergie thermique excite également les atomes dans des états électroniques excités qui émettent ensuite des rayonnements électromagnétiques UV ou visible lorsqu'ils reviennent à l'état électronique fondamental.

Dans cette technique on obtient un spectre de raies claires sur fond noir (Spectre d'émission) qui correspond aux atomes ou ions excités .



Passage des atomes de l'état excité à l'état fondamental avec émission de lumière

II-2-1- Source d'excitation

- La flamme (Photométrie d'émission de flamme).
- La torche à plasma (Spectrométrie d'émission optique à plasma par couplage inductif = Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ICP-OES).
- Étincelle et arc

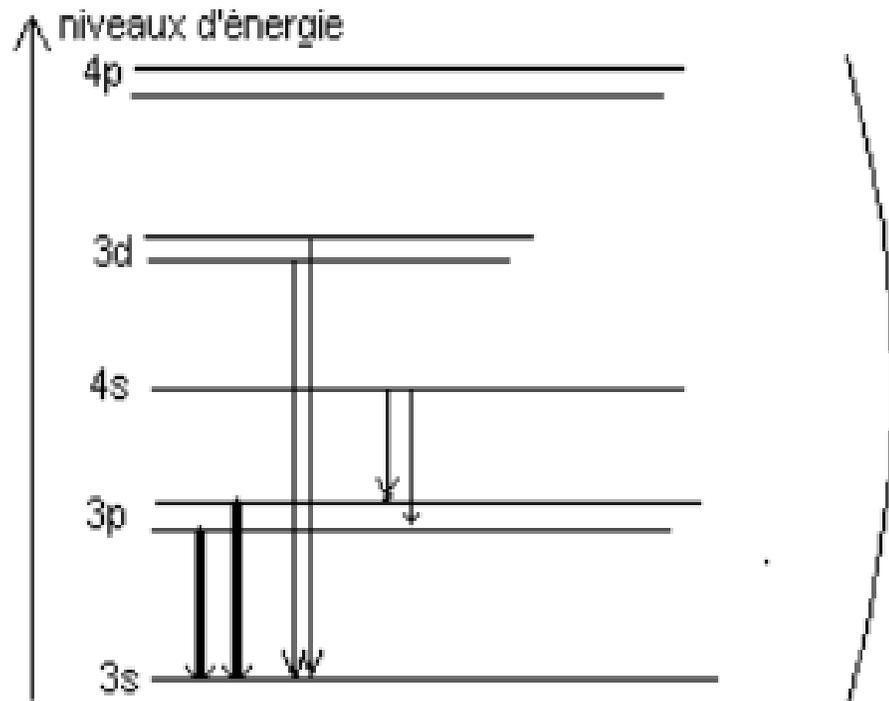
La flamme

Les flammes utilisées dans les appareils de mesure à flamme atteignent 2000 à 3000 °C et permettent l'émission par les atomes des séries des alcalins (Na, K, Li), de quelques alcalino-terreux (Ba) et de quelques autres métaux.

La chaleur de la flamme évapore le solvant et rompt les liaisons intramoléculaires pour créer des atomes libres. L'énergie thermique excite aussi les atomes dans leurs états électroniques excités et qui émettent par la suite de la lumière lorsqu'ils reviennent à leur état électronique fondamental.

L'atomisation puis l'excitation d'atomes d'un échantillon à doser par transfert à très haute température

En photométrie d'émission atomique, on mesure l'émission pour une longueur d'onde caractéristique de l'atome à doser pour laquelle l'émission est intense : c'est l'aspect sélectif des mesurages réalisés. Ainsi 589 nm est caractéristique du sodium ; 766-769 nm caractéristique du potassium ...



==> spectre des raies discontinues aux longueurs d'ondes caractéristiques de l'atome de sodium

les 2 transitions 3p ---> 3s sont les plus fréquentes et correspondent à 2 raies très lumineuses à 589,0 et 589,6 nm

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} ;$$

$$\text{donc } \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

avec :

h constante de Planck,
c célérité de la lumière,

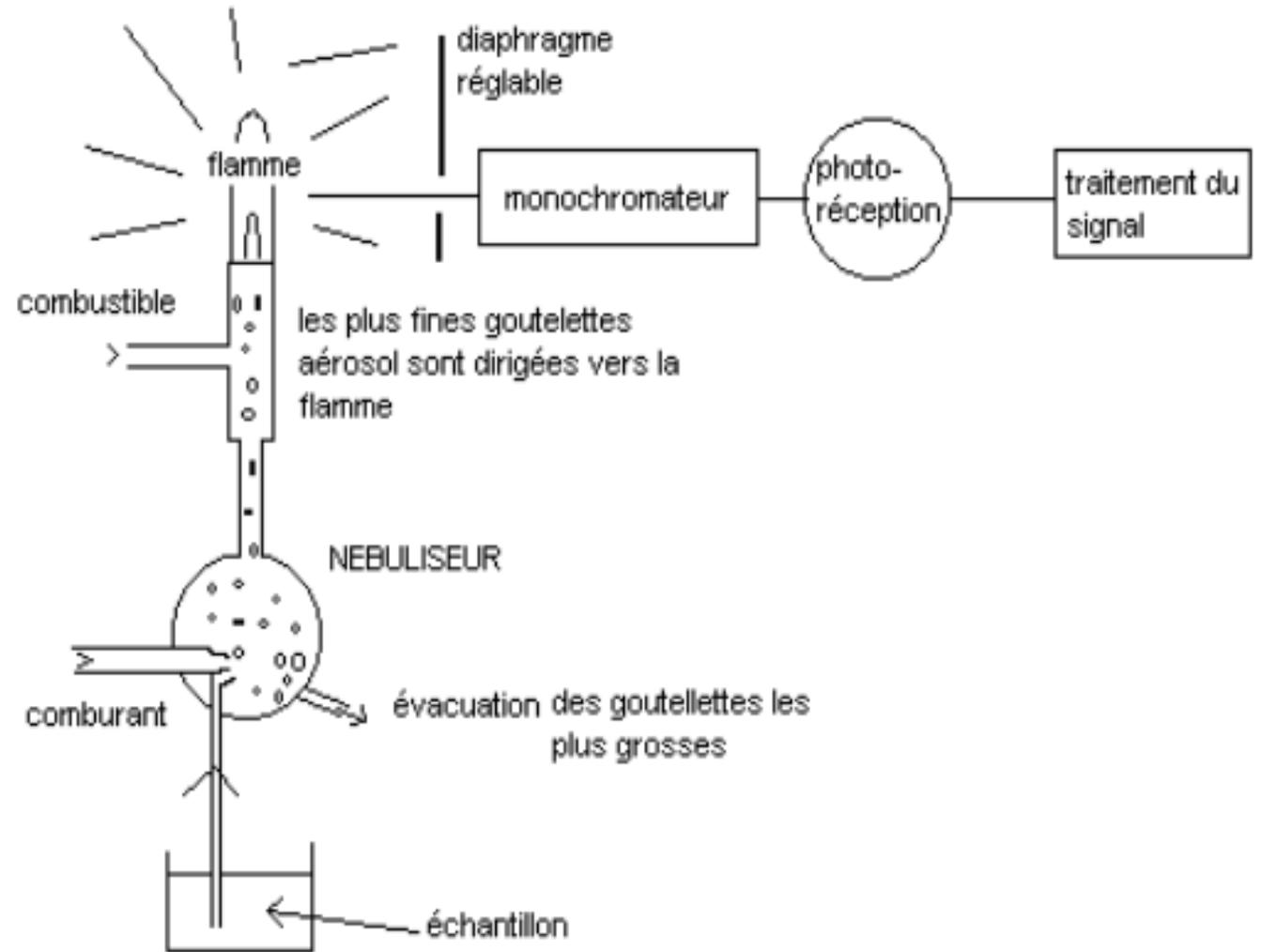
\nu fréquence,

\lambda longueur d'onde,

ΔE saut d'énergie.

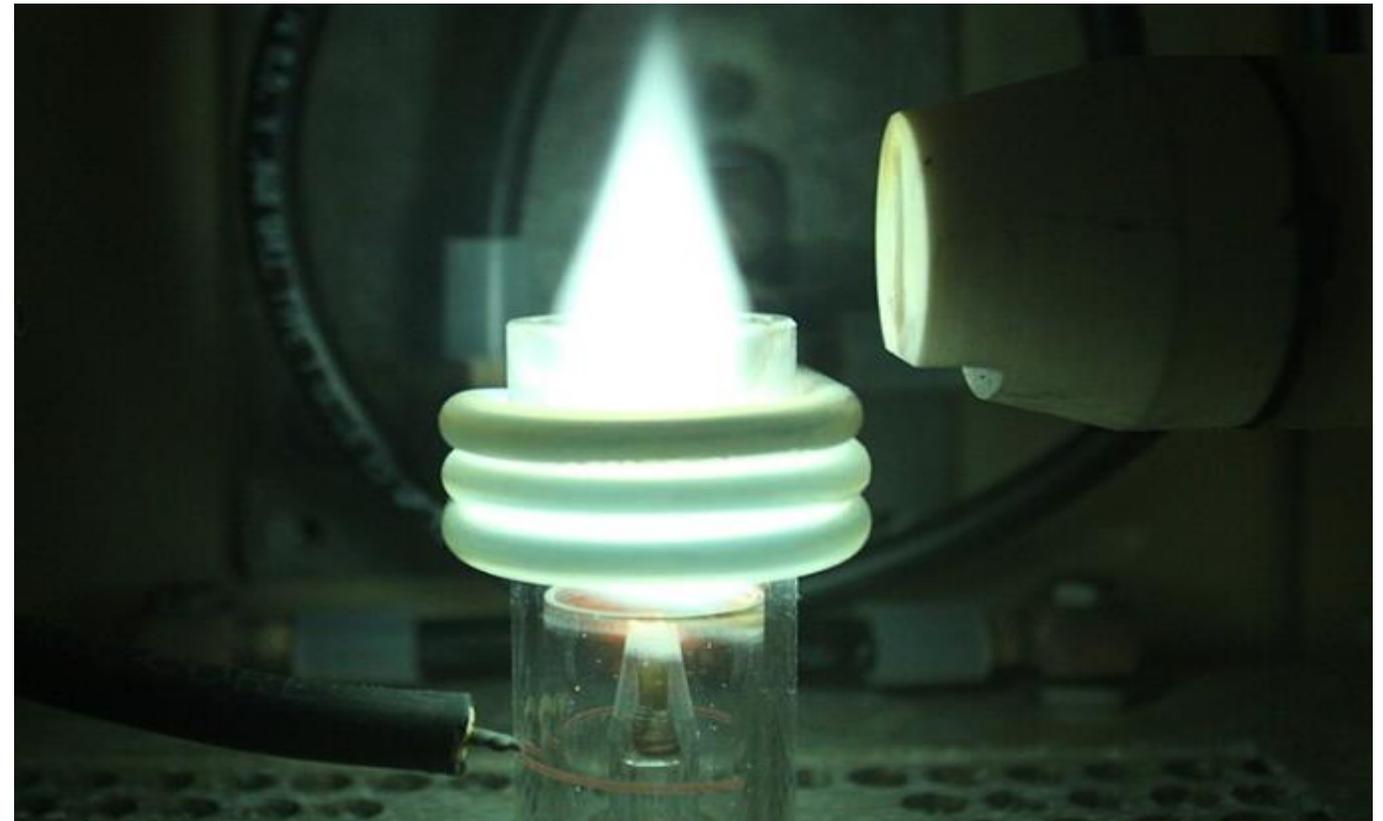
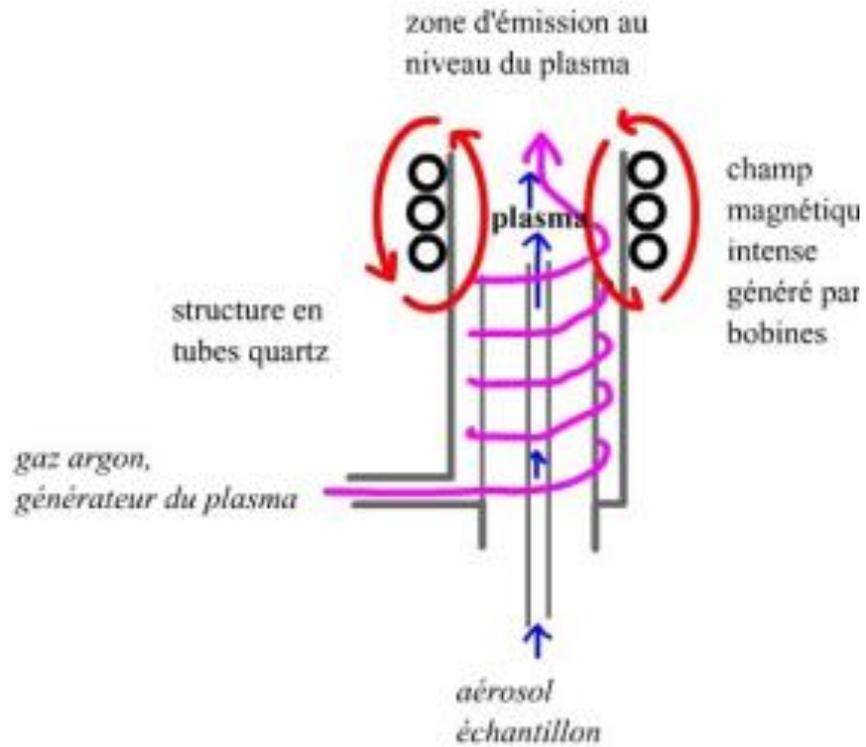
Schéma de principe d'un photomètre de flamme

- Arrivées à débits contrôlés (par contrôle de pression) des gaz comburant et combustible
- nébuliseur nébulisant l'échantillon à débit constant dans la flamme
- brûleur
- fente de sortie mesurant le flux émis dans une zone de flamme de température constante
- sélection d'une longueur d'onde caractéristique du spectre de raies de l'atome à mesurer
- photoréception de l'émission
- traitement du signal.



Plasma à couplage inductif

Torche à plasma d'argon : De l'argon est introduit dans l'axe d'une bobine d'induction alimentée par un courant électrique de haute fréquence. Après « allumage » par introduction d'une pièce métallique à l'intérieur des spires (de la bobine), il va se créer un plasma d'argon vers 6000 à 10000°C (l'argon est en partie ionisé dans le plasma). L'échantillon est introduit sous forme d'un aérosol gainé d'argon.



Source d'émission atomique à plasma à couplage inductif

Étincelle et arc

La spectroscopie d'émission atomique à étincelle ou à arc est utilisée pour l'analyse des éléments métalliques dans les échantillons solides.

Pour les matériaux non conducteurs, l'échantillon est broyé avec de la poudre de graphite pour le rendre conducteur . Dans les méthodes traditionnelles de spectroscopie à arc, un échantillon du solide était généralement broyé et détruit au cours de l'analyse. Un arc électrique ou une étincelle traverse l'échantillon, le chauffant à une température élevée pour exciter les atomes qu'il contient. Les atomes d'analyte excités émettent de la lumière à des longueurs d'onde caractéristiques qui peuvent être dispersées avec un monochromateur et détectées. Dans le passé, les conditions d'étincelle ou d'arc n'étaient généralement pas bien contrôlées, les analyses des éléments de l'échantillon étaient quantitative . Cependant, les sources d'étincelles modernes avec des décharges contrôlées peuvent être considérées comme quantitatives.

Les analyses d'étincelles quantitatives et qualitatives sont largement utilisées pour contrôler la qualité de production dans les fonderies et les installations de moulage des métaux.

Les avantages de l'ICP-AES sont une excellente limite de détection et une plage dynamique linéaire, une capacité multiéléments, une faible interférence chimique et un signal stable et reproductible. Les désavantages sont les interférences spectrales (beaucoup de raies d'émission) le coût, et les frais d'exploitation, et le fait que les échantillons doivent généralement être dans une solution liquide.

II-2-2 Analyse élémentaire qualitative et quantitative

La spectrométrie d'émission atomique est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et quantitative.

La SEA permet d'identifier les éléments d'un échantillon de composition inconnue ou l'intensité du rayonnement émis est proportionnelle à la concentration de l'analyte considéré: $I_e = KC$

L'or de l'excitation, pour chaque atome, il existe plusieurs possibilités de retour à l'état fondamentale.

Donc, le spectre de l'émission atomique présente plusieurs raies d'émission, qui constituent une empreinte de l'élément à doser contrairement à la SAA, où les mesures se font sur une longueur d'onde, sélectionnée par la bande passante (le spectre présente une seule bande d'absorption).

Exemple de dosage par photométrie de flamme

Dosage des ions potassium dans une eau minérale

On réalise par dilution une gamme étalon de solutions de chlorure de potassium de concentration massique connue en ions potassium.

On aspire de l'eau distillée et on impose la valeur d'affichage 0 (bouton blank).

On aspire la solution étalon la plus concentrée et on impose une valeur d'affichage 100.

On note toutes les valeurs d'affichage obtenues pour les autres solutions étalons.

On trace la courbe de la concentration massique en ions potassium en fonction de la valeur de l'affichage.

Puis on aspire de l'eau minérale : l'affichage indique 61. On déduit graphiquement que la concentration massique des ions potassium dans l'eau de Volvic est 6,2mg/L. Ceci est en parfait accord avec l'indication sur l'étiquette de la bouteille d'eau minérale.

En théorie, si on choisit de mesurer le rayonnement émis à une longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser, l'intensité est proportionnelle à sa concentration.

