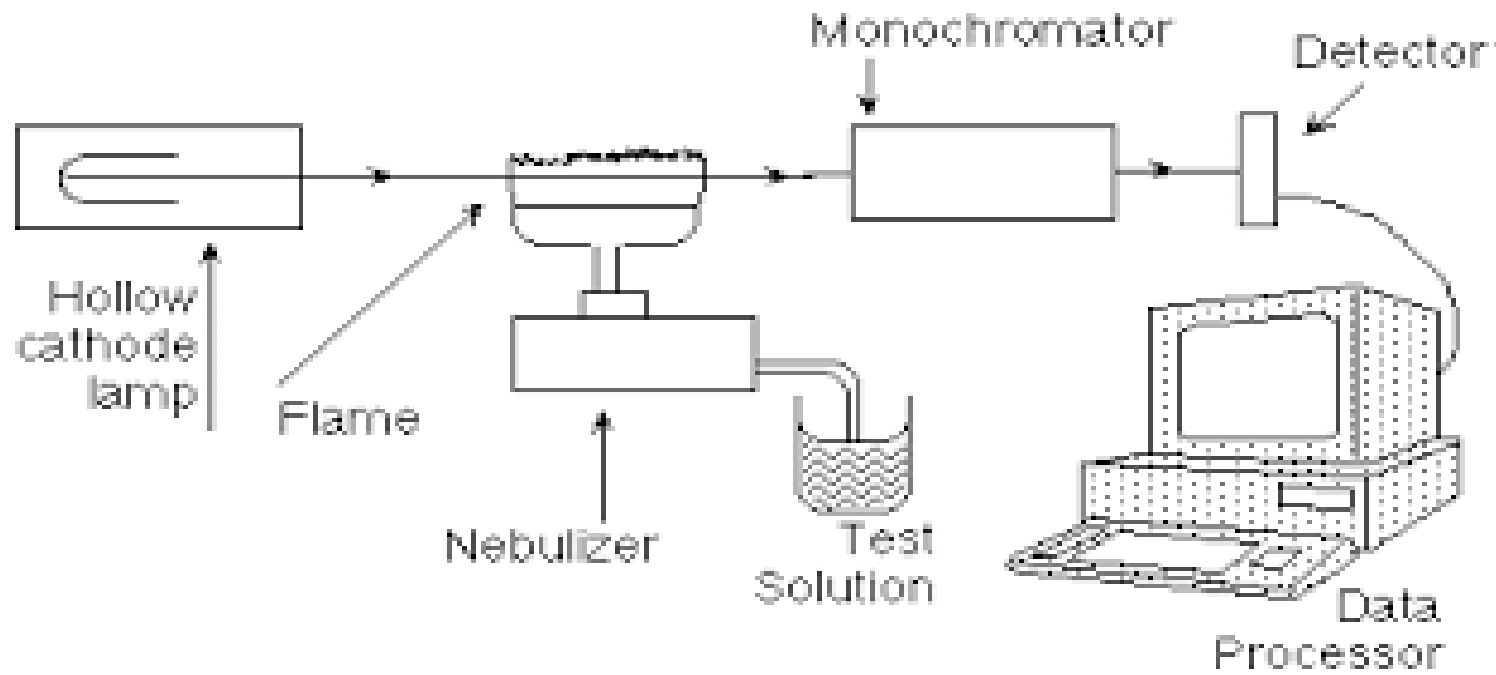
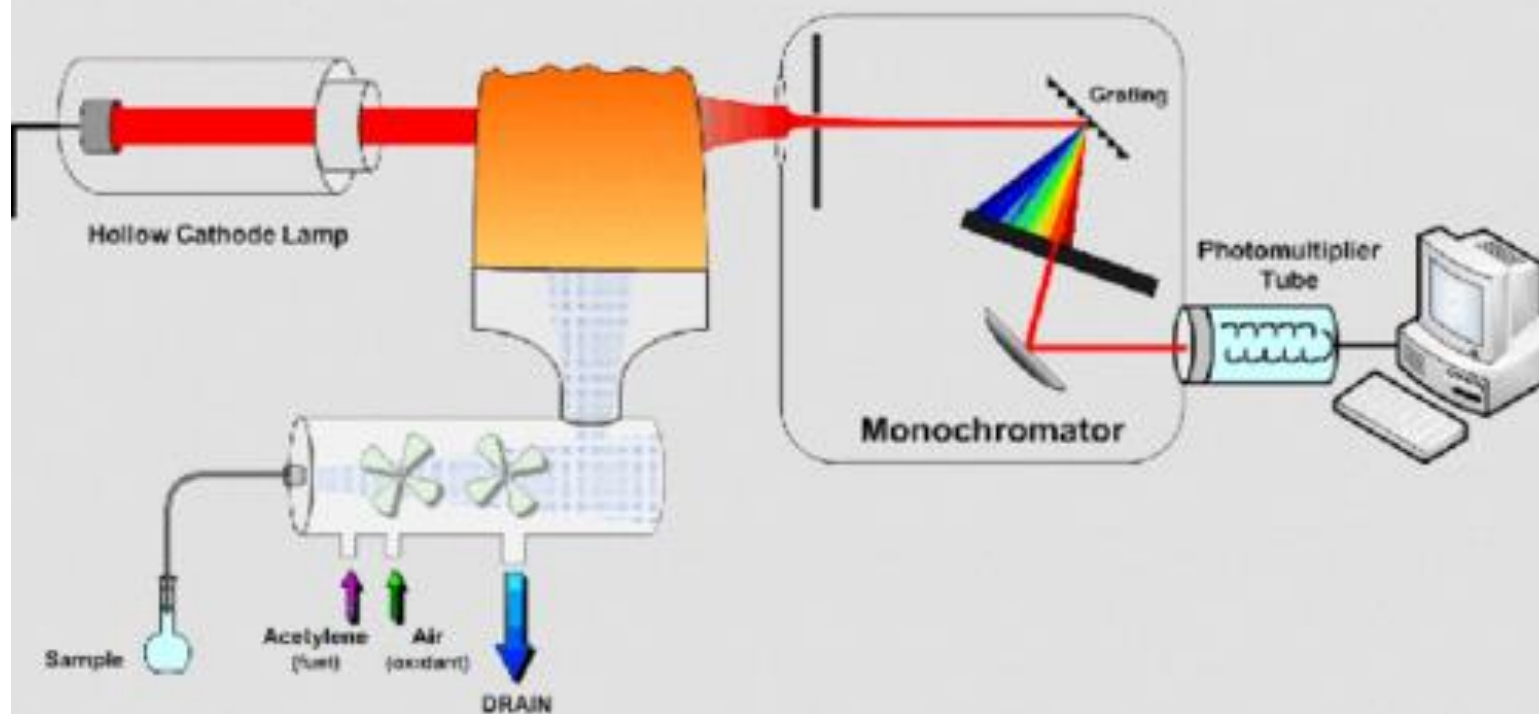


II-1- 9- Instruments de base de l'absorption atomique.

Un spectromètre d'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 détecteur.



Atomic Absorption Spectroscopy



Source de Radiation

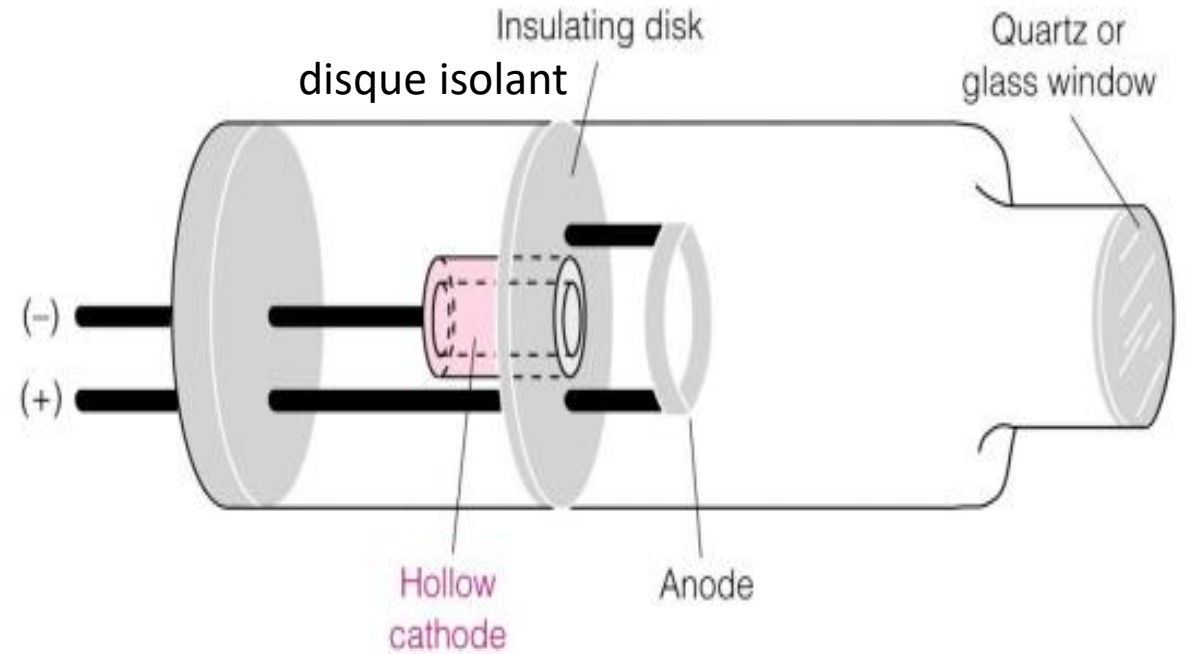
Généralement, chaque lampe est dédiée à l'analyse d'un seul élément, bien que dans certains cas, certains éléments peuvent être combinés dans une seule lampe.

- 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.

lampes à cathode creuse

C'est un tube avec une fenêtre frontale en quartz

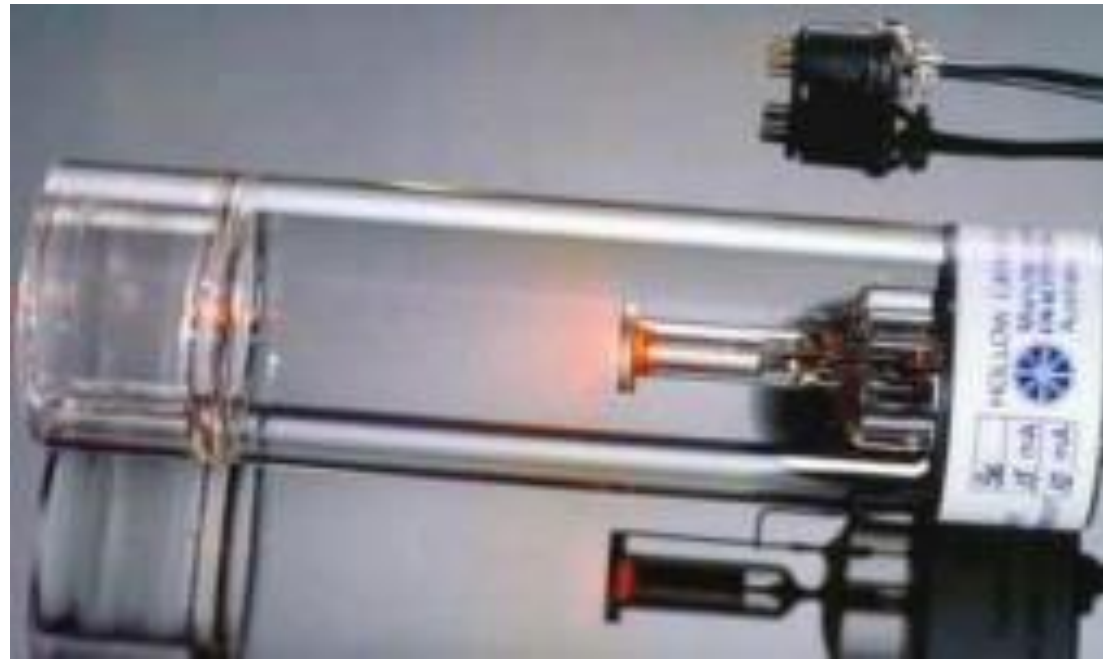
- Contient une anode de tungstène et une cathode cylindrique, le matériau dont est le même élément que celui de l'échantillon à déterminer.
- Le passage d'une tension continue à travers la lampe produit les lignes spécifiques de ces éléments.
- Le tube de verre est rempli de néon ou d'argon à une pression de 1 à 5 torr.



Une lampe à cathode creuse mono élément ou multiélément. doit impérativement générer une raie d'émission étroite pour l'élément à déterminer. Cette raie d'émission doit être d'une pureté spectrale et d'une intensité suffisantes pour permettre un étalonnage convenable (linéaire, de préférence) avec un bruit de fond faible.

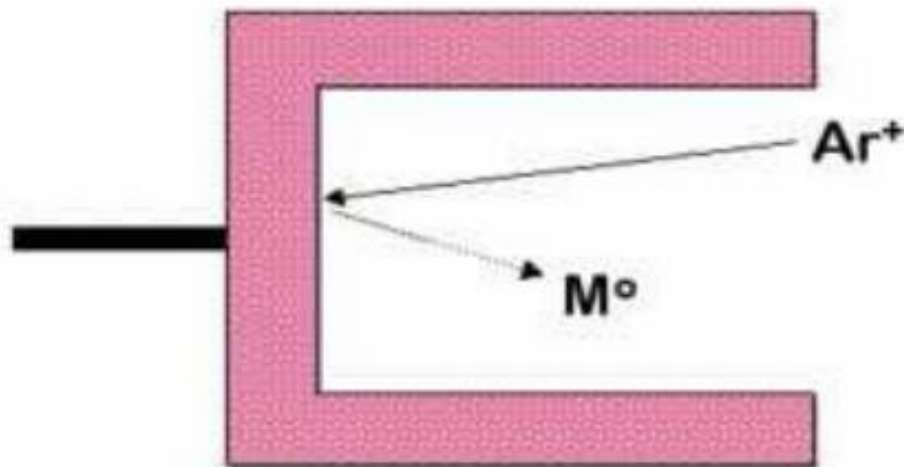
Fonctionnement de la lampe à cathode creuse

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.



Hollow cathode lamp

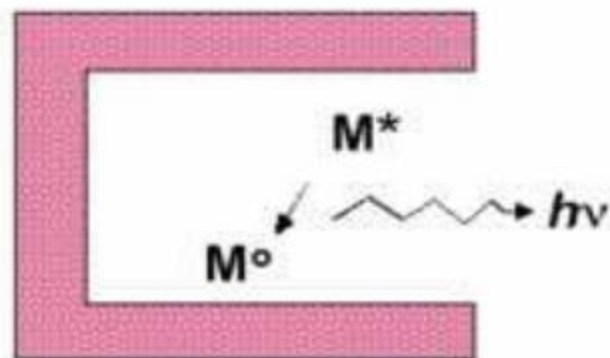
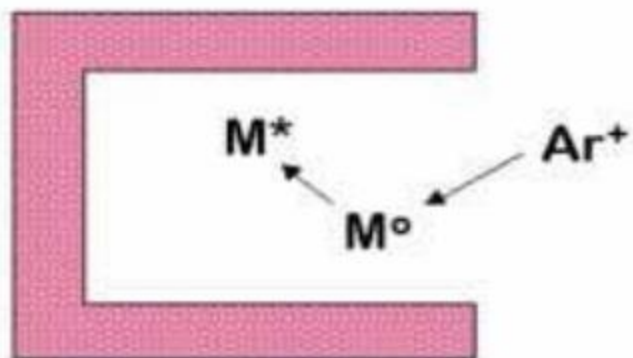
The lamp is filled with an inert gas like argon or neon.
When a potential is applied, it causes the gas to become excited and it is driven towards the cathode.



Metal atoms are then sputtered off the surface of the cathode.

Hollow cathode lamp

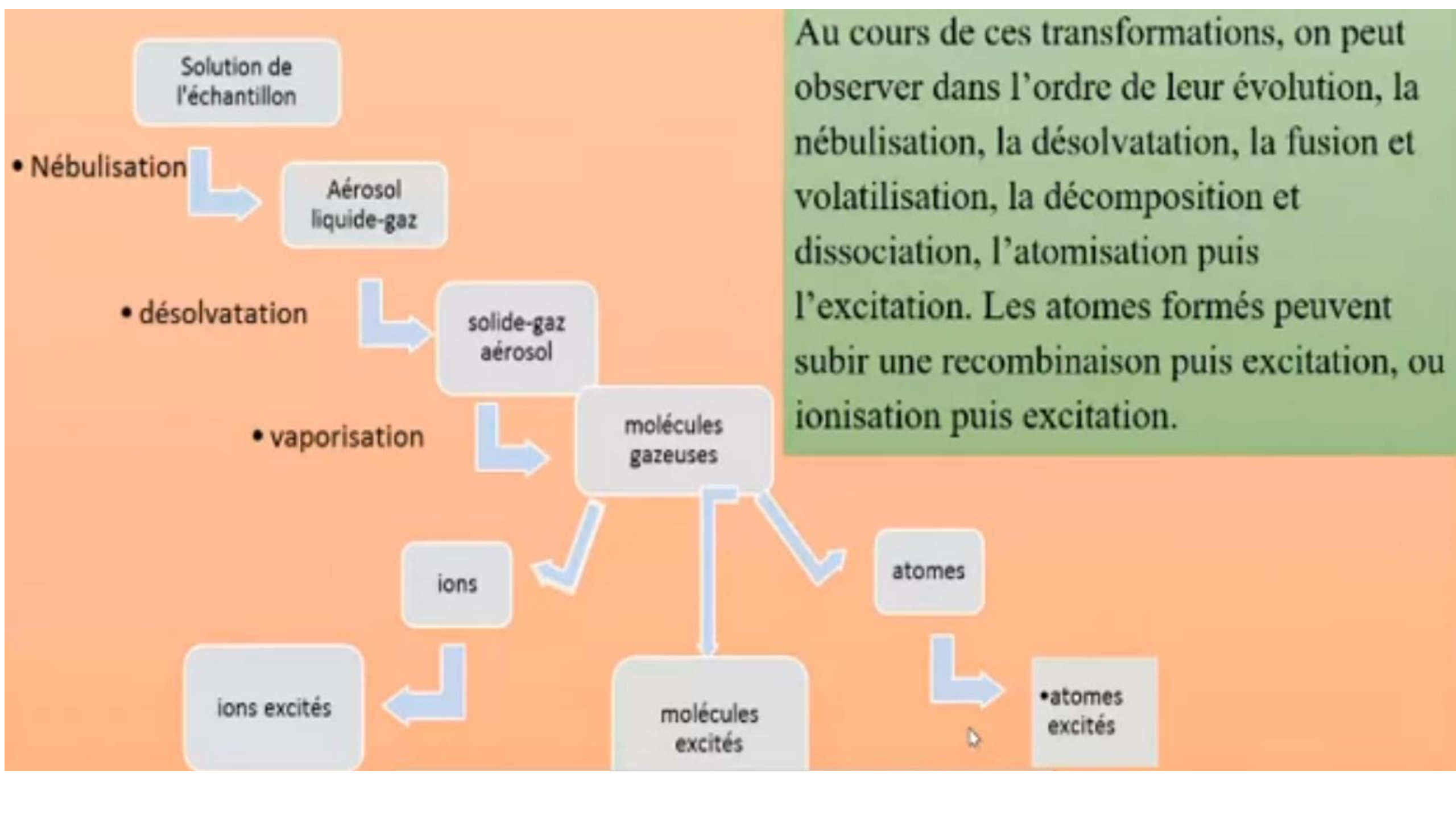
Repeated bombardment of the metal atom by the gas causes it to be excited. It ultimately relaxes, producing specific atomic emission lines.



Le nébuliseur

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.



Au cours de ces transformations, on peut observer dans l'ordre de leur évolution, la nébulisation, la désolvatation, la fusion et volatilisation, la décomposition et dissociation, l'atomisation puis l'excitation. Les atomes formés peuvent subir une recombinaison puis excitation, ou ionisation puis excitation.

Atomisation

Opération de pulvérisation d'un concentré liquide sous forme dispersée de micro-gouttelettes grâce à une turbine rotative ou bien des buses fixes. Ce principe permet un séchage instantané dans un courant d'air chaud, et l'obtention de microparticules

Types d'atomiseurs

Flamme

Électrothermique

Spécial

Décharge lumineuse

Génération d'hydrure

Vapeur froide

La flamme



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

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. v

Types de flammes

Carburant / Oxydant

acetylene / air

acetylene / N₂O

acetylene / O₂

Temperature

2100 °C – 2400 °C

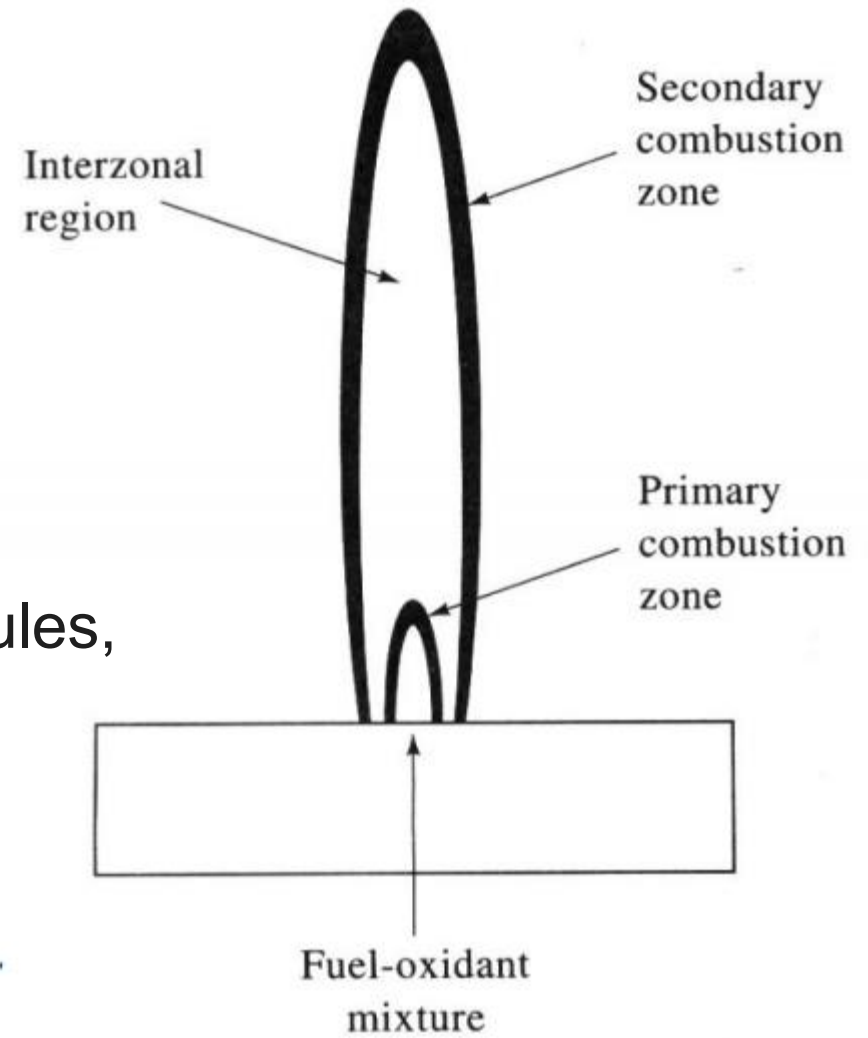
2600 °C – 2800 °C

3050 °C – 3150 °C

La sélection du type de flamme dépend de la température de volatilisation de l'atome à étudier.

Structure de la flamme

- Zone de combustion primaire - décomposition initiale, moléculaire fragments, cool,
- La région interzonale est la partie la plus chaude de la flamme, la plus atomique. fragments et utilisés pour l'émission/fluorescence
- Zone de combustion secondaire - refroidisseur, conversion des atomes en atomes stables molécules, oxydes.



A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite.

Atomisation par électrothermie (graphite furnace)

- **Dans ce cas, l'atomisation est réalisée dans un four en graphite porté à haute température.**
- **L'échantillon solide ou liquide est placé dans une nacelle.**
- **Ce tube peut atteindre des T° voisines de 3000°K .**
- **Ce dispositif produit une plus forte densité d'atomes → multiplier la sensibilité par 1000.**

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.

Spectroscopie d'absorption atomique

Couverture élémentaire en SAA

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	De	Sn	SB	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	À	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	AM	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mo	No n	Lr	

II-1- 9- Mesures

Préparation de l'échantillon

On travaille toujours en solution. Si l'échantillon est solide (mise en solution ou en suspension ou minéralisation).

Ce sont des solutions aqueuses avec, parfois, addition d'un solvant organique. Ces solutions sont souvent très diluées.

Dosage

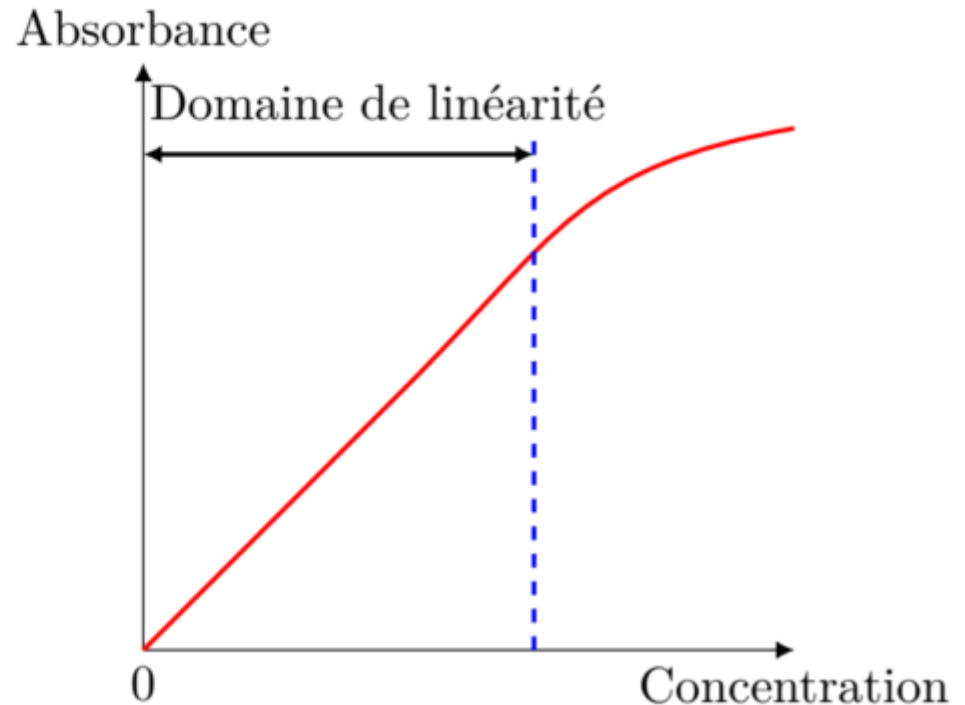
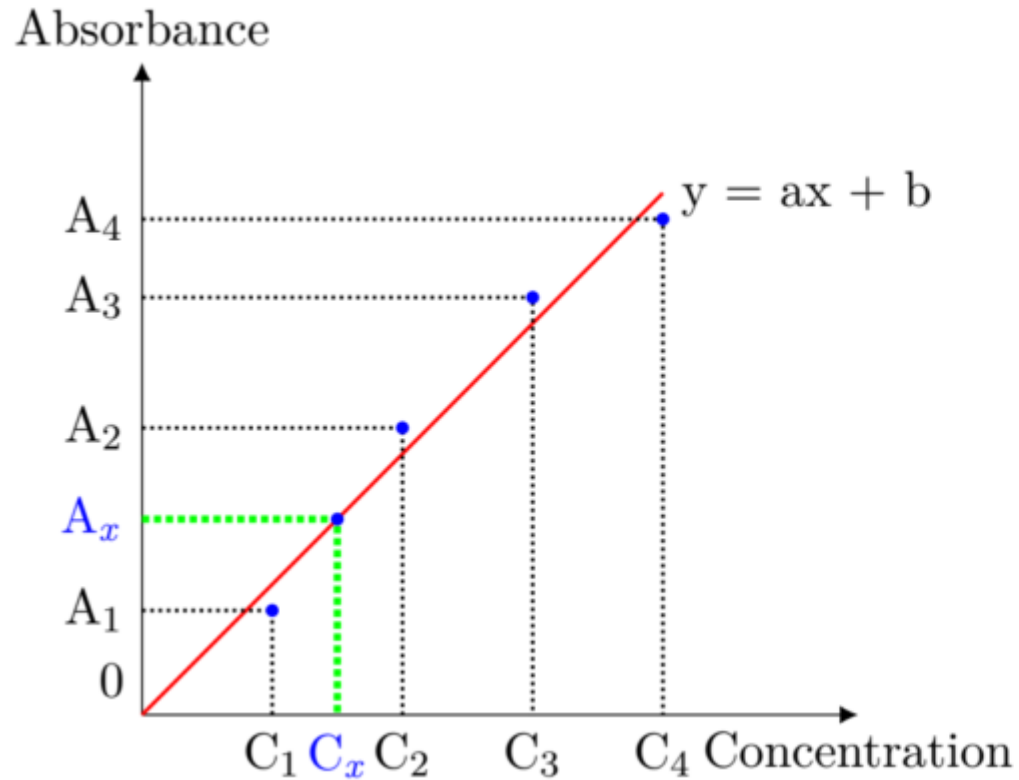
La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode analytique comparative ; elle implique un étalonnage **externe** ou interne.

On prépare ainsi un certain nombre de solutions de concentrations connues : C_0, C_1, C_2, C_n , et la solution de concentration inconnue C_x . On mesure ensuite les absorbances A_0, A_1, A_2, A_3, A_n et on détermine la concentration C_x à partir de l'absorbance A_x de l'échantillon.

On recherche la fonction : $y = ax + b$. Avec y : Absorbance, x : la concentration de l'élément métallique.

La quantité d'énergie absorbée durant le processus d'excitation est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Il faut toujours vérifier que le domaine des mesures est linéaire .



<https://chimieanalytique.com/spectrophotometrie-absorption-atomique//2>

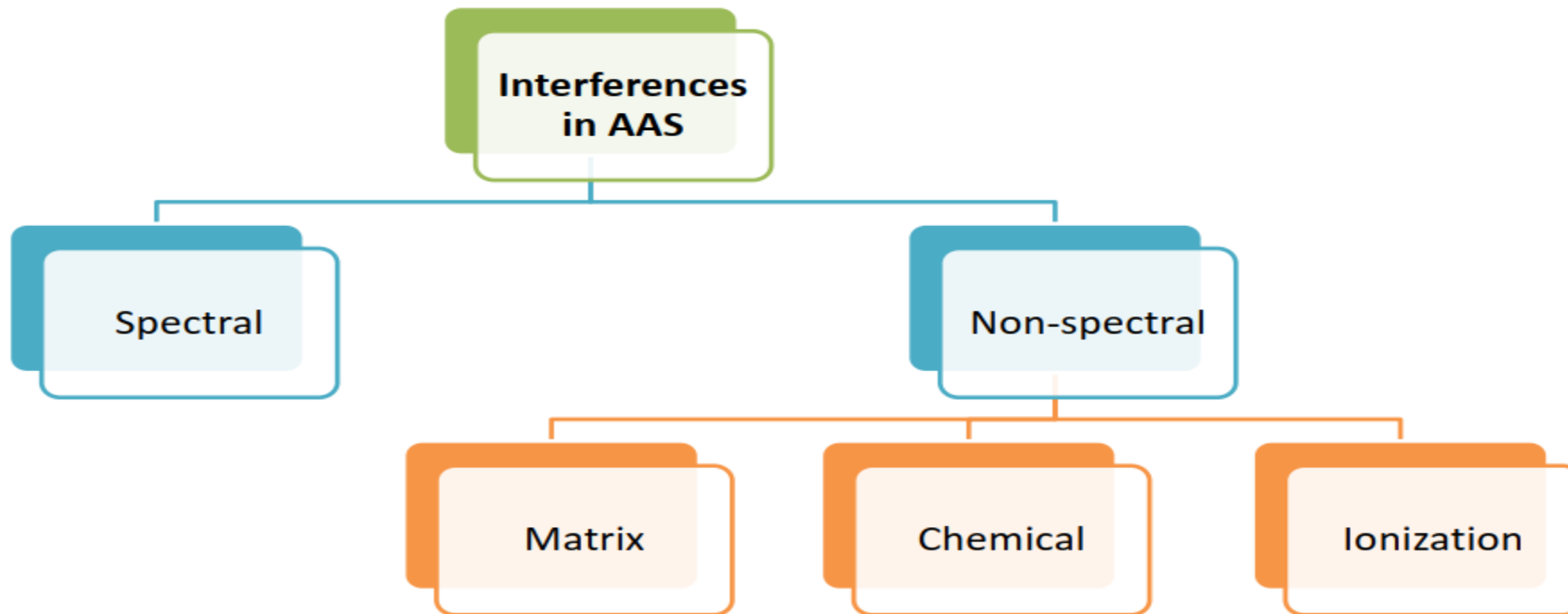
Principales applications

- détermination de traces métalliques/impuretés dans l'huile, les plantes, l'eau
- analyse d'éléments dans les fluides, l'eau, le sol, les aliments le sérum, les matériaux semi-conducteurs...etc.

II-1- 10-Difficultés analytiques et résolution des problèmes analytiques en SAA

Les interférences en SAA

Les interférences sont des phénomènes qui entraînent des changements (positifs ou négatifs) dans l'intensité du signal d'analyse en spectroscopie . Les interférences en spectroscopie d'absorption atomique se répartissent en deux catégories de base, à savoir les interférences non spectrales et spectrales



a. Interférences spectrales

Les interférences spectrales sont causées par la présence de :

1. une autre raie d'absorption atomique

2. ou une bande d'absorbance moléculaire proche de la raie spectrale de l'élément d'intérêt.

Les interférences spectrales les plus courantes sont dues aux émissions moléculaires des oxydes des autres éléments de l'échantillon.

La principale cause de l'absorption de fond est la présence de molécules non dissociées de matrice qui a un spectre d'absorption à large bande et de minuscules particules solides, non vaporisées gouttelettes de solvant ou espèces moléculaires dans la flamme qui peuvent diffuser la lumière sur une large région de longueur d'onde.

Le problème est résolu par :

1. mesurer et soustraire l'absorption de fond du total mesuré
absorption pour déterminer la véritable absorption atomique.
2. en choisissant une autre ligne pour l'analyte.

Par exemple, une ligne de vanadium à $3082,11 \text{ \AA}$ interfère avec la ligne d'aluminium à $3082,15 \text{ \AA}$. Cette interférence est évitée en utilisant la ligne d'aluminium à $3092,7 \text{ \AA}$.

b- Interférence non spectrale

Interférence matricielle

L'interférence matricielle est une interférence physique qui peut soit supprimer soit renforcer le signal d'absorption de l'analyte . Elle se produit lorsque des composants de la matrice de l'échantillon autres que l'analyte réagissent pour former des espèces moléculaires et un bruit de fond de l'échantillon.

- De telles interférences sont minimisées en faisant correspondre le plus fidèlement possible la matrice composition de l'étalon et de l'échantillon**

interférences chimiques

Les interférences chimiques résultent des modifications, dans la source d'atomisation, des processus de dissociation, d'oxydoréduction ou d'ionisation. Elles altèrent la densité de vapeur atomique ou sa vitesse de formation.

- ❖ Les éléments réfractaires tels que Ti, Zr, Mo et Al peuvent se combiner avec l'oxygène pour former oxydes thermiquement stables.
- ❖ Ca dans la présence de phosphate produit du phosphate de calcium stable qui réduit l'absorption à cause de l'ion Ca.

Si un excès de lanthane est ajouté, il forme un composé thermiquement stable. avec le phosphate et le calcium, l'absorption n'est pas affectée.

Interférence d'ionisation

- Les interférences d'ionisation sont plus fréquentes dans les flammes chaudes. Le processus de dissociation fait ne s'arrête pas à la formation d'atomes à l'état fondamental. L'excès d'énergie de la flamme peut entraîner l'ionisation des atomes à l'état fondamental par perte d'électrons, entraînant ainsi un épuisement de atomes à l'état fondamental.
- Dans les flammes plus froides, une telle interférence se produit avec des éléments facilement ionisés tels que métaux alcalins et alcalino-terreux

L'interférence d'ionisation est éliminée en ajoutant un excès d'un élément qui est facilement ionisé créant ainsi un grand nombre d'électrons libres dans la flamme et supprimant l'ionisation de l'analyte. Les sels d'éléments tels que K, Rb et Cs sont couramment utilisés comme suppresseurs d'ionisation.