

TP III. Absorption atomique

Introduction

Historique

Depuis environ un siècle, l'approche géochimique est utilisée, parallèlement à l'évolution des techniques analytiques disponibles, pour répondre à différents types de problèmes géologiques. Ces développements peuvent être résumés de la manière suivante:

- la seule analyse possible a d'abord été celle des éléments majeurs (>0.1% en poids), elle est alors utilisée pour la définition et le classement des différents types de roches;
- ensuite l'analyse des majeurs et des traces a joué un rôle important dans l'étude des processus géologiques, en particulier pour la compréhension des phénomènes magmatiques;
- plus récemment, le développement d'appareillages permettant l'analyse des éléments à des teneurs en traces (ppm*) ou ultratrace (ppb**), et celle des compositions isotopiques des éléments a permis de multiples applications:
 - étude des interactions, à toutes les échelles (minéral, affleurement, province, croûte/manteau,...), entre les matériaux constitutifs du globe,
 - étude de l'évolution du système solaire....

*ppm=partie par million, ou gramme par tonne.

**ppb= partie par milliard ('billion'), ou milligramme par tonne.

Jusqu'aux années 50, les techniques utilisées en routine en géochimie font surtout appel à l'analyse chimique classique ("voie humide"); il s'agit de méthodes gravimétriques, colorimétriques, et, pour les alcalins, de l'émission atomique dans une flamme. Le principe de l'analyse chimique dite gravimétrique consiste à peser les quantités des différents éléments présents dans une roche; pour cela, on met l'échantillon en solution et on provoque, par des réactifs spécifiques de chacun des éléments recherchés, des réactions de précipitation; les précipités ainsi produits sont pesés.

Les méthodes développées ensuite suivent une approche est différente: ce sont des méthodes physiques,. La plus ancienne de ces méthodes est la spectrométrie d'émission atomique (source= flamme), pratiquée dès le 19ème siècle. On a ensuite, schématiquement, les repères suivants:

- 1950/60: • spectrométrie d'absorption atomique de flamme;
- 1960: • microsonde électronique (émission X produite ponctuellement par un faisceau d'électrons);
 - spectrométrie de fluorescence X;
- 1970: • spectrométrie de masse/dilution isotopique;
 - spectrométrie d'émission atomique à source plasma;
 - spectrométrie d'absorption atomique 'sans flamme' (four);
 - spectrométrie d'émission gamma (activation neutronique);
- 1980: • spectrométrie de masse à source plasma;
 - microsonde ionique, microsonde protonique (qui sont des spectrométries de masse), PIXE (émission X induite par des protons), etc.

Effets de matrice

Les méthodes modernes d'analyse chimique utilisent en général un phénomène physique : si l'intensité du phénomène dépend de la quantité de certains atomes ou molécules, alors en évaluant le phénomène, on peut connaître la quantité d'atomes ou molécules. Le cas le plus simple est lorsque l'intensité mesurée du phénomène, I, est proportionnelle à la concentration en atomes, c :

$$c = k \cdot I$$

où k est le coefficient d'étalonnage.

Cependant, cette formule peut être biaisée: l'intensité du signal de l'analyte dépend aussi plus ou moins de nombreux autres paramètres, dont les concentrations des autres atomes, appelés matrice.

Ainsi, un pour cent de fer ne donne pas la même intensité selon qu'il est dans de l'eau douce ou un minéralisat de roche. L'influence de l'environnement chimique d'un atome est appelé effet de matrice. D'une façon générale, on peut entendre par « effet de matrice » en chimie analytique l'influence du milieu analysé sur l'élément dosé. En particulier dans les méthodes instrumentales, la mesure des propriétés physiques et chimiques du milieu analysé ; cet effet de matrice est particulièrement important dans le dosage des traces et peut conduire à de très fortes erreurs par excès ou par défaut si l'on n'en tient pas compte.

Les analyses par spectrométries d'absorption atomique de flamme et par émission atomique à source plasma n'échappent pas à la règle: ces méthodes, dans leurs pratiques courantes sont des méthodes d'analyse en solution et l'effet de matrice résulte des propriétés de la solution photométrée et de ses constituants. Il est important de préciser que cet effet de matrice est en réalité la résultante de plusieurs effets qui ont leur origine dans les propriétés physiques et chimiques de la solution d'analyse et du comportement de ses constituants chimiques dans la source d'atomisation, la flamme ou le plasma.

But du TP

Analyse de K, Mg et Sr dans l'eau pure acidifiée (HCl puis HNO₃) et dans des eaux de plus en plus chargées en sels marins (0.35 et 3.5 g/L).

Comparer l'ICP-AES et l'absorption atomique.

Protocole:

- Établir la réponse de ces éléments sur les raies ioniques et atomiques
- Observer la variation de cette réponse quand la charge en sels marins augmente (jusqu'à 1 g/L). Comparer le comportement des raies ioniques et atomiques en ICP. Les raies atomiques sont notées I et les raies ioniques II.
- Comparer la visée radiale et axiale

Matériel:

- Solutions 10 ppm d'élément à doser
- Solution NaCl 10 g/L, solution de nitrate de calcium 10⁻²M
- HCl 1%
- HNO₃ 1%
- Balance fioles et pipettes

Manipulations et compte rendu

Faire 3 gammes étalon multiélémentaire à 5 points (0; 0.25; 0.5; 0.75 et 1) entre 0 et 1 ppm dans 4 matrices différentes. **Dans tous les cas, la justesse des volumes délivrés par la pipette devront être testés à la balance avec de l'eau.**

- HCl 1%
- HNO₃ 1%
- NaCl 3.5 g/L (eau de mer diluée 10 fois) acidifié à HCl 1%
- NaCl 0.35 g/L (eau de mer diluée 100 fois) acidifié à HCl 1%.

Procéder le plus rapidement possible aux analyses à l'ICP en radial et en axial pour laisser la place aux autres TPs, puis faire les analyses en SAAF.

1. Pour chacune des deux techniques, établir la réponse de K, Mg et Sr en fonction de la matrice (tracé des courbes $I = f(\text{concentration})$ puis régression linéaire $y = a.x + b$ avec affichage de R²);
2. En ICP-AES, on fera une régression pour chacune des raies.
3. Observer la variation de cette réponse en fonction de la matrice. Comparer le comportement des raies ioniques et atomiques.
4. Commenter.

Note: les éléments étudiés et les matrices peuvent changer, voir le jour du TP

Application - Instrument

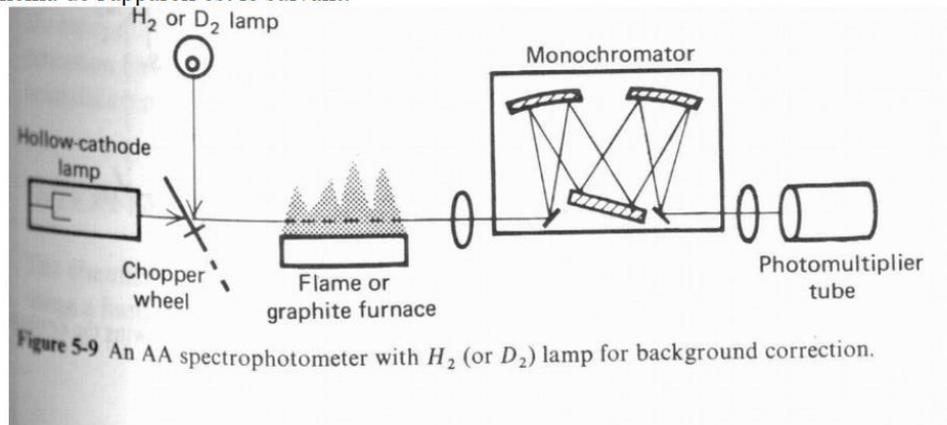
On utilise l'absorption résonnante des atomes avec leur propre radiation d'émission. Lorsque l'on chauffe suffisamment un échantillon contenant le métal étudié sous forme dissoute, celui-ci se vaporise et une partie des éléments constitutifs de cet échantillon se retrouve sous forme d'un gaz d'atome. On mesure la concentration d'un atome d'un élément particulier de ce gaz par l'absorption qu'il induit sur un rayonnement d'une longueur d'onde caractéristique. La source de chaleur est ici une flamme air-acétylène dont la température peut atteindre 2800 K.

L'instrument exploitant ces principes a été mis au point dans sa forme définitive par Alan Walsh (Melbourne, Australie) au cours de la décennie 1950.



Illustration: Alan Walsh devant un des premier spectromètre d'absorption atomique flamme.

Le schéma de l'appareil est le suivant:



La source: lampe à cathode creuse (Hollow Cathode Lamp HCL)

La lampe à cathode creuse est formée d'une coupelle (la cathode) du métal recherché surmontée d'une pointe portée à un potentiel très positif, le tout dans de l'argon à très basse pression. Le champ électrique très intense présent sur la pointe va arracher un électron aux atomes d'argon présents à sa

proximité. Les ions Ar^+ ainsi formés vont se précipiter sur la coupelle (potentiel négatif) et arracher des atomes du métal à la surface de cette coupelle en les portant à l'état gazeux dans une forme excitée. Avant de se condenser à nouveau sur la surface de la coupelle, ces atomes auront émis un ou plusieurs photons en retombant à l'état fondamental. La forme creuse de la cathode confine le métal à l'intérieur et l'empêche de se déposer sur les parois de la lampe. Le flux des photons émergent porte un bruit de fond principalement dû à la luminescence de l'argon excité sur lequel se surimpose des raies très intenses de l'atome choisi. La luminosité de la lampe est proportionnelle au courant qui la traverse et est limitée par le "claquage", formation d'un arc électrique entre la cathode et la pointe et par l'évaporation excessive du métal dû à l'échauffement de la cathode. La très basse pression dans la lampe va minimiser l'élargissement Lorenz, la température pas trop élevée va minimiser l'élargissement Doppler.



Illustration: Lampe à cathode creuse de cuivre

Le gaz d'atomes

Il est produit en nébulisant l'échantillon en solution dans une flamme air-acétylène. Les débits de gaz alimentant la flamme et d'échantillon étant constants, le rapport de mélange entre la solution et les gaz de flamme sont constants. La concentration d'atomes présents dans la flamme est donc directement proportionnelle à la concentration d'éléments en solution. La flamme est traversée par le faisceau provenant de l'HCL et va donc l'absorber selon la loi de Beer-Lambert.

L'appareil complet



Boîte de gaz

Nébuliseur et flamme

Spectromètre

L'appareil va mesurer des absorbances qu'il faudra convertir en concentrations en étalonnant la droite de Beer-Lambert.

Mesures

Il faut d'abord préparer des solutions étalon et adapter les concentrations aux possibilités de l'appareil. Celles-ci sont comprises entre 0,01 et 1 mM. Ensuite, on allume la lampe qu'on laisse chauffer entre 15 et 30 min, puis on allume la flamme et on procède aux mesures. Le tableau ci-après donne un résumé des conditions opératoires. 1ppm= 1 µg/g = 1 µg/mL = 1 mg/L.

	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Fe
Longueur d'onde (nm)	589,0	766,5	285,2	422,7	460,7	279,5	248,3
Largeur fente (nm)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2
intensité (mA)	5 - 7,5	7,5 - 10	3 - 7	5 - 7,5	7 - 10	5 - 15	7 - 15
Gamme (ppm)	0,2 - 0,7	0,4 - 1,5	0,1 - 0,4	1 - 4	2 - 8	1 - 3,6	2 - 9

	Co	Ni	Pd	Pb	Cu	Zn	Cd
Longueur d'onde (nm)	240,7	232,0	247,6	217,0	324,8	213,9	228,8
Largeur fente (nm)	0,2	0,2	0,2	1,0	0,5	0,5	0,5
intensité (mA)	7 - 15	7 - 15	3 - 7,5	3 - 7,5	3 -	4 - 10	3 - 7,5
Gamme (ppm)	2,5 - 9	1,8 - 8	4 - 15	2,5 - 20	1 - 5	0,4 - 1,5	0,2 - 1,8

Note: Toutes les dilutions se font avec HNO₃ 1% (0.1M) sauf mention contraire.

Quelques applications de la S A A. 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).

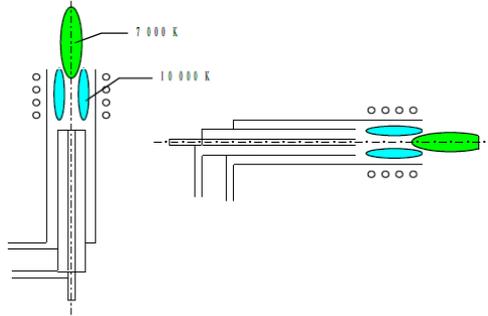
Citons quelques exemples :

- ✓ 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

Sources d'émission

Torches latérales ou axiales



L'introduction de l'échantillon dans la torche

Les différents nébuliseurs

L'échantillon liquide doit être transformé en un brouillard de fines gouttelettes, 3 dispositifs le permettent. Les deux premiers utilisent un flux de gaz argon très turbulent qui découpe un mince jet de liquide en gouttes, le dernier nébulise par l'action d'une vibration de quelques MHz.

1. nébuliseur à flux concentrique (Meinhart par exemple).
2. nébuliseur à flux croisé (cross-flow)
3. nébuliseur ultrasonique

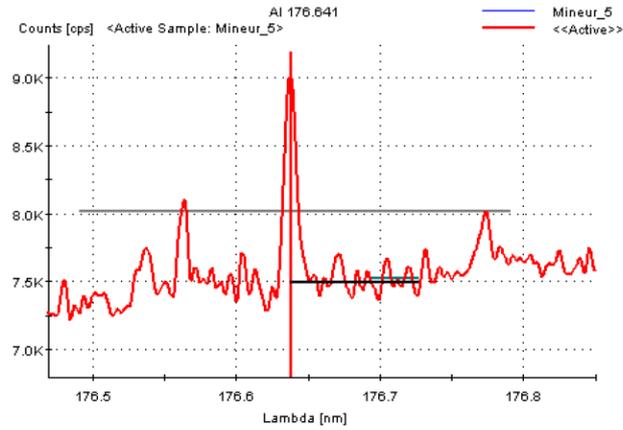
Décantation ou chambre cyclonique

Une fois le brouillard généré, il faut éliminer les gouttes les plus grosses pour ne pas éteindre le plasma. On utilise une chambre de décantation gravitaire (chambre de Scott) ou une chambre cyclonique. Seul les 5% des gouttes les plus fines traversent le système. Ce système n'est pas employé avec un nébuliseur ultrasonique où toutes les gouttes ont la même taille.



Traitement des spectres

Le spectre UV-Visible du plasma est la somme du spectre continu, des raies atomiques et ioniques monoatomiques et des très nombreuses raies moléculaires et ioniques polyatomiques parmi lesquelles on devra choisir celle correspondant à l'élément analysé. On effectuera ce choix de telle sorte que la raie d'analyse soit sensible et ne risque pas de se recouvrir avec une raie d'un autre élément ou d'une molécule. Un tel recouvrement est appelé interférence spectrale et a pour effet de confondre l'analyte avec autre chose.



Exemple de spectre: une raie d'émission de l'aluminium dans un échantillon qui en contenait 5 µg/L.

Spectre

Distribution des raies

