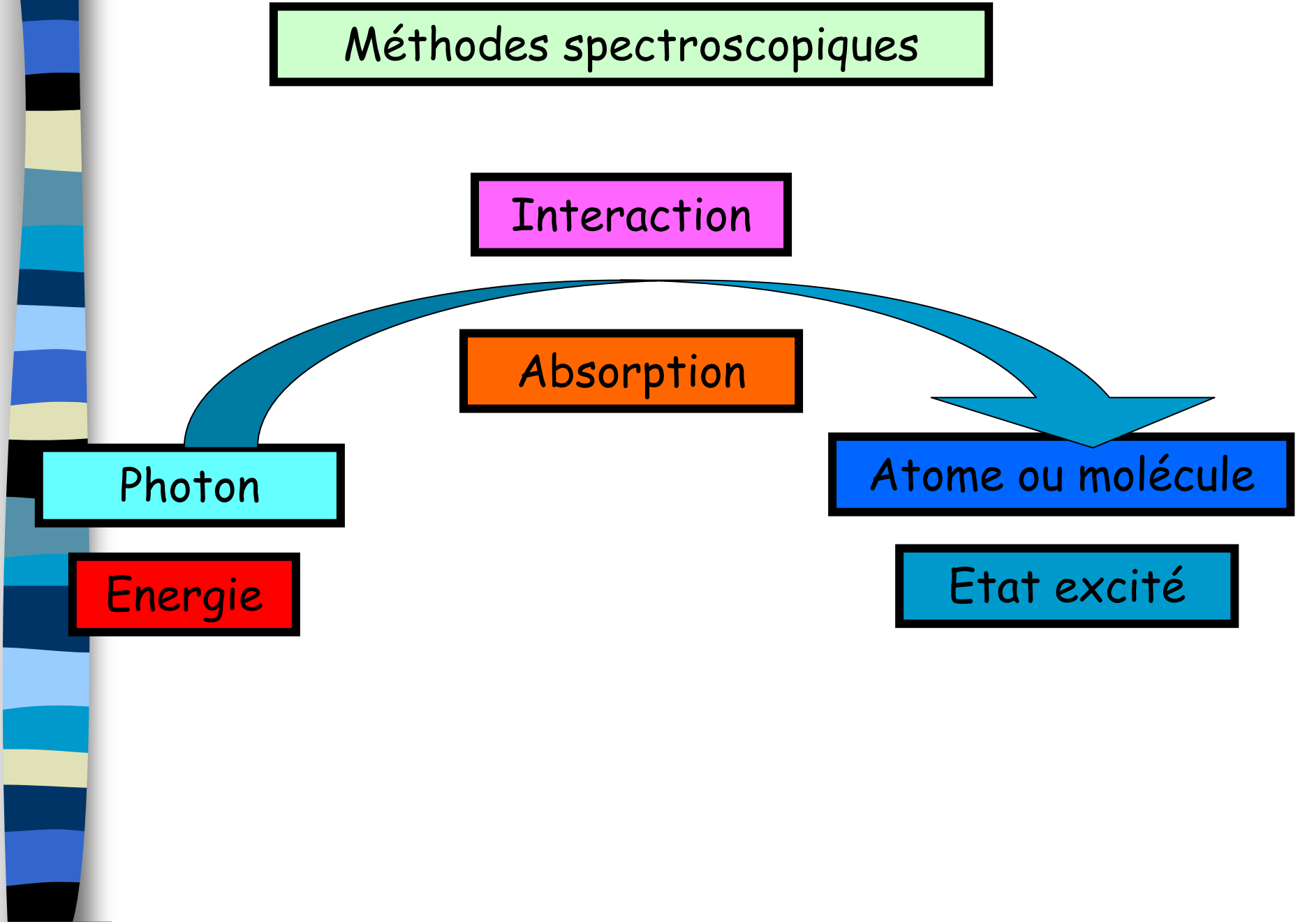
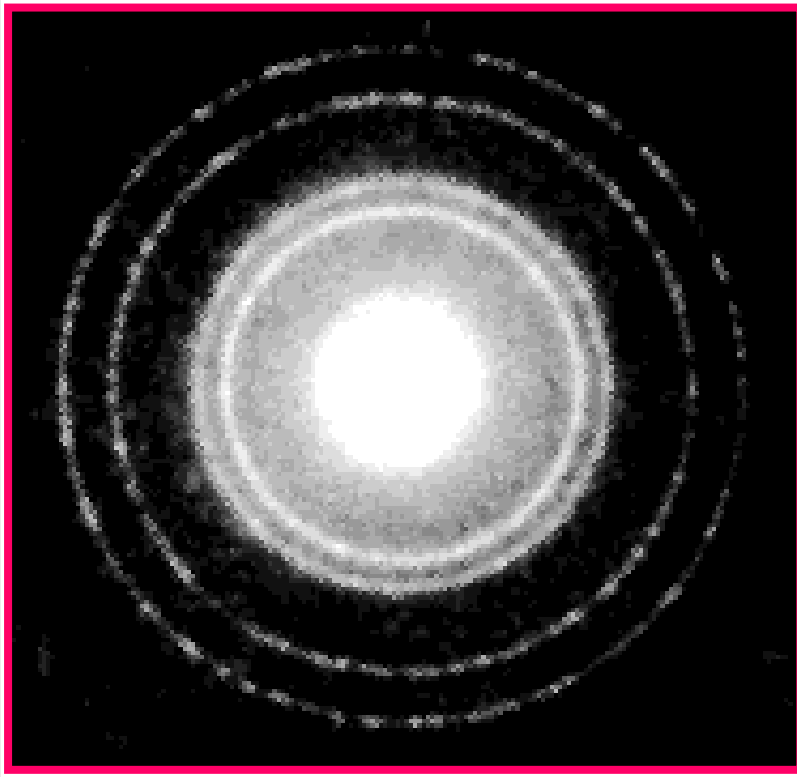
Généralités sur les méthodes spectroscopiques

Méthodes spectroscopiques

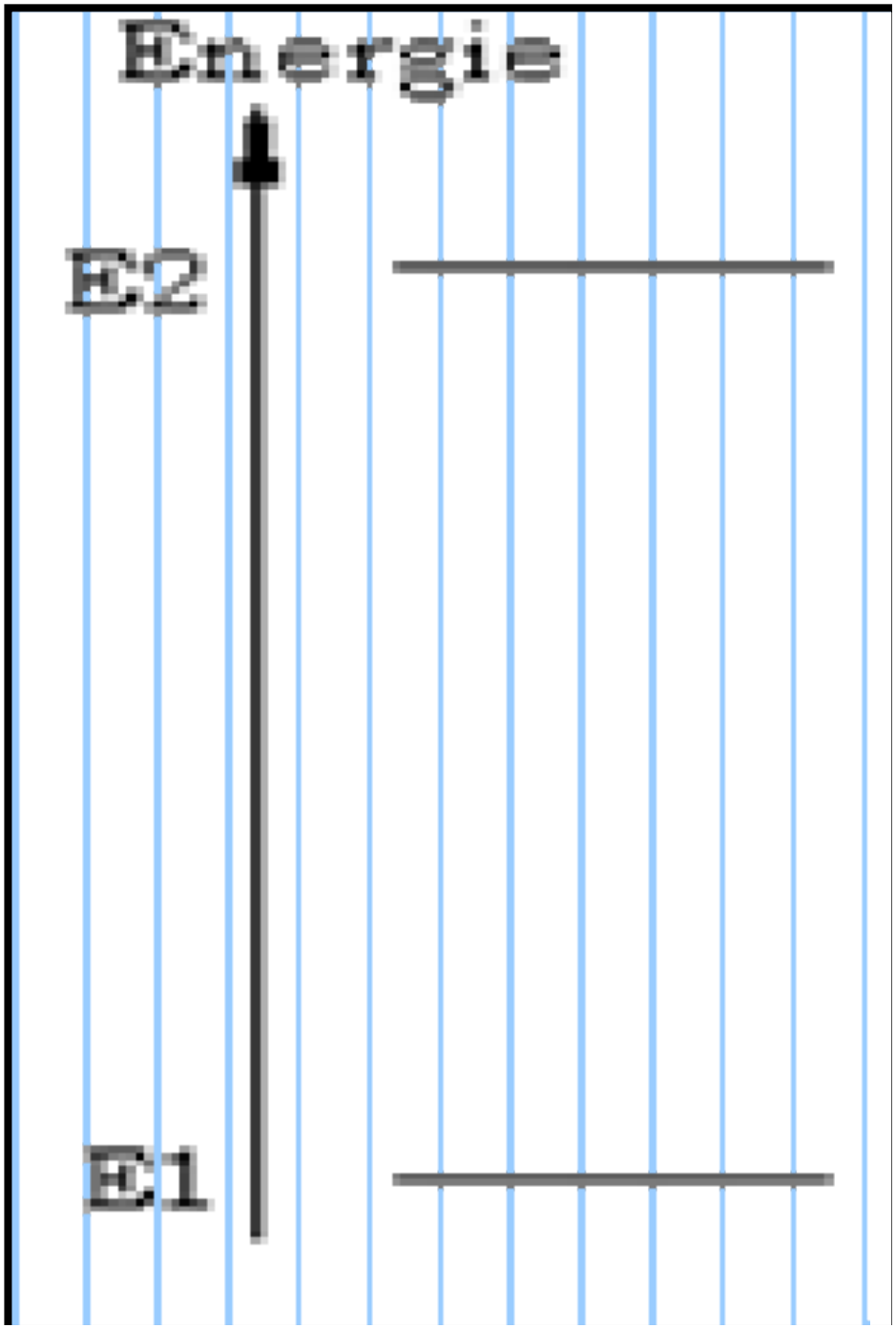


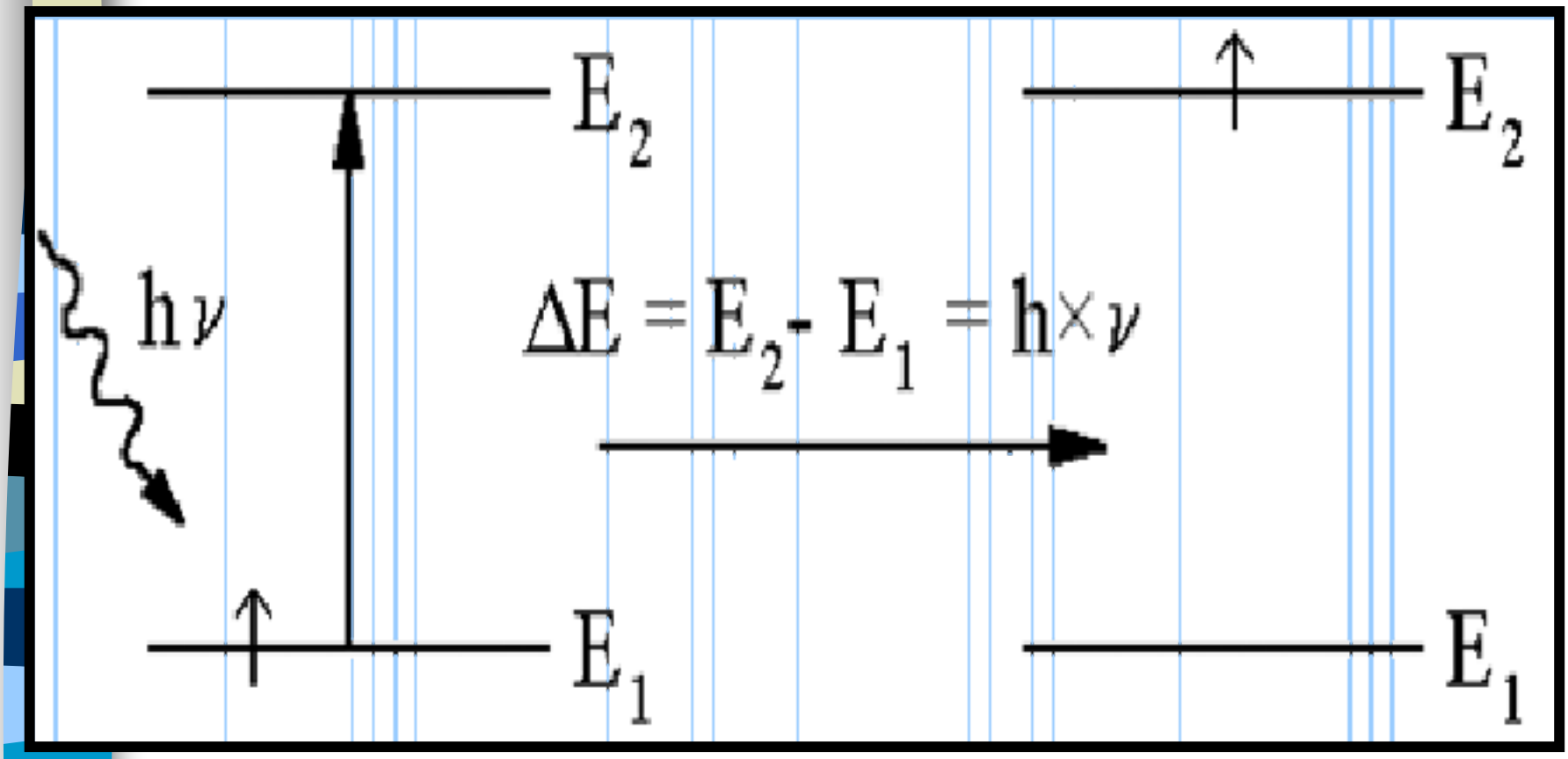
Lorsqu'un atome est chauffé où qu'il subit une décharge électrique, un de ses électrons de sa couche périphérique (ou plus rarement des couches internes) passe du niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur appelé niveau d'état excité. Ce phénomène s'appelle l'*absorption*. Lorsque l'électron redescend, il émet de l'énergie sous forme lumineuse (photon) : c'est l'*émission*.
Ces deux phénomènes peuvent être exploités pour servir de méthodes d'identification.



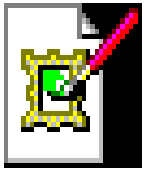
Selon l'énergie du photon, plusieurs types de processus d'excitation peuvent-être engagés. La mécanique quantique nous a appris que les différentes particules du monde microscopique suivent des règles très précises : les sauts d'énergie sont quantifiées.

Les particules sont au repos dans un niveau fondamental d'énergie E1, et se retrouvent ensuite par apport d'une énergie Δ E dans un niveau excité E2, avec Δ E = E2 - E1, ce que l'on représente à l'aide des diagrammes suivant :




E2
E2
hν
ΔE = E2 - E1 = h × ν
E1
E1

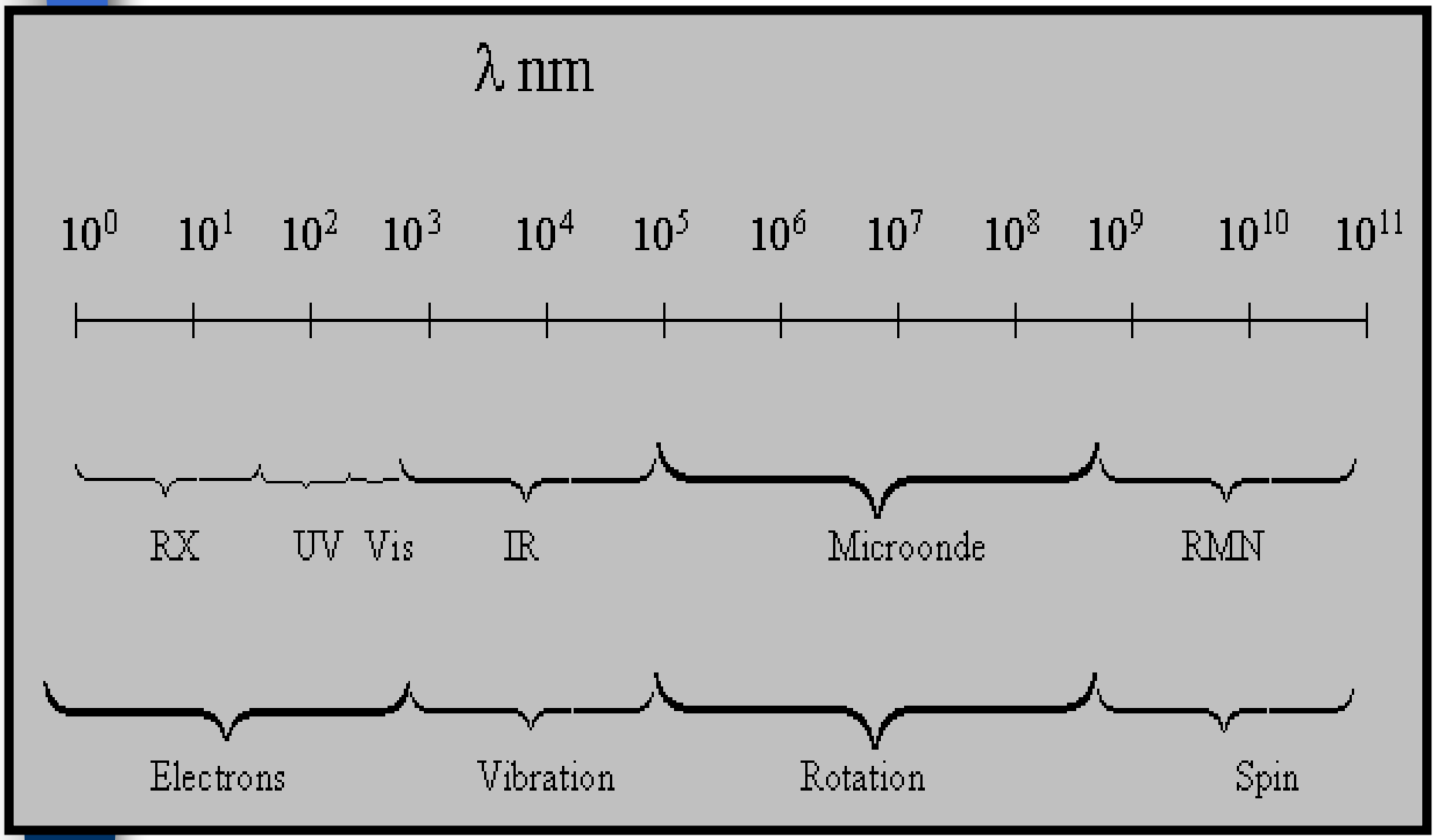
Processus d'excitation (absorption d'une certaine quantité d'énergie) suivie du processus de désexcitation accompagnée de l'émission d'un photon.



anim_etat_excite1.gif

Selon la valeur de l'énergie ΔE, différent processus sont engagés.

- Si l'énergie est intense (rayons X), on arrive à exciter les électrons de cœur (couches internes) d'un atome.
- Si l'énergie est moins intense (ultraviolet-visible), on arrive à exciter les électrons externes (impliqués dans des liaisons de valence). *Loi de Beer-Lambert*.
- Ensuite (domaine infrarouge), on peut exciter les modes de vibration (élongation et déformation des liaisons).
- Enfin tout en bas de l'échelle des énergies, on excite les spins électroniques (résonance paramagnétique électronique) ou de spins nucléaires (résonance magnétique nucléaire).


λ nm
10^0 10^1 10^2 10^3 10^4 10^5 10^6 10^7 10^8 10^9 10^10 10^11
RX
UV Vis
IR
Microonde
RMN
Electrons
Vibration
Rotation
Spin

Aperçu de ce que l'on nomme le spectre électromagnétique:

Rayons cosmiques:	λ <1 fm (E>1GeV)	(Particules élémentaires)
Rayons γ:	λ <1 pm (E >1MeV)	(Excitation des noyaux atomiques)
Rayons X:	λ <10 nm (E>100eV)	(Excitation des atomes)
Ultra-violets (UV):	λ <400 nm (E>3eV)	(Excitation des petites molécules)
Lumière visible:	λ <700 nm (E>1,8eV)	(Excitation des grosses molécules)
Infra-rouge:	λ <1 mm (E>1meV)	(Vibration moléculaires)
Ondes radar:	λ <1 cm (E>0,1meV)	(Rotations moléculaires)
Ondes FM-TV:	λ <1 m (E>µeV)	(Retournement des spins)
Ondes SW:	λ <100 m (E>10 neV)	(Petites ondes radio)
Ondes MW:	λ <1 km (E>1neV)	(Ondes radio moyennes)
Ondes LW:	λ <10 km (E>0,1neV)	(Grandes ondes radio)
Courant alternatif:	$\lambda \rightarrow +\infty$ (E $\rightarrow$ 0)	(courant continu si I = 0)

On passe de la longueur d'onde λ à l'énergie lumineuse associée au moyen de la relation: $E(eV) = 1240/\lambda\ (nm)$.

on distingue une autre méthode. En effet, si l'énergie est très intense, on peut fragmenter la molécule. C'est qui se produit en ***spectrométrie de masse***.

Interaction photon-molécule

Tout processus favorable d'interaction photon-matière résulte d'une transition énergétique entre un niveau fondamental et un niveau excité.

Energie du photon

Selon l'énergie du photon, l'impact sur la molécule cible sera différent. L'énergie transférable d'un photon à une molécule de fréquence n (Hz, hertz) est :

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

ΔE : énergie absorbée (ou aussi émise) en J (joule)
h : constante de Planck.
$h = 6{,}626\ 10^{-34}$ J.s (joule seconde)

La fréquence du photon n'est pas la seule grandeur susceptible de nous intéresser. On parle aussi de longueur d'onde (λ , m) et de nombre d'onde (ν , m^{-1}).

La longueur d'onde est déterminée par :

$\lambda = c / \nu$

Le nombre d'onde par :

$\nu = 1 / \lambda$

Remarque

L'énergie sera ramenée en joule par mole.

$E (J / mol) = E (J) . N_A$

Avec :

$N_A = 6,0223\ 10^{23}$ mol-1

Energie atteinte dans les molécules

L'information qui nous manque est maintenant la suivante : à quelle énergie correspond quel phénomène ?

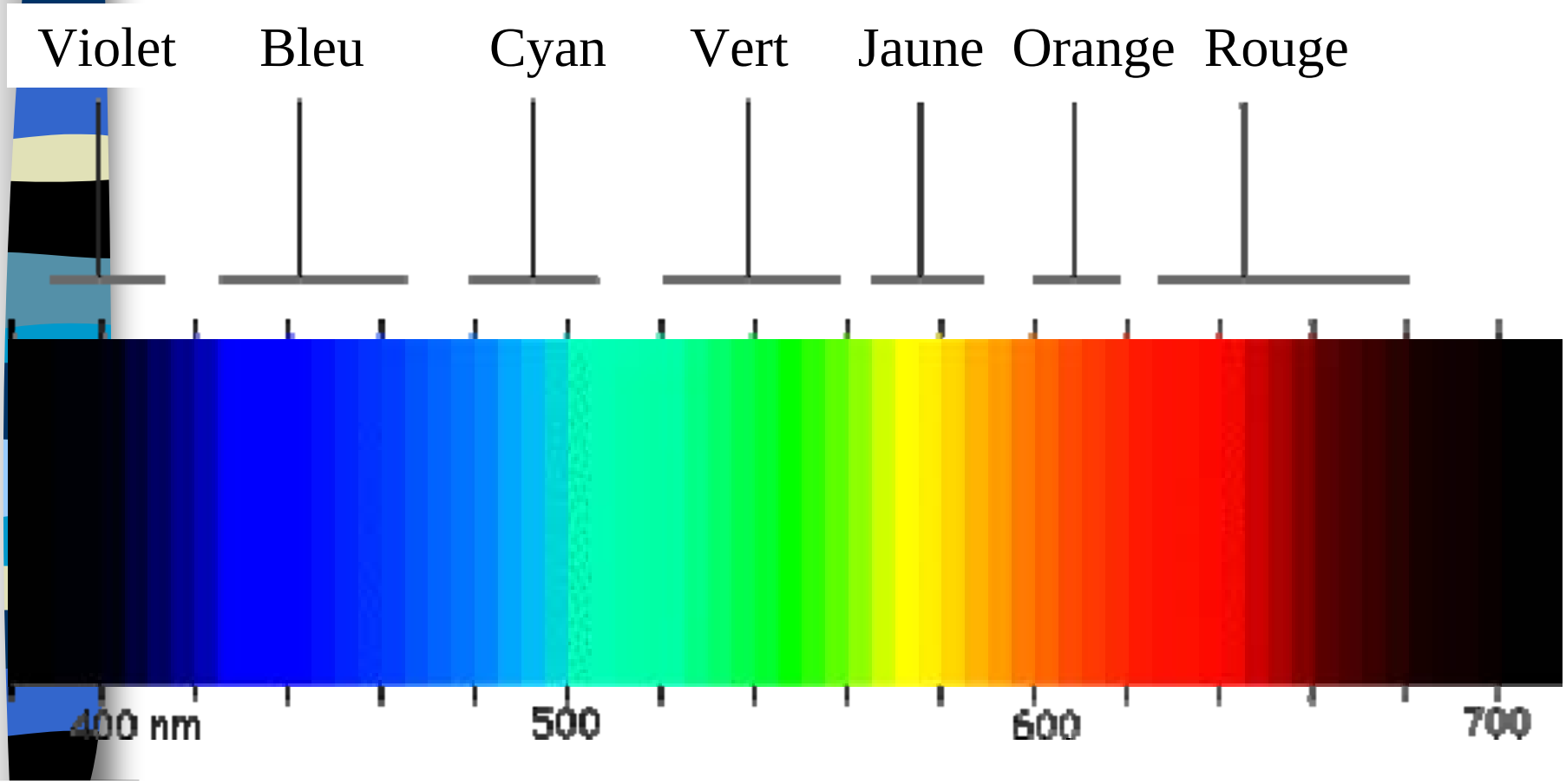
Le tableau suivant résume la corrélation entre l'interaction produite et les domaines de fréquence.

Les domaines de fréquence	Processus d'excitation
Rayons X (RX)	Electrons internes
Domaine Ultra-violet (UV)	Electrons de valences
Domaine visible	Electrons de valence
Domaine infra-rouge (IR)	Vibration des liaisons
Domaine micro-ondes (μO)	Rotation
Ondes télé (TV)	
Ondes radios	Spins nucléaires

Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

Relation entre la couleur d'un composé et son absorption du rayonnement électromagnétique dans le visible.

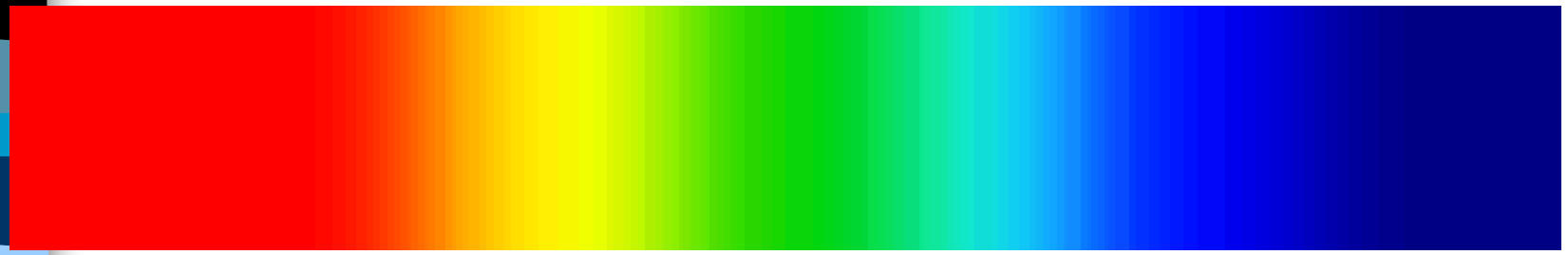
Lorsqu'on regarde le spectre sortant d'un monochromateur éclairé par une "lumière blanche" on observe l'étalement des couleurs présentées sur la figure ci-dessous.



Spectre thermique

Le spectre le plus connu est le spectre solaire. Les différentes longueurs d'onde qui le composent sont issues de processus d'excitation thermique, on parle de spectre thermique.

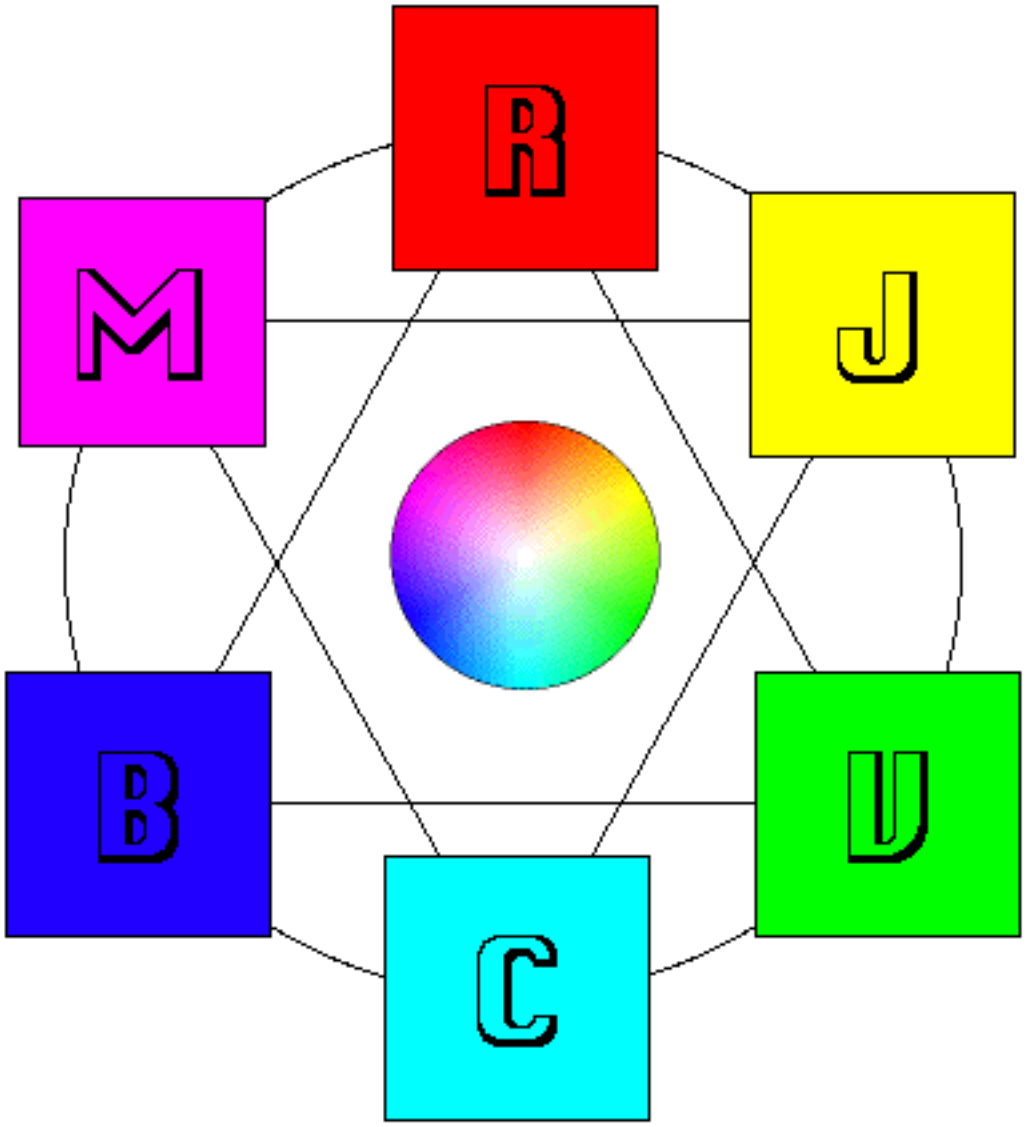
Spectre thermique solaire



Spectre d'émission

Dans le cas d'un atome, le spectre à une allure plus simple (plus interprétable). Dans le cas du sodium (la couleur orangée des éclairages d'autoroutes et de tunnels), il existe par exemple deux raies (forts proches).

Spectre d'émission du sodium


R
M
J
B
U
C

Connaissant ce spectre et la "rose" des couleurs, il est possible de prévoir le domaine de longueur d'onde où un composé d'une couleur donnée absorbe dans le visible (couleur complémentaire).

Par exemple, un colorant rouge absorbe dans le cyan entre 450 et 500 nm.

Attention, cette relation n'est valable que si le colorant étudié n'a qu'une seule bande d'absorption dans le visible.

· effet bathochrome : le chromophore diminue la fréquence d'absorption (augmente le λmax).

· effet hypsochrome : le chromophore augmente la fréquence d'absorption (diminue le λmax).

· effet hypochrome : le chromophore diminue l'intensité d'absorption : (diminue ε).

· effet hyperchrome : le chromophore augmente l'intensité d'absorption : (augmente ε).

Johan Heinrich Lambert

1728-1777

En 1729, P. Bouguer montre que la fraction de la lumière absorbée dans un milieu dépend de l'épaisseur parcourue. Lambert redécouvrira plus tard ce fait dont la traduction mathématique s'exprime par :

$$I = Io \,.\, \exp(- k'.l)$$

En 1852, August Beer, 1825-1863 montrera que la variation de l'intensité dépend aussi de la concentration :

$$I = Io \,.\, \exp(- k.l.c)$$

ce qui permettra d'utiliser la colorimétrie comme méthode de dosage de chimie analytique. Leur loi est connue sous le nom de loi de Beer Lambert.

κ est appelé coefficient d'absorption spécifique si la concentration est exprimée en $mg.L^{-1}$, ou coefficient d'absorption molaire si la concentration est exprimée en $mol.L^{-1}$. Le coefficient d'absorption dépend de la nature de la substance absorbante et de la longueur d'onde.

Transmission

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Bien noter que

$$0 < T < 1$$

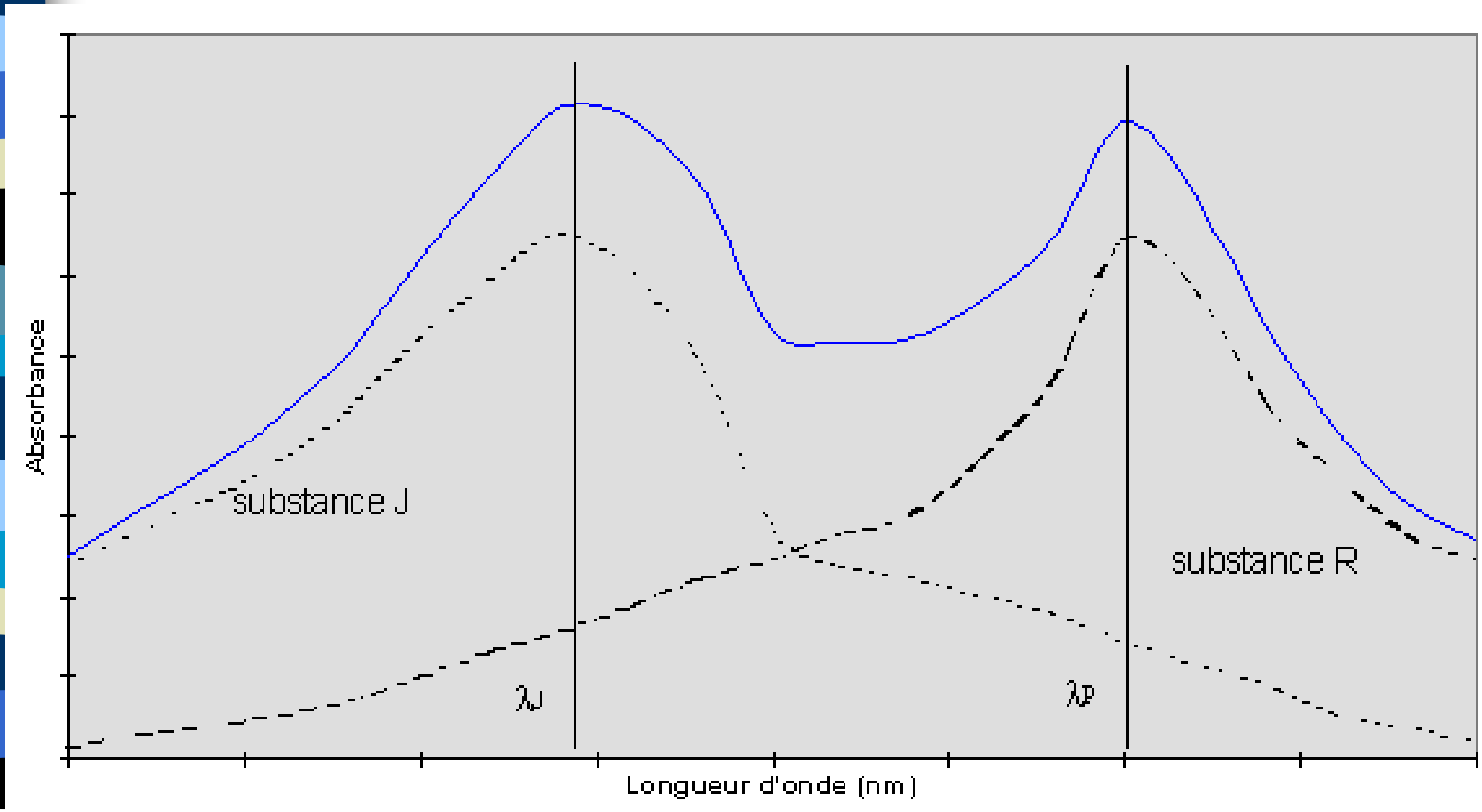
$$0 < A < \infty$$

La loi de Beer-Lambert étant généralement vérifiée dans l'intervalle d'absorbance 0-1,3, les concentrations des solutions étalons (au moins 5 solutions) seront choisies de façon à couvrir tout cet intervalle.

De façon à avoir la précision la plus grande possible dans la détermination de la concentration de la solution inconnue, l'absorbance mesurée pour cette solution (éventuellement diluée) doit être comprise dans le tiers supérieur de la partie linéaire de la courbe d'étalonnage.

Cas de plusieurs substances en solution

S'il n'y a pas d'interaction chimique, l'absorbance A d'une solution est la somme des absorbances que l'on obtiendrait si chacune des substances était successivement seule en solution.



La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées.

Principe

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement.

La base de la spectrométrie d'absorption atomique est le phénomène nommé absorption par résonance dans les gaz : si l'on fait passer un rayonnement lumineux polychromatique à travers un gaz à l'état d'atomes dispersés, une partie du rayonnement correspondant à des longueurs d'ondes bien définies sera absorbée.

L'intensité de l'absorption de résonance dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière, selon la loi de Lambert-Beer.

L'extinction du rayonnement primaire (d'intensité I_0) est donnée par :

$$I=I_0 \exp(-k)$$

où k est le coefficient d'absorption.

La cellule d'absorption est constituée, par exemple, par le volume de la flamme : elle n'est pas de dimensions limitées comme dans le cas des cuves de spectrométrie.

L'absorption atomique est une technique utilisant la propriété des éléments à absorber leur propre émission. Ainsi la silice atomisée dans une flamme absorbera la radiation d'une cathode de silice de façon proportionnelle à sa teneur dans la solution.

Un spectrophotomètre d'absorption atomique comprend généralement 7 composants principaux :

- **la source lumineuse ;**
- **le collimateur ;**
- **le brûleur atomiseur ;**
- **le monochromateur ou disperseur ;**
- **l'amplificateur ;**
- **le détecteur ;**
- **l'afficheur ou enregistreur des données .**

La lampe à cathode creuse

La sélectivité élevée de la SAA est due au fait qu'on utilise pour chaque élément une lampe particulière : elle se compose selon les cas d'un cylindre en verre rempli d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques millibars, contenant la cathode scellée, et l'anode (avec une fenêtre en quartz laissant passer la lumière UV).

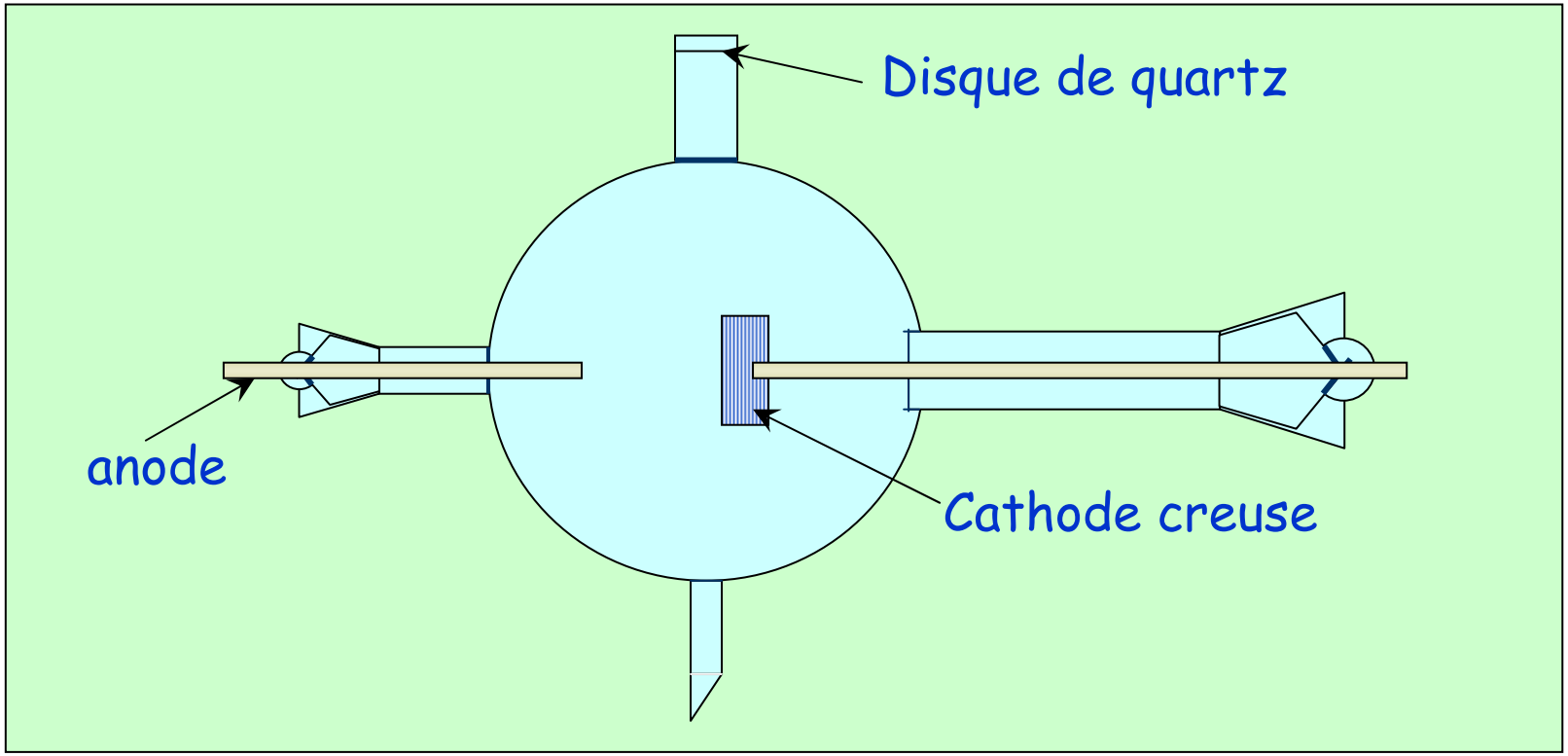
La cathode en forme de demi - cylindre, entourée d'un tube de verre (comme protection) est formée du métal à déterminer L'anode est constituée par un fil épais de nickel ou de tungstène. Pour une tension de quelques centaines de volts survient une décharge qui aboutit à l'apparition du spectre d'émission de l'élément à analyser.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel 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.

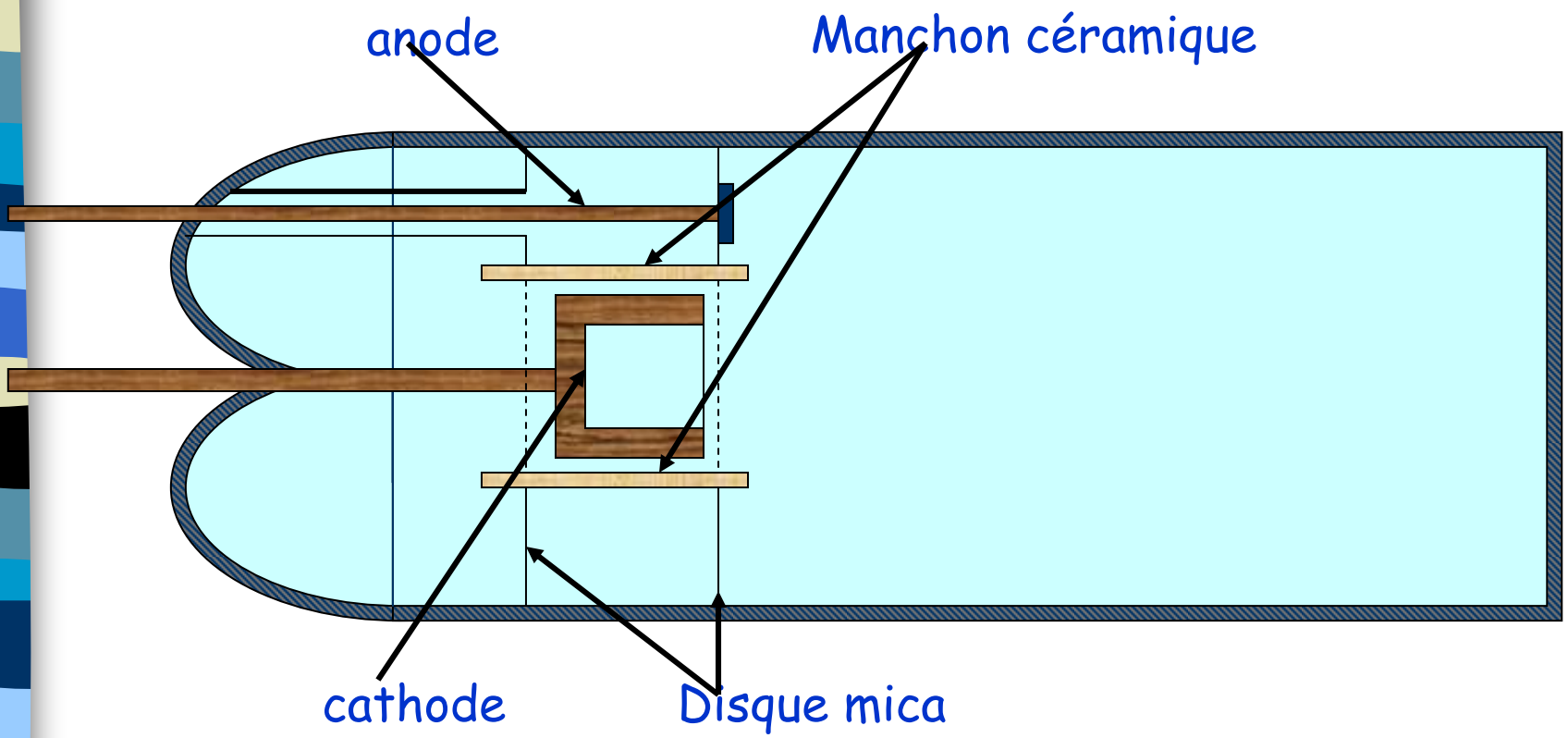
La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

Sources à spectres de raies

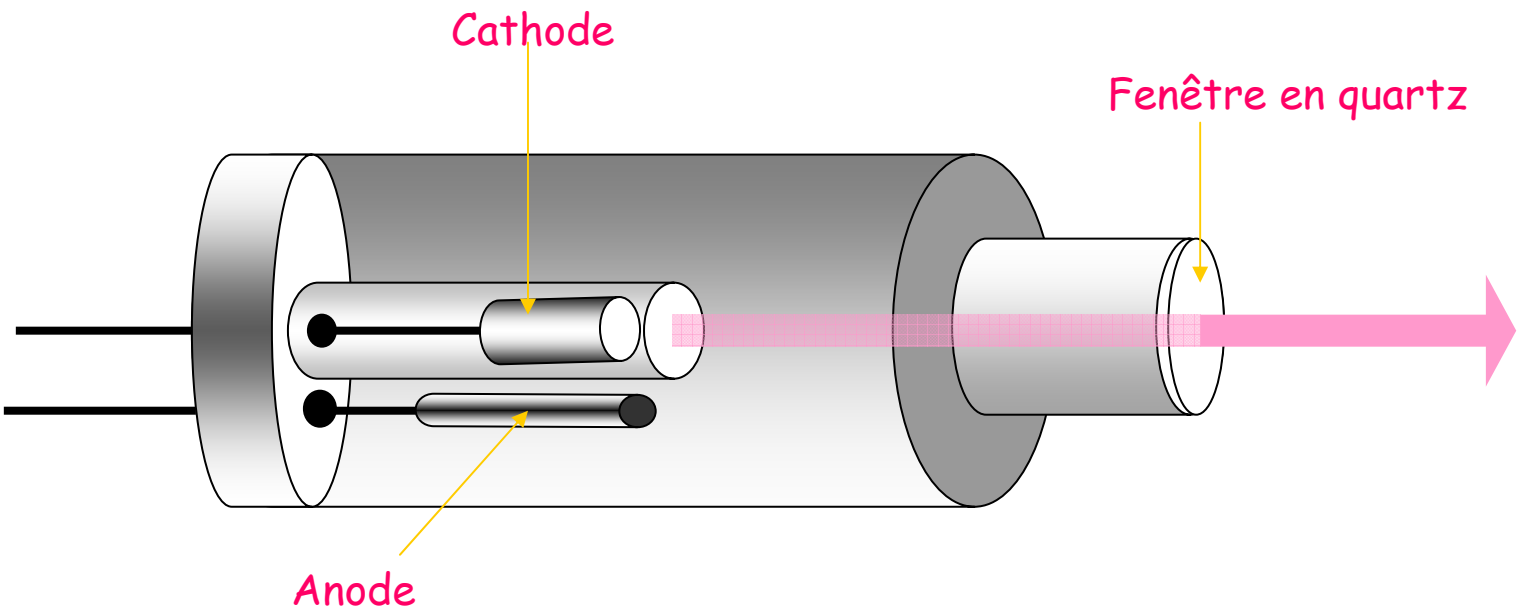
Lampe à cathode creuse (forme ballon)



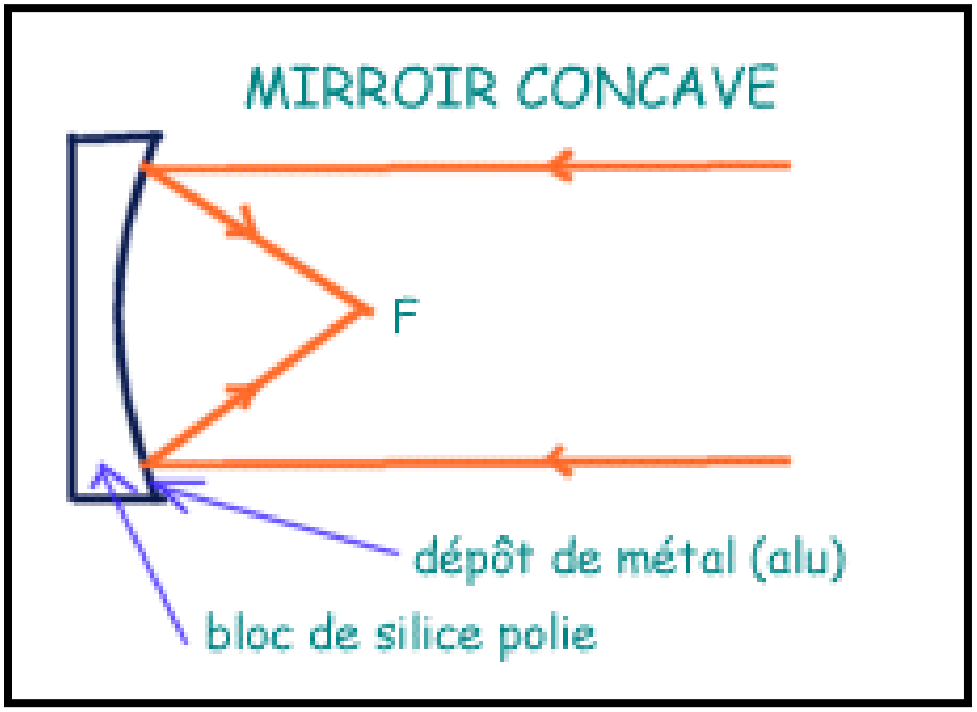
Lampe à cathode creuse protégée



Lampe à cathode creuse

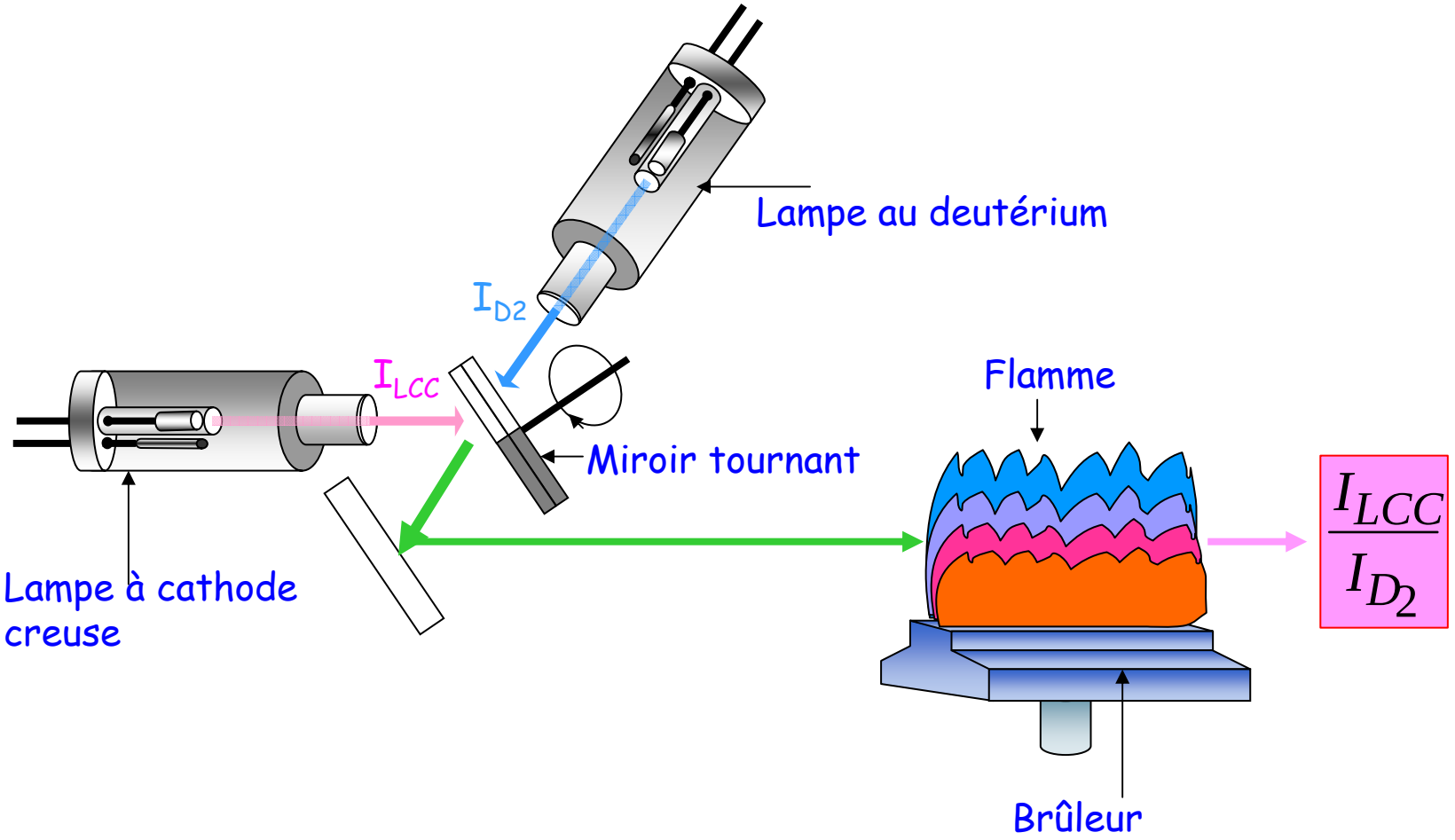


Collimateur



Correction du bruit de fond

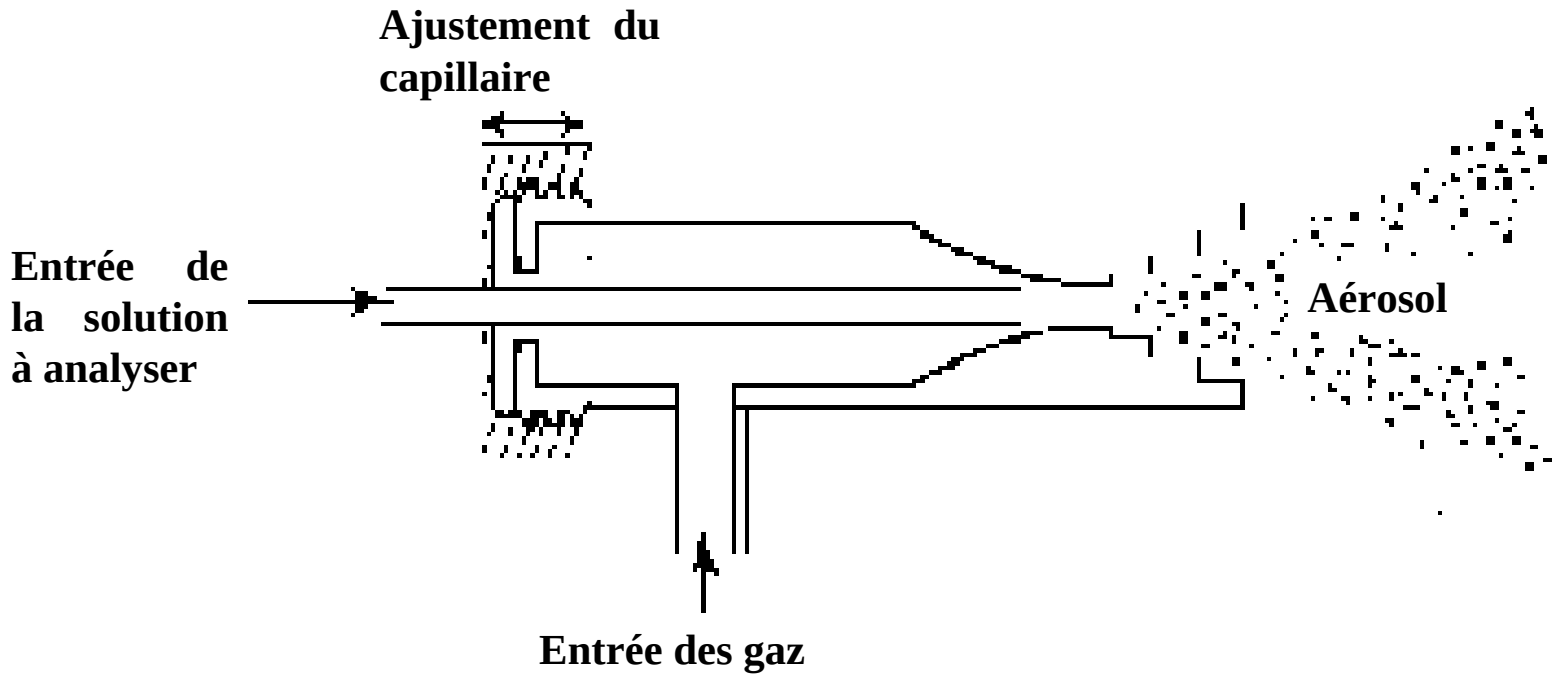
Compte tenu des différences spectrales entre l'absorption par des atomes ou des molécules, il est également possible de corriger ces interférences non spécifiques. En plus de la lampe à cathode qui émet un spectre par raie, on utilise un émetteur à spectre continu comme une lampe à arc au deutérium.

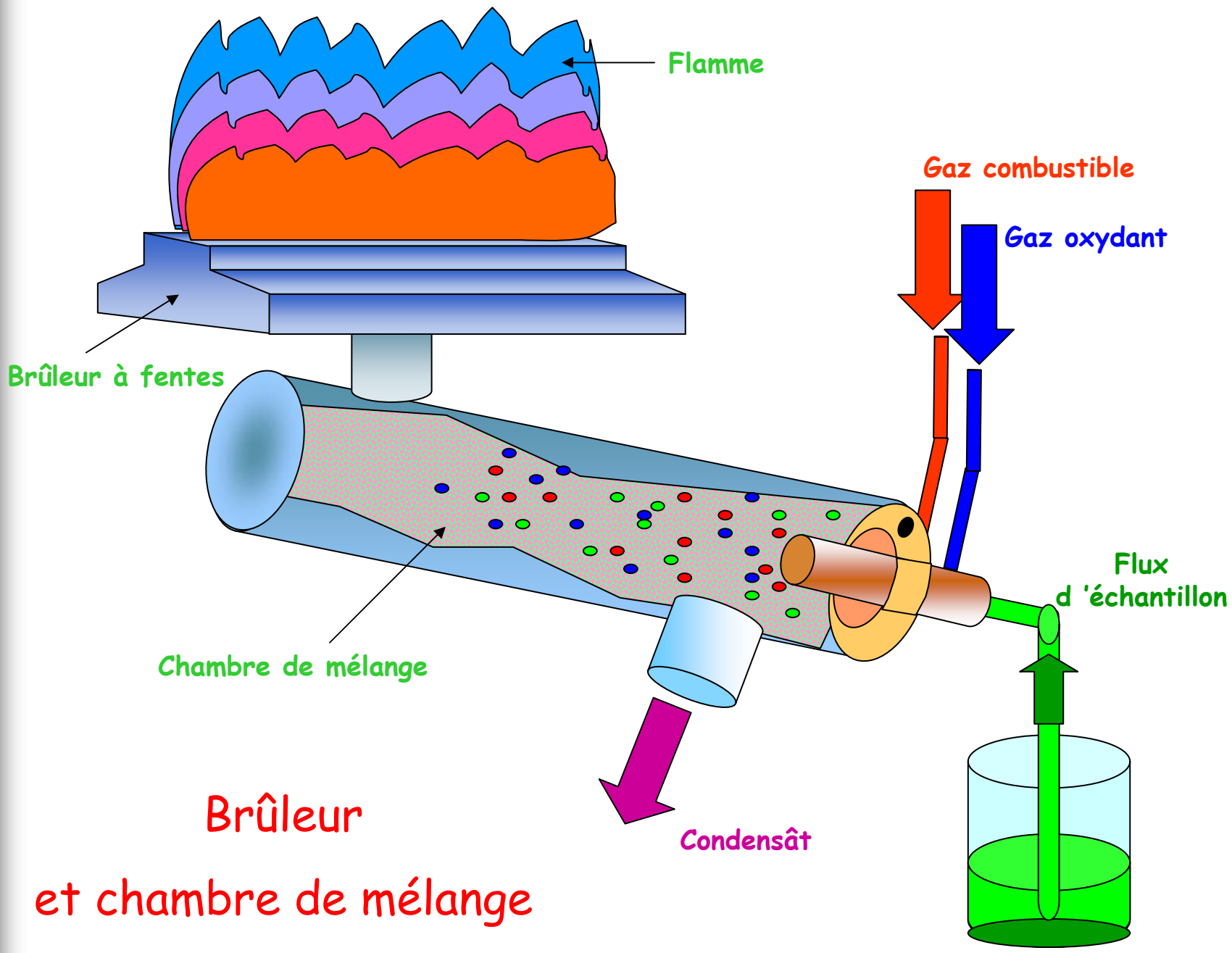


Fonctionnement d 'un système de compensation de bruit de fond au deutérium

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.


Ajustement du capillaire
Entrée de la solution à analyser
Aérosol
Entrée des gaz



Brûleur

et chambre de mélange

nébuliseur

La flamme – atomisation

En spectrométrie d'absorption atomique (SAA), on utilise essentiellement une flamme comme dispositif d'atomisation ou un four graphite, par exemple une flamme air acétylène qui permet d'atteindre environ 2 550 K.

On vaporise la solution de l'échantillon d'analyse avec un pulvérisateur contenant une chambre de mélange et on entraîne le fin brouillard formé avec le flux de gaz dans le brûleur. Les gouttelettes plus importantes sont éliminées sous forme de condensation. Dans le brûleur s'effectue un mélange avec le gaz combustible (par exemple l'acétylène) et un oxydant supplémentaire (par exemple l'air).

Dans la flamme l'eau du solvant passe à l'état de vapeur et il reste dans le flux de gaze un aérosol de particules solides.

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.

La flamme N_2O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène.

Les défis pour les échantillons consistent :

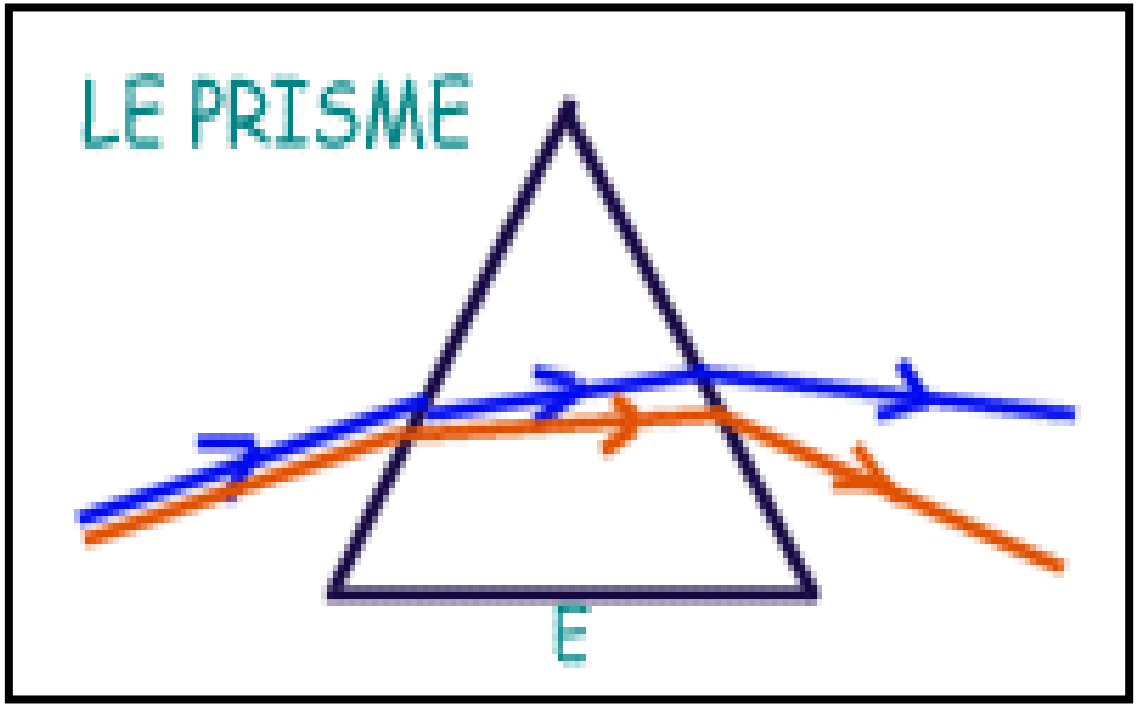
à bien atomiser l'échantillon et non l'ioniser

à bien atomiser l'échantillon et non l'ioniser

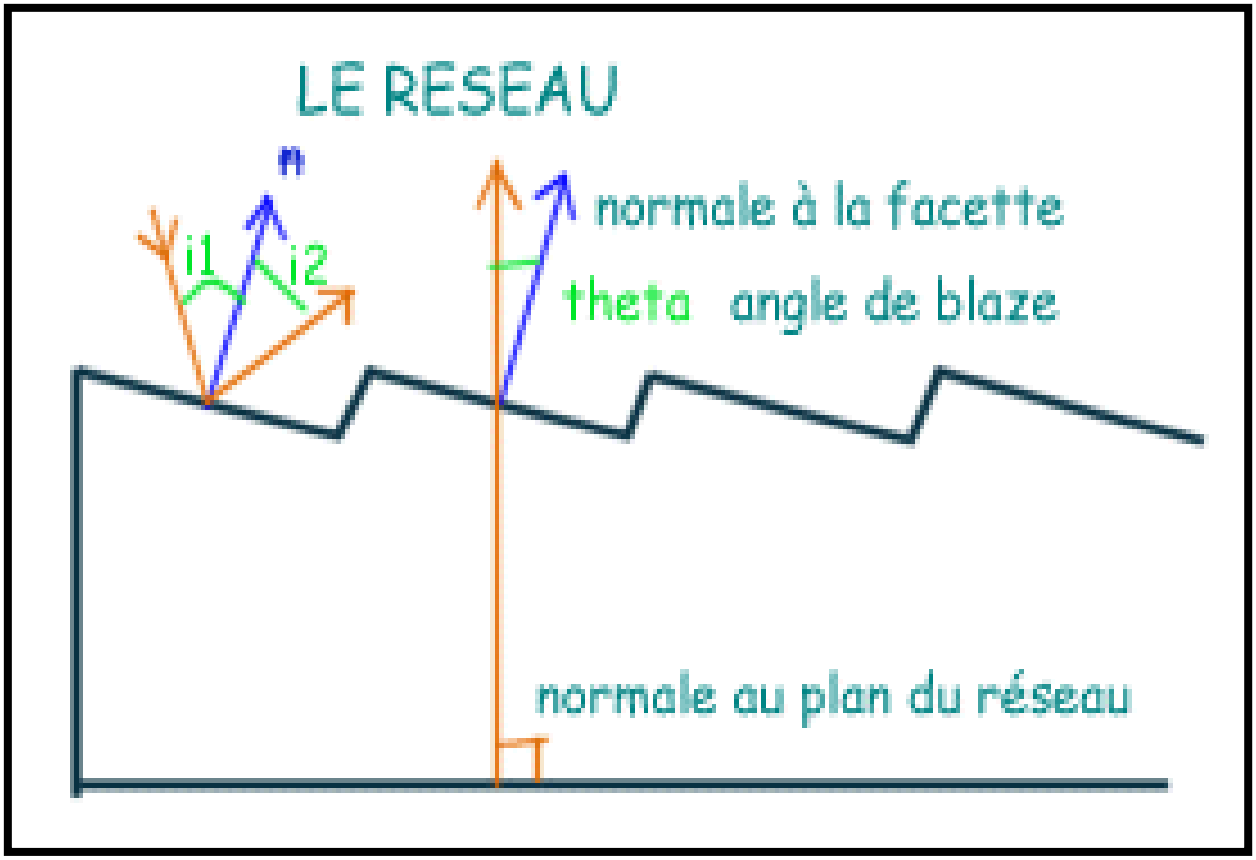
à contrôler les interférences en agençant les matrices. L'atomisation se maîtrise par le bon choix du nébulisateur, en optimisant l'aspiration d'échantillon, par la position de la flamme par rapport au faisceau à absorber et à la température de la flamme (acétylène-air ou acétylène-oxyde nitreux). Cette température s'évalue par la couleur de la flamme et le ratio des gaz (acétylène/air ou acétylène/oxyde nitreux) contrôle la température.

Le monochromateur a pour rôle de séparer la raie de résonance de l'élément à étudier des autres raies lumineuses de la source

La région spectrale utilisable en absorption atomique s'étale entre 190 et 900 nm environ (193,7 nm pour As ; 852,1 nm pour Cs),c'est-à-dire un domaine de longueur d'onde équivalent à celui de la spectrométrie UV - Visible. Les monochromateurs doivent remplir des conditions très rigoureuses en ce qui concerne la résolution et la dispersion. La largeur de bande spectrale joue par exemple un rôle considérable.


LE PRISME
E

C'est un bloc de silice sur lequel on a gravé des traits



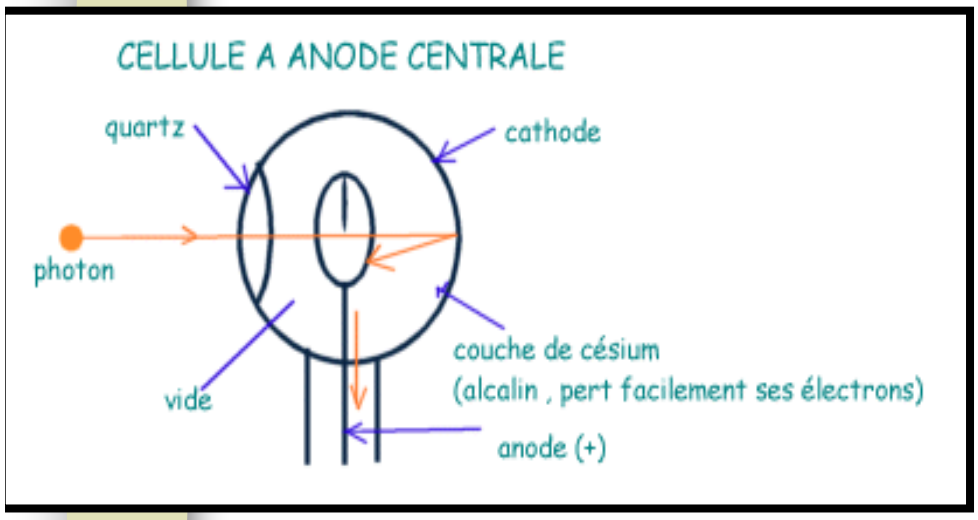
LE DETECTEUR

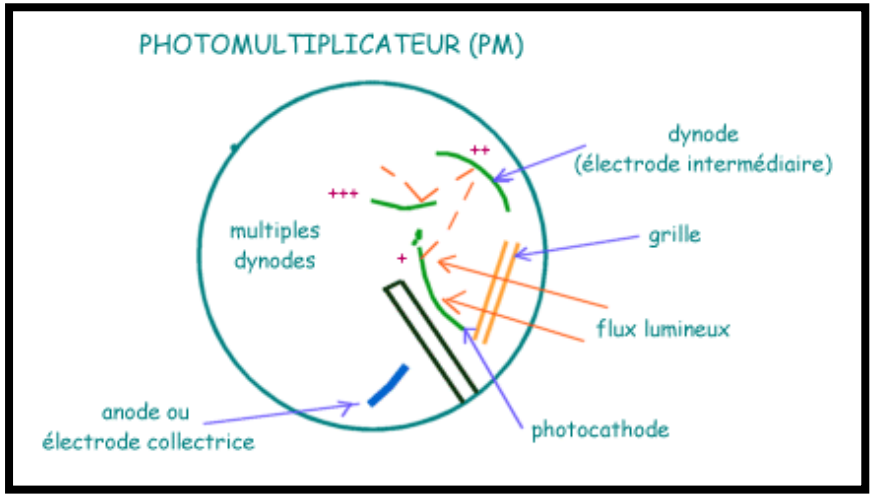
* PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE

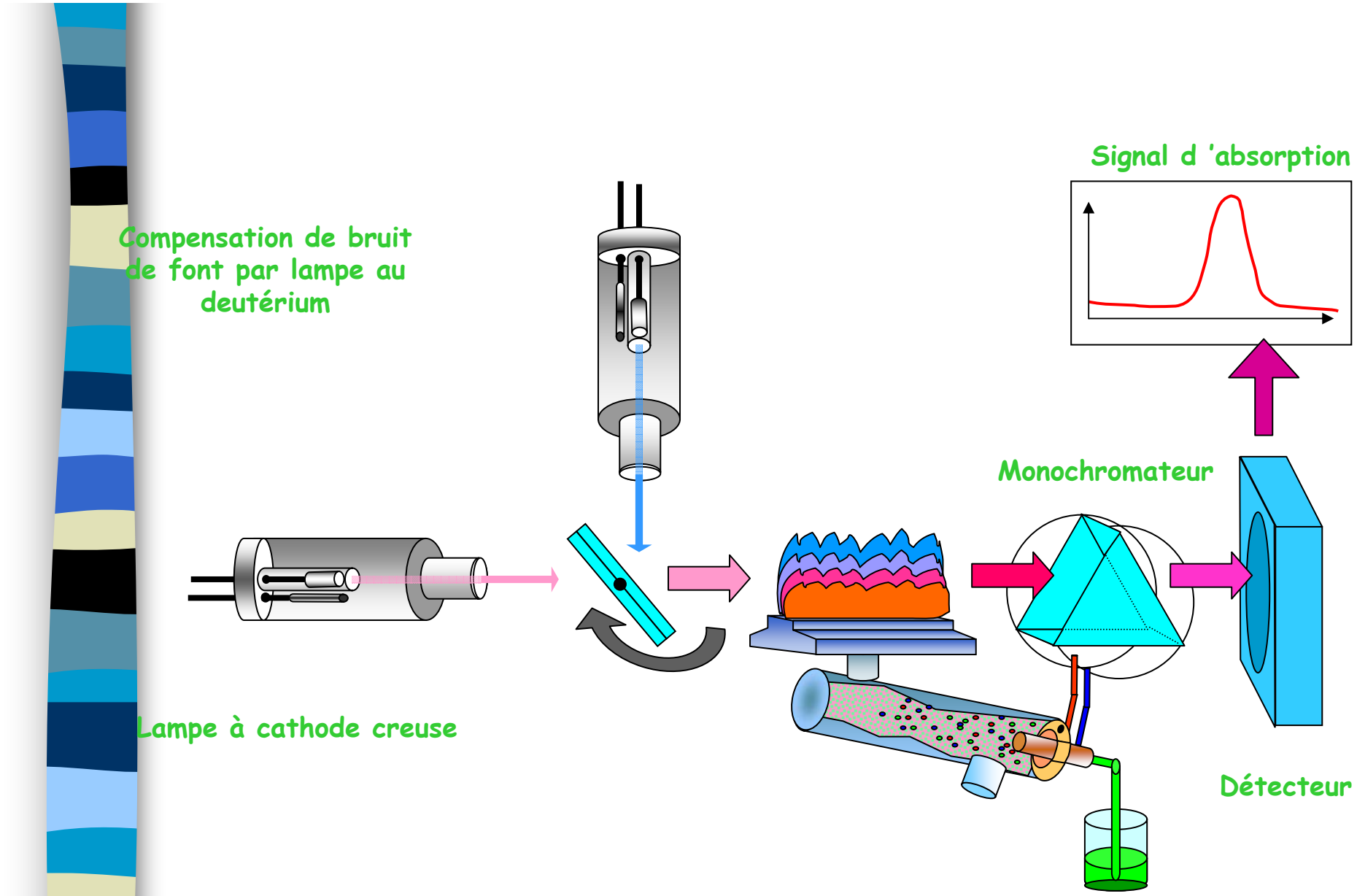
•CELLULES PHOTOELECTRIQUES

•Cellule a anode centrale

•Photomultiplicateur







Montage d 'un appareil de SAA avec brûleur

Absorption Atomique GBC 906AA

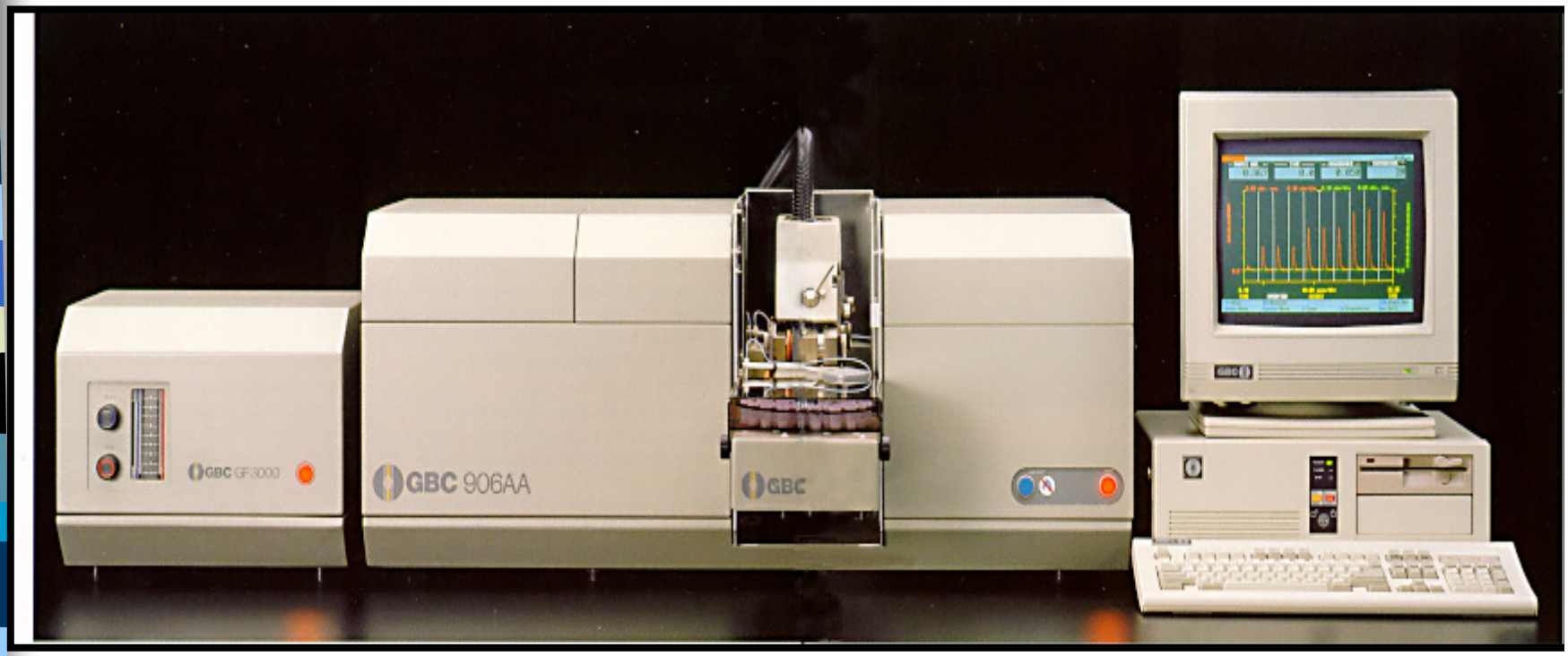
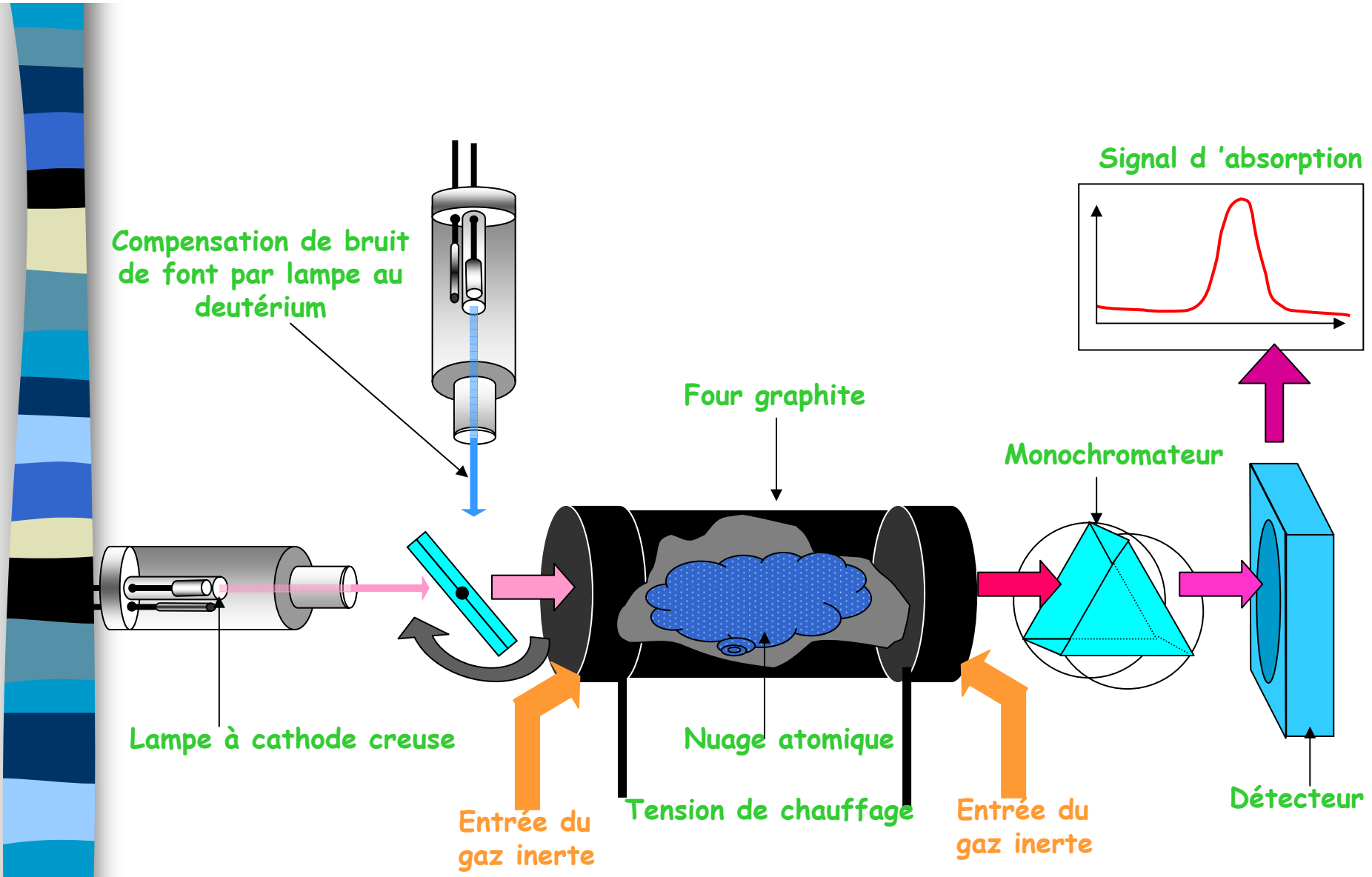


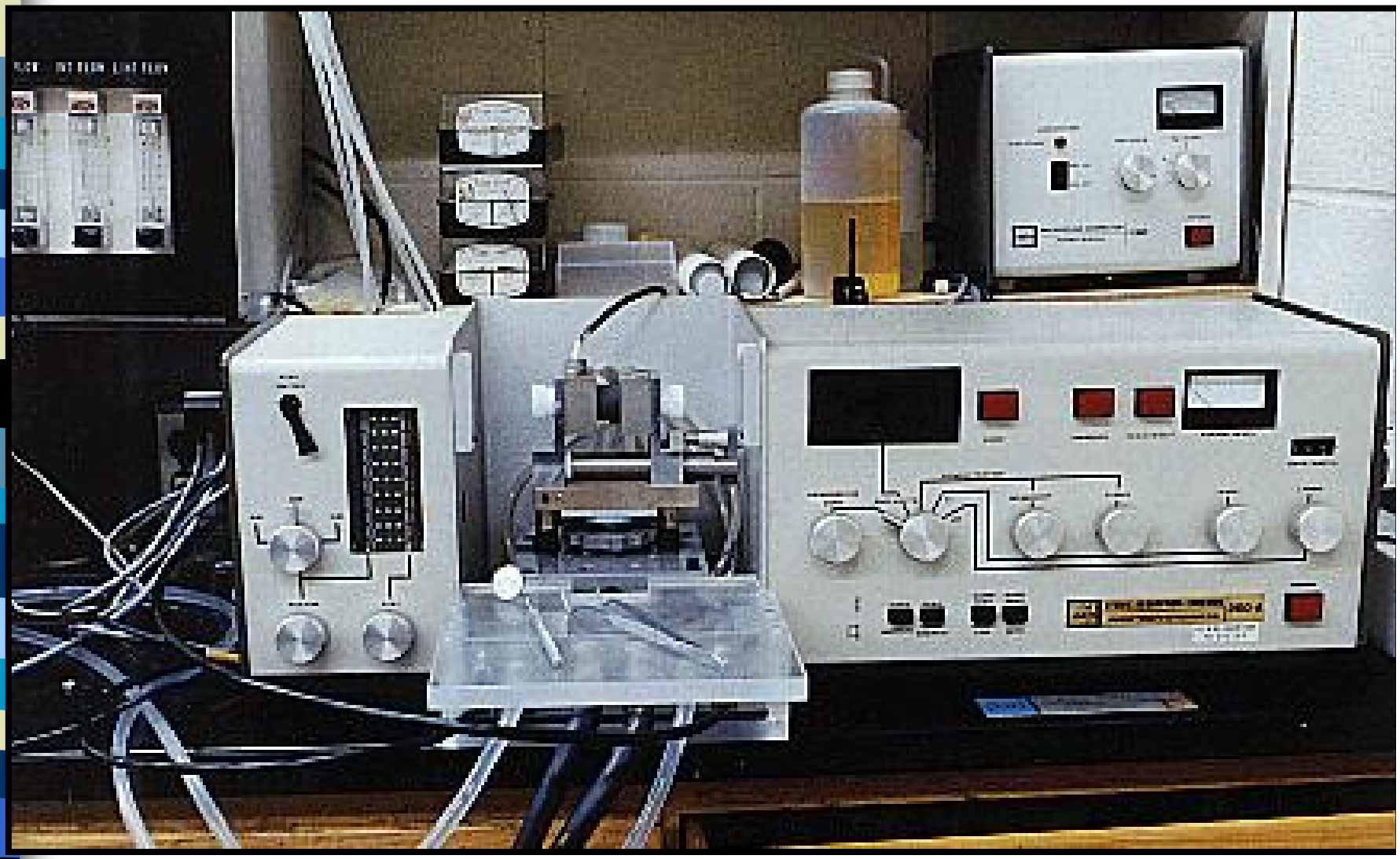
Photo d'un spectrophotomètre d'absorption atomique avec brûleur

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



Montage d 'un appareil de SAA avec four graphite

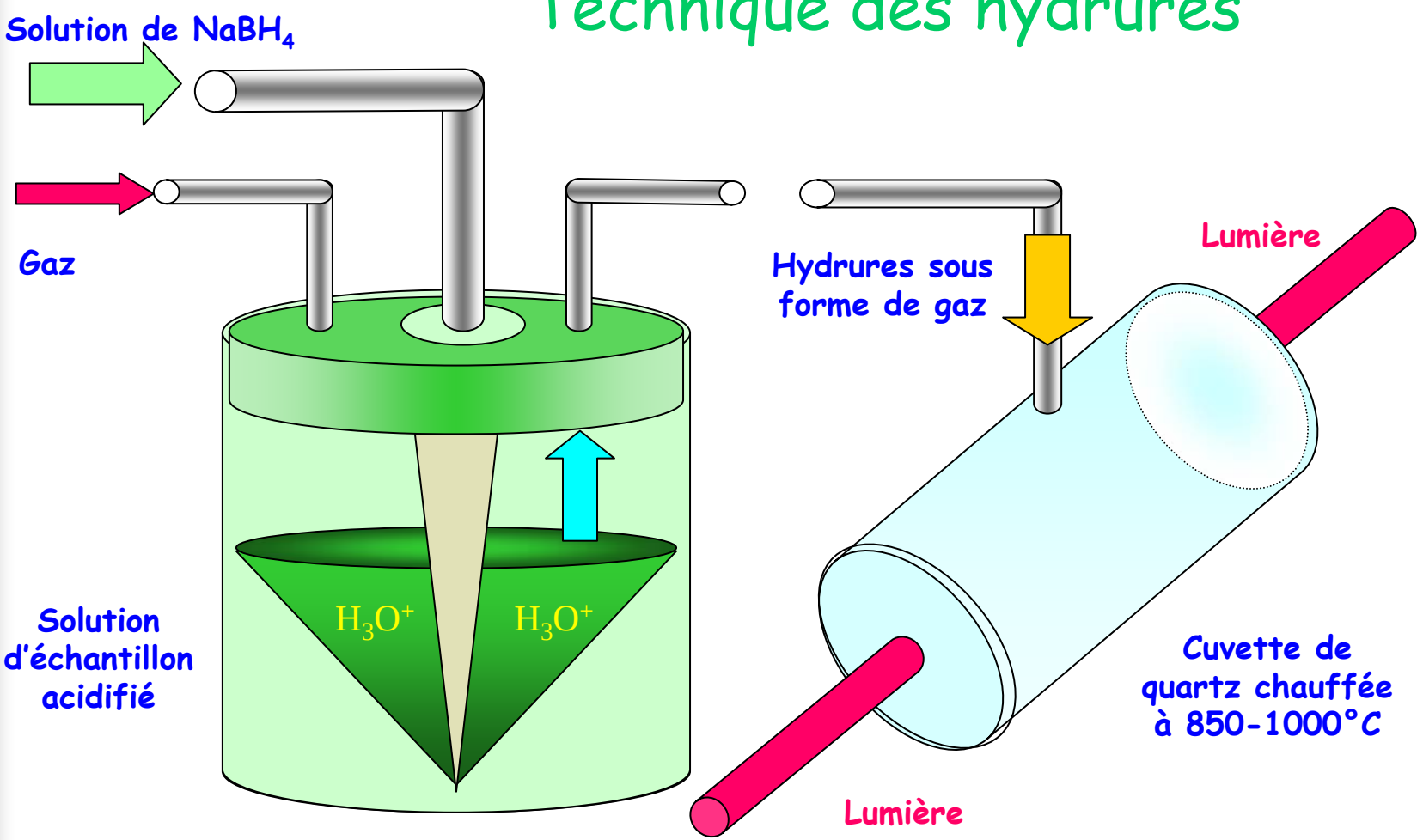
Photo d'un spectrophotomètre d'absorption atomique avec four à graphite



Technique des hydrures

Certains éléments, tels l'antimoine, le bismuth, l'arsenic, le sélénium, le tellure et le zinc peuvent être volatilisés à partir d'une solution, après réduction en hydrure, par exemple $NaBH_4$. Cette technique permet ainsi d'éliminer des substances parasites. L'atomisation se produit ensuite dans une cuve en quartz chauffée. Le mercure est le seul élément qui ne peut être déterminé à l'état métallique (à cause de sa tension de vapeur élevée : 0,0016 hPa à 20 °C).

Technique des hydrures



Un certain nombre de phénomènes peuvent entacher d'erreurs les résultats obtenus. On leur a donné le nom général de perturbations (ou interférences ou interactions).

On peut les classer en perturbations spectrales, physiques, chimiques, d'absorption non spécifique

- les perturbations spectrales : une raie d'absorption d'un composant de la matrice coïncide avec la raie d'émission de résonance de la source.
- les perturbations physiques : il s'agit essentiellement des phénomènes de viscosité et de tension superficielle. Une faible viscosité et une faible tension superficielle conduiront pour une même concentration à des valeurs de l'absorbance plus élevées.
- les perturbations chimiques : les atomes présents dans la flamme n'absorbent que s'ils sont à l'état fondamental. S'ils sont excités ou ionisés ils n'absorberont pas. Par ailleurs s'ils forment avec les atomes et radicaux présents dans la flamme des oxydes, hydroxydes, des hydrures, ils ne contribueront pas à l'absorption.
- les perturbations d'absorption non spécifiques : elles sont dues à la présence dans la flamme de molécules qui absorbent l'énergie de la lampe à cathode creuse. Cette absorption moléculaire s'ajoute à l'absorption atomique et donne une réponse par excès.

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages..., citons notamment :

- En métallurgie : l'analyse des altérations du bronze, l'effet des produits de nettoyage de l'argent
- l'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques
- le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- analyse des éléments traces pour identification des pierres
- la dégradation des verres

L'AAS trouve aussi des applications à l'étude et la conservation des documents graphiques :

- dosage des charges minérales dans les papiers, en particulier pour l'étude des méthodes de désacidification

dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier

Méthode des ajouts dosés

Dans la méthode des ajouts dosés, des quantités croissantes de solutions étalons sont ajoutées dans des fioles contenant toutes la même quantité de solution à doser. On représente ensuite l'absorbance de chacune des solutions en fonction de la quantité d'étalon ajoutée. On peut alors déterminer la concentration de la solution à doser.

Optimisation de l'énergie

- Affiner le réglage de la longueur d'onde
- Régler l'alignement
- Mesure

Injecter de l'eau déminéralisée et régler le zéro en absorbance à l'aide de la touche "auto zero". Injecter les différentes solutions par ordre de concentration croissante.