

## Photométrie d'émission atomique

### 1. Présentation du phénomène physique d'émission atomique

#### 1.1 définition de l'émission atomique

L'émission d'un rayonnement électromagnétique due à la désexcitation d'atomes ou de molécules qui ont été excités par un apport suffisant d'énergie est un phénomène physique bien connu. Ainsi, si on projette du sel de cuisine dans une flamme au gaz de ville, une émission jaune caractéristique au sodium apparaît (en cuisine, lorsque l'eau de cuisson que l'on a salée déborde sur un feu au gaz, la flamme devient jaune !). Un sel de potassium conduira à une émission caractéristique orange.

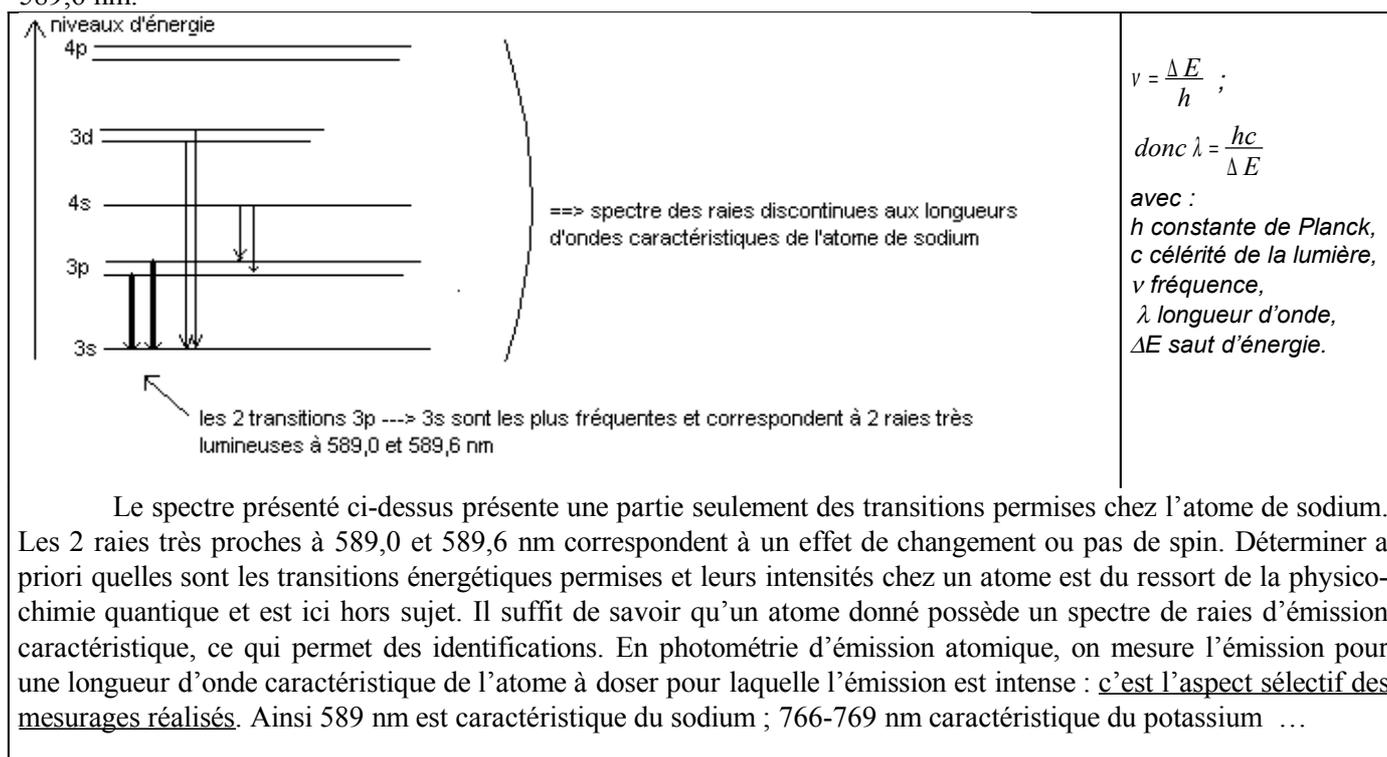
**Définition :** La photométrie d'émission atomique mesure l'émission d'un rayonnement électromagnétique UV ou visible due à la désexcitation d'atomes qui ont été excités par l'énergie apportée par le transfert à une température très élevée (introduction de l'échantillon dans une flamme ou un plasma). La mesure quantitative de l'émission permet des dosages.

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. Les appareils à plasma qui atteignent plus de 7000 °C permettent d'élargir la gamme des atomes mesurables.

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

Par la flamme où le plasma, dont la température est très élevée, l'objectif est de casser les édifices moléculaires et de faire passer l'élément à doser (au moins partiellement) sous forme de vapeur atomique. Sous l'effet des températures élevées, certains des atomes seront excités et verront leurs électrons passer à des niveaux d'énergie supérieurs. Les niveaux excités sont instables et le retour au niveau fondamental d'énergie minimale conduira à une libération d'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde caractéristique de l'atome qui se désexcite. C'est la mesure cette émission à une longueur d'onde caractéristique de l'atome à mesurer qui fonde la photométrie d'émission atomique.

Soit l'exemple du chlorure de sodium dans une flamme air- propane. Le sodium (présent à l'état  $\text{Na}^+$  dans l'échantillon de départ) est atomisé par la flamme ; une fraction du sodium atomique passe de l'état fondamental à un niveau excité et le retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission caractéristique, notamment à 589,0 et 589,6 nm.



## 2. Instrumentation :

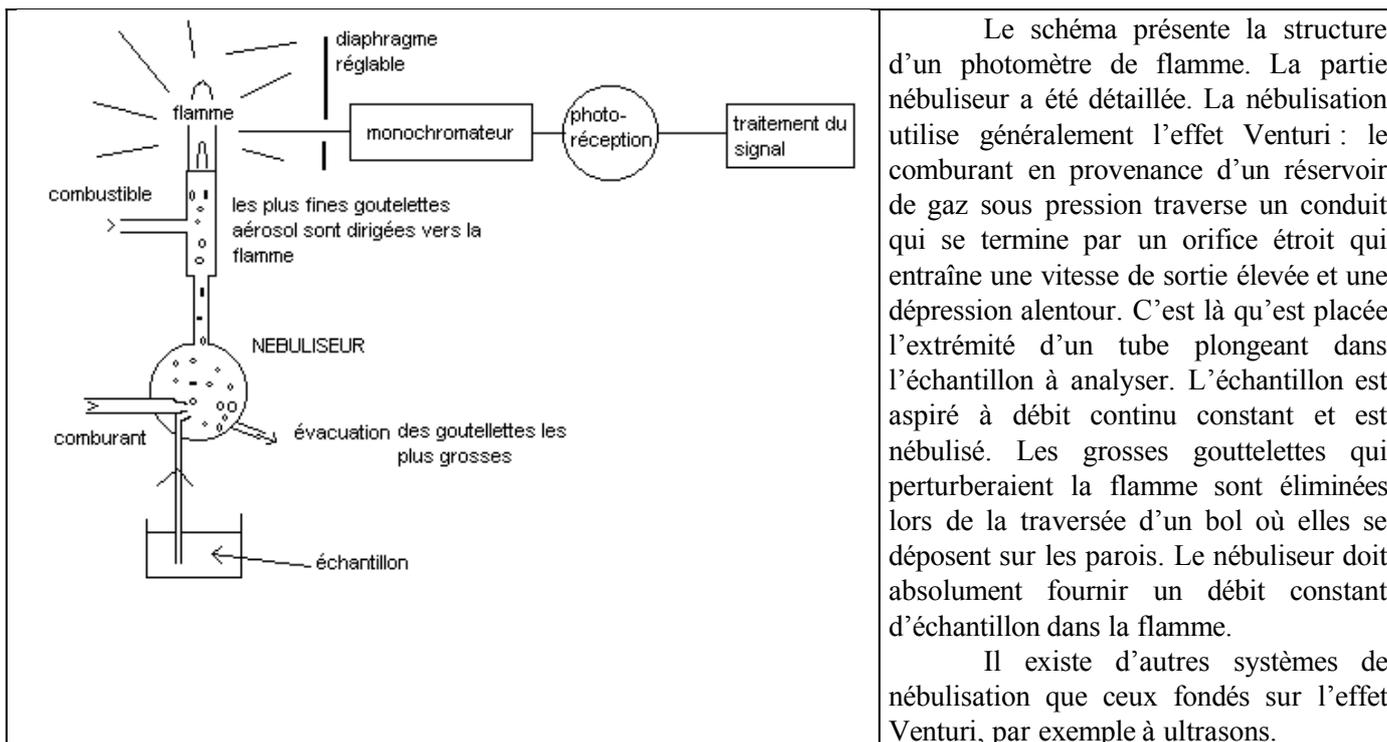
### 2.1 schéma de principe d'un photomètre de flamme

(sigles usuels = FEP, flame emission photometry ou FES, flame emission spectrometry)

Un photomètre de flamme va permettre de réaliser des dosages sélectifs de métaux alcalins et alcalinoterreux.

6 points à retenir :

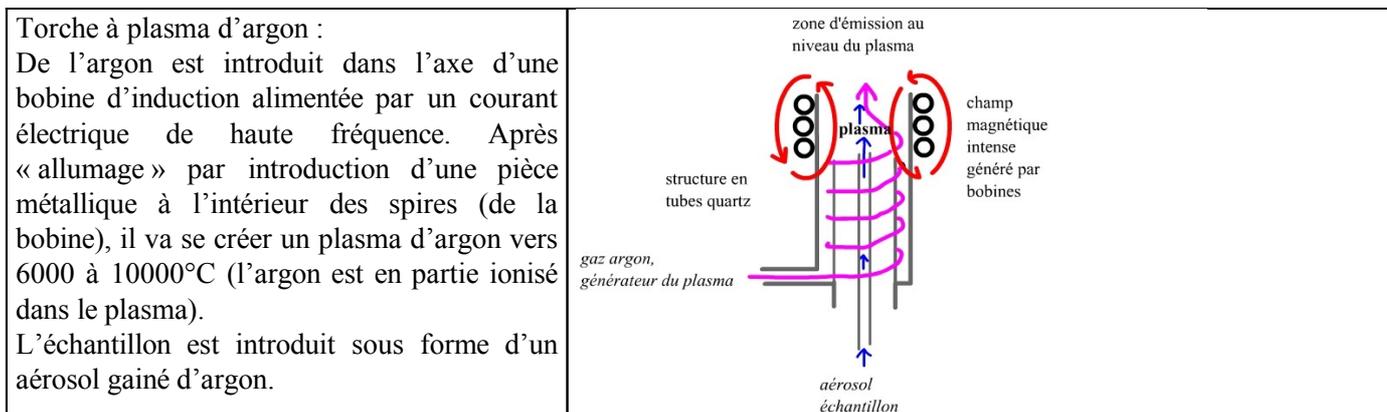
- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Arrivées à débits contrôlés (par contrôle de pression) des gaz comburant et combustible ;</li> <li>• nébuliseur nébulisant l'échantillon à débit constant dans la flamme ;</li> <li>• brûleur ;</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• fente de sortie mesurant le flux émis dans une zone de flamme de température constante ;</li> <li>• sélection d'une longueur d'onde caractéristique du spectre de raies de l'atome à mesurer ;</li> <li>• photoréception de l'émission ; traitement du signal.</li> </ul> |
|---|--|



### 2.2 Présentation d'un spectromètre d'émission atomique à plasma par couplage inductif

Sigles usuels = ICP-AES ; inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry ; ou de façon plus exacte ICP-OES (O pour optical, car on peut analyser les raies ioniques en ICP).

L'échantillon à analyser est introduit sous forme d'aérosol (nébulisation sous gaz argon) dans une torche à plasma d'argon (cf. figure ci-dessous). Le plasma est obtenu par couplage inductif d'où le sigle ICP : Inductively Coupled Plasma. Il suffit de retenir que la température du plasma atteint plus de 7000. Les édifices moléculaires sont détruits, une vapeur mixte atomique et ionique est créée.



A l'image de ce qui a été décrit au paragraphe 2.1, on retiendra les points suivants :

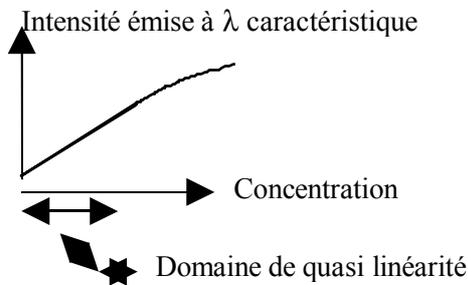
- nébuliseur nébulisant l'échantillon à débit constant dans la torche à plasma sous débit d'argon ;
- L'appareil mesure un spectre d'émission et pas seulement l'émission à une longueur d'onde donnée (monochromateur à balayage, polychromateur, spectre sur capteur CDD ...) = analyse spectrale.
- le traitement du spectre obtenu débouche en théorie sur l'analyse simultanée de plusieurs éléments. On cherche dans le spectre la présence de raies isolées spécifiques d'éléments donnés (330 nm pour Na, 232,0 pour Ni, 283,3 pour Pb, 396,2 pour Al...). Ce qui n'est pas toujours évident même en traitement informatique du signal.

### 3. Justification de l'aspect quantitatif de l'émission atomique

Soit un système permettant d'introduire un échantillon sous forme d'un aérosol très fin (cela signifie qu'il est introduit sous forme d'un fin brouillard de gouttelettes de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre) dans une flamme ou un plasma et ce à débit continu et constant.

Soit la flamme très stable et assez chaude pour l'atomisation de l'élément à doser ou alors soit le plasma très stable. On obtient une flamme stable donnant des zones de température parfaitement constante en mettant en œuvre la combustion à débit continu et constant de 2 gaz : le combustible et le comburant. Les plasmas sont quant à eux maîtrisés au niveau du débit d'argon et du courant d'induction.

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.



Soit  $C$  la concentration en élément  $X$  à doser de l'échantillon.

Si le débit d'introduction de l'échantillon nébulisé dans la flamme est constant, alors :

$$D_X = k C \quad (a)$$

(avec  $k$  coefficient constant pour l'analyse et  $D_X$  le débit total en  $X$  à doser dans la zone mesurée de la flamme)

Si la température de flamme ou de plasma est constante, le rendement d'atomisation de  $X$  est constant et le rapport entre les atomes  $X$  à l'état fondamental et à l'état excité est un coefficient donné constant, donc :

$$D_{at^*}/D_X = k' \quad (b)$$

(avec  $D_{at^*}$  pour les atomes excités et  $k'$  coefficient constant).

Or, l'émission à un instant  $t$  est proportionnelle au nombre d'atomes excités. On a ainsi :

$$\phi_e = k'' D_{at^*} \quad (c)$$

(avec  $\phi_e$  flux lumineux émis et  $k''$  coefficient constant).

**La combinaison de (a), (b) et (c) montre ainsi que (à débit nébulisé et à température d'excitation constante)  $\phi_e$  est proportionnel à  $C$ .**

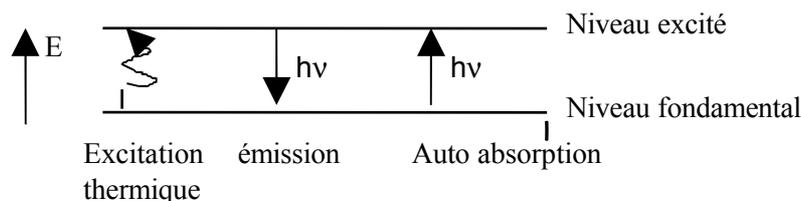
*Remarque (1) : A chaque instant, seule une fraction très faible des atomes à doser obtenus est excitée. Cette fraction est en équilibre dynamique, elle émet un flux de photons d'intensité constante aux longueurs d'onde correspondant au spectre de raies des atomes excités. On peut revoir à ce propos un cours de physique sur la statistique de Boltzmann<sup>(\*)</sup> (à 2000°K la fraction d'atomes de sodium excités pour l'émission à 589,0 nm est de  $9,9 \cdot 10^{-6}$  ; à 4000°K cette fraction est de  $4,4 \cdot 10^{-3}$ ,...).*

*La relation de Boltzmann qui donne la fraction d'atomes excités à une température donnée est :*

$$\frac{N_e}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

*avec  $N_e$  nombre d'atomes excités,  $N_0$  nombre d'atomes à l'état fondamental,  $\Delta E$  écart d'énergie entre niveau excité et fondamental,  $T$  température absolue,  $k$  constante de Boltzmann.*

*Remarque(2): en fait, une partie de l'énergie émise sous forme de photons peut être absorbée par un élément (de même espèce) non excité (excitation par photon de  $\lambda$  convenable). La linéarité est une pseudo-linéarité ...*



## 4. Bilan concernant les fonctions de la flamme ou du plasma, applications

La flamme d'un appareillage FEP ou le plasma d'un appareil ICP-OES remplit plusieurs fonctions :

- chaleur suffisante pour la création de la vapeur atomique de l'élément à doser ;
- excitation thermique de l'élément à doser.

Selon sa température, telle ou telle flamme est plus ou moins apte à atomiser et exciter tel ou tel élément à doser. Il convient de se référer aux données de la littérature. La photométrie d'émission atomique de flamme est limitée aux dosages d'éléments alcalins ou alcalino-terreux Na, K, Ca, Li, Fe, Ba ... (qui sont en fait sous forme ionisée  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  avec  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ... dans la plupart des échantillons biologiques). Les flammes utilisées en pratique sont décrites dans le tableau ci-dessous :

comburant utilisé	pour le combustible correspondant	température
dioxygène	propane	2000°C, adaptée pour doser $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ .
dioxygène	butane	
dioxygène	acétylène	
protoxyde d'azote	acétylène	3200°C, adaptée pour doser $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ .

Les températures des plasmas d'argon (plus de 8000°K) permettent d'élargir théoriquement la gamme des éléments mesurables à tous les éléments sauf l'argon. Mais l'analyse des spectres d'émissions n'est pas toujours totale car ils sont très complexes. Ils contiennent les émissions de transition des différents atomes de l'échantillon ajoutées à celles des ions correspondants générés ajoutées à d'éventuelles bandes moléculaires (MgOH par exemple)... (pas simple) ...

Applications : dans les liquides biologiques comme le plasma sanguin ; les produits pharmaceutiques ; les produits alimentaires, les boissons ; les rejets industriels, les eaux usées ; les produits minéraux utilisés en métallurgie ...

## 5. Réalisation des mesures

### 5.1 Généralités concernant l'exécution des mesures

Classiquement, en FEP, on règle le monochromateur à une longueur d'onde caractéristique et si possible spécifique de l'élément à doser. Mais, on l'a vu, les appareillages ICP-OES suivent l'émission sur un large spectre de longueurs d'onde et permettent l'analyse de plusieurs éléments en simultané.

Les dosages sont réalisés par comparaison avec les résultats de l'émission obtenus pour des solutions étalons de l'élément à doser. On établit une fonction d'étalonnage dans la zone pseudo-linéaire de la fonction émission = f(concentration), là où la sensibilité sera la meilleure.

Les meilleurs appareils permettent des mesures mettant en œuvre l'étalonnage avec étalon interne (introduction d'un élément étranger mesurable à une 2<sup>e</sup> longueur d'onde caractéristique différente de celle de l'élément à mesurer ; voir chapitre spécialisé sur les étalonnages avec étalon interne). Ceci permet d'éliminer les inconnus liés aux traitements préalables aux mesures des échantillons à doser et d'éliminer les erreurs dues aux variations éventuelles du débit de nébulisation.

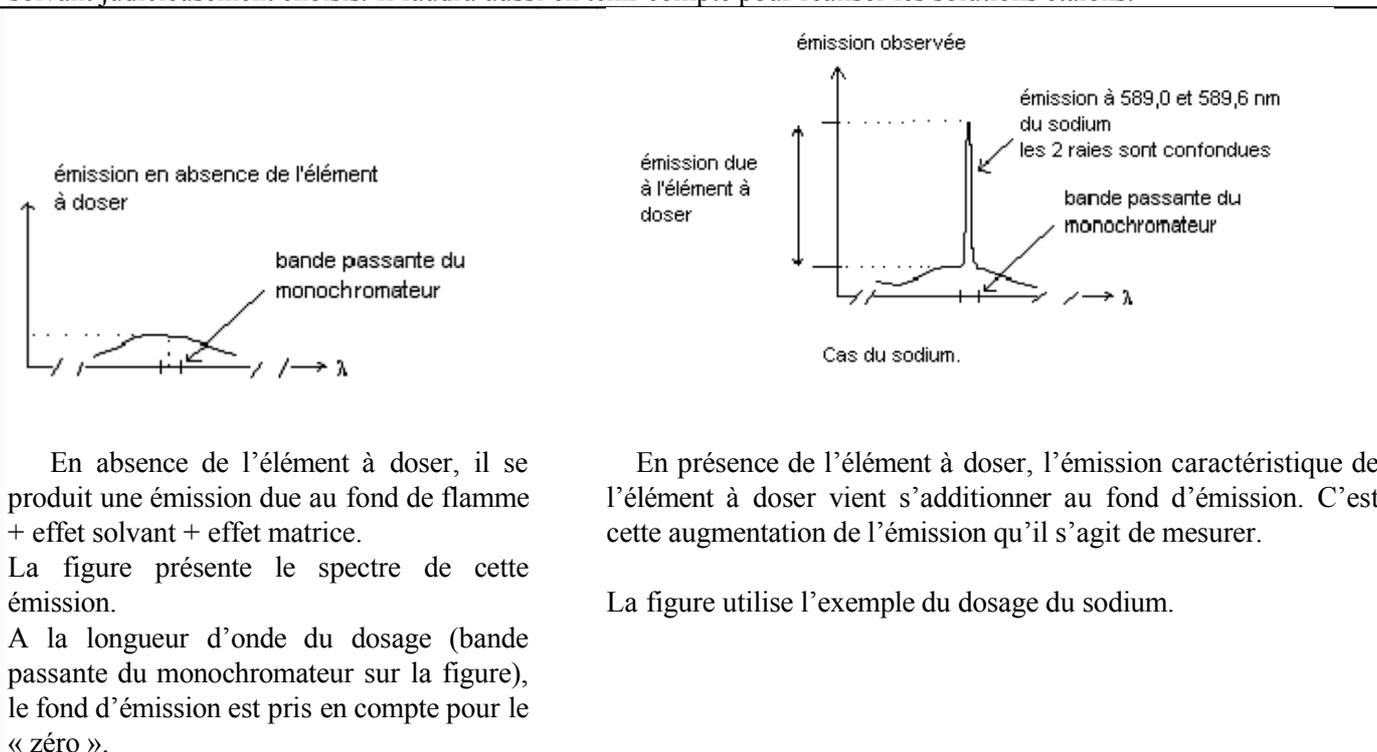
La sensibilité et la détectabilité sont excellentes même si elles sont souvent inférieures à ce qu'on obtient en absorption atomique (voir pourquoi dans le chapitre absorption atomique). On peut réaliser des dosages de traces. La verrerie en verre est donc non convenable pour les dosages de traces puisque le verre peut adsorber et libérer les ions à doser de façon non négligeable ! Les particularités techniques sont multiples, quelques unes sont exposées ci-dessous.

### 5.2 Exécution des mesures en FEP

Les flammes conduisent à un certain nombre de particularités.

### 5.2.1 Effet émission par le fond de flamme, le solvant et la matrice de l'échantillon à doser.

La flamme créée par la combustion combustible-comburant émet de la lumière selon un spectre appelé spectre de fond de flamme. Dans la flamme, le solvant de dilution et la matrice de l'échantillon à mesurer émettent un spectre lumineux. Il convient donc de régler le « zéro » d'émission de l'appareil en nébulisant une matrice et un solvant judicieusement choisis. Il faudra aussi en tenir compte pour réaliser les solutions étalons.



### 5.2.2 Formations chimiques stables de l'élément à doser dans la flamme

L'élément à doser peut exister sous forme de formations chimiques stables dans certaines flammes. Le dosage est donc faussé par défaut puisqu'on mesure les atomes excités et donc on ne mesure pas l'élément à doser demeuré dans les formations chimiques stables. C'est par exemple le cas de l'oxyde de calcium, de certains phosphates et silicates de calcium dans les flammes air/propane ou air/butane.

La présence dans l'échantillon à mesurer d'autres anions ou cations que ceux de l'élément à doser peut modifier le rendement d'atomisation de la flamme. Le dosage est ainsi perturbé par de tels interférents.

Plusieurs solutions permettent de remédier à ces phénomènes.

- Changer de flamme pour une flamme plus chaude, déstabiliser les formations stables par ajouts de réactifs. Passer à de l'ICP-OES ...
- Les solvants pour réaliser les dilutions, les étalons prennent en considération les phénomènes cités ci-dessus. Il convient de préparer les échantillons et les étalons à l'aide de solvants amenant les « perturbateurs » selon leurs proportions connues dans l'échantillon à doser. Il convient donc de connaître l'origine de l'échantillon à doser.
- Etalonner par la technique des additions d'étalons à l'essai (méthode dite des ajouts dosés).

### 5.3 Exécution des mesures en ICP-OES

Les températures très élevées des plasmas entraînent généralement la totalité des éléments à doser sous forme atomique. Une fraction (constante heureusement) des atomes passe même alors sous forme ionisée par expulsion d'électrons dans le plasma. On constate ainsi que les effets de matrice en ICP-OES sont souvent négligeables (pas toujours ...). Les étalonnages sont alors simplifiés. En revanche l'analyse des spectres obtenus où se mêlent les différentes raies des différents atomes et ions correspondants de l'échantillon plus d'éventuelles bandes moléculaires (en présence de MgOH par exemple) est souvent délicate.

Des appareils à atomisation laser existent ...

### Bibliographie :

- J. Moutte, Notes sur l'analyse par spectrométrie d'émission atomique à source plasma, Ecole des Mines de Saint-Etienne sur <http://www.emse.fr/~moutte/ecole/chromato/lcpAesIntroduction.pdf>
- J.P. Péré, techniques spectroscopiques en biochimie analytique, CRDP Aquitaine, 1999
- F. Gitzhofer, cours techniques de caractérisation des matériaux sur <http://www.chimique.usherbrooke.ca/cours/gch740/document/chapitre%205%20Analyse%20%C3%A9l%C3%A9mentaire.pdf>.