



# UE5C : Sciences Analytiques – Techniques spectrales

## Spectrophotométrie électronique

---

Spectrométries d'absorption et d'émission  
atomique

université  
PARIS-SACLAY

FACULTÉ DE  
PHARMACIE

**Ali TFAYLI**

[ali.tfayli@universite-paris-saclay.fr](mailto:ali.tfayli@universite-paris-saclay.fr)

**cours 3**

## Principe général

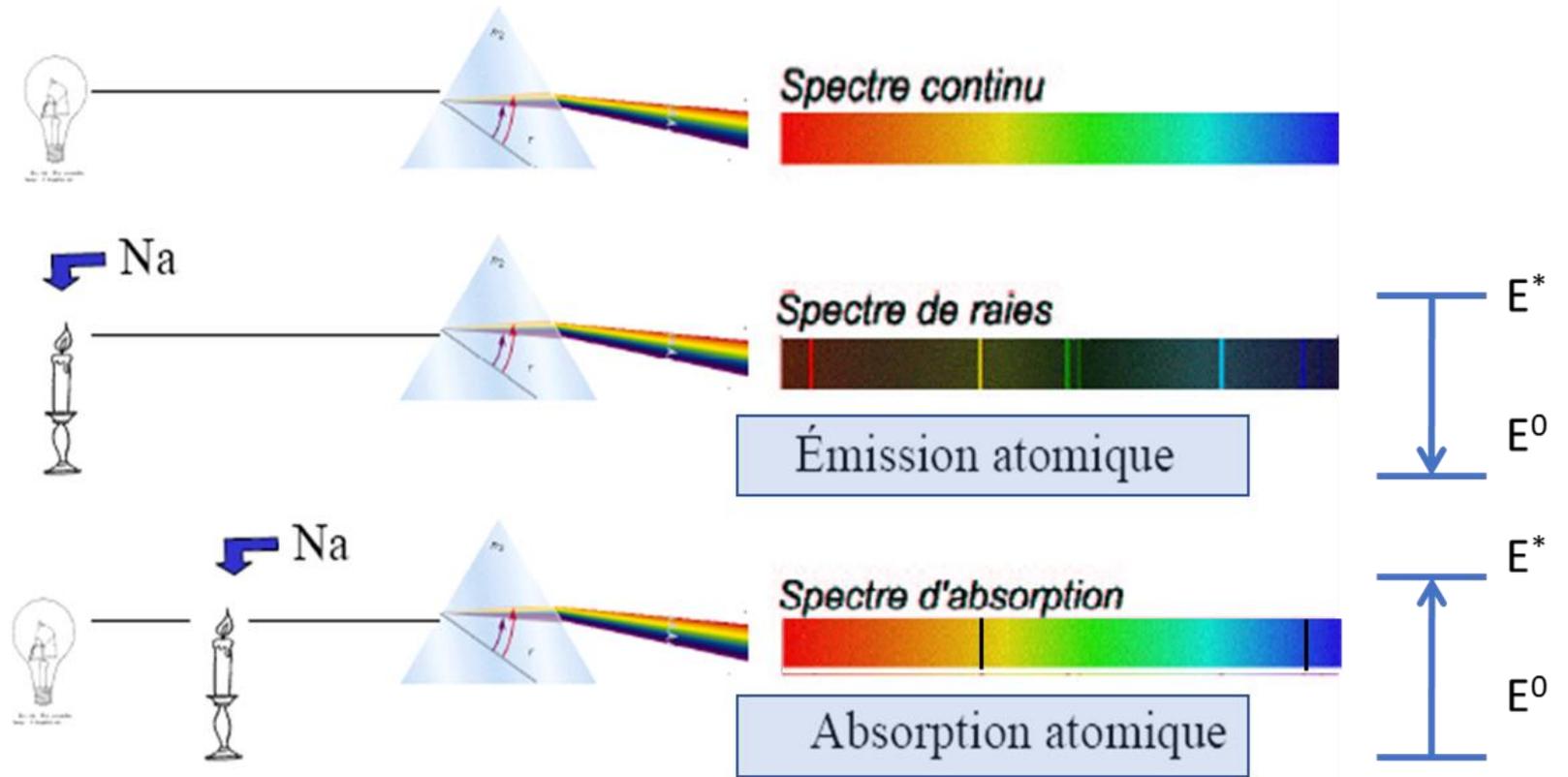
**En absorption atomique** : les atomes à l'état fondamental absorbent la radiation lumineuse qui correspond au  $\Delta E$  entre d'un niveau d'énergie fondamentale à un niveau d'énergie supérieur

**En émission atomique** : l'énergie thermique provoque l'excitation des atomes. Le retour des électrons à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de photons



# Rappels théoriques : Notion de spectres de raies

## Expérience de Kirchhoff et Bunsen (1859-1860)

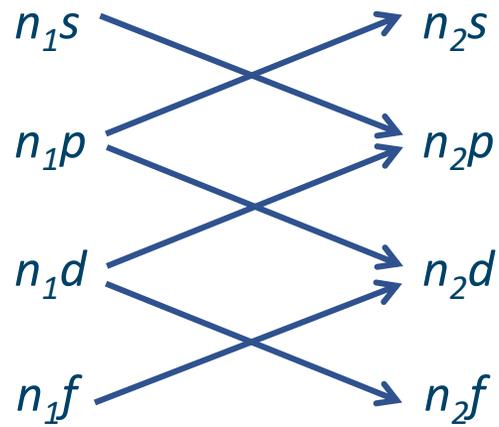


**Transitions électroniques quantifiées**

Spectres d'atomes = bandes fines ou raies

Pas d'états énergétiques vibrationnels ou rotationnels

# Rappels théoriques : Notion de spectres de raies



Les transitions permises  
selon des règles de sélection expérimentales

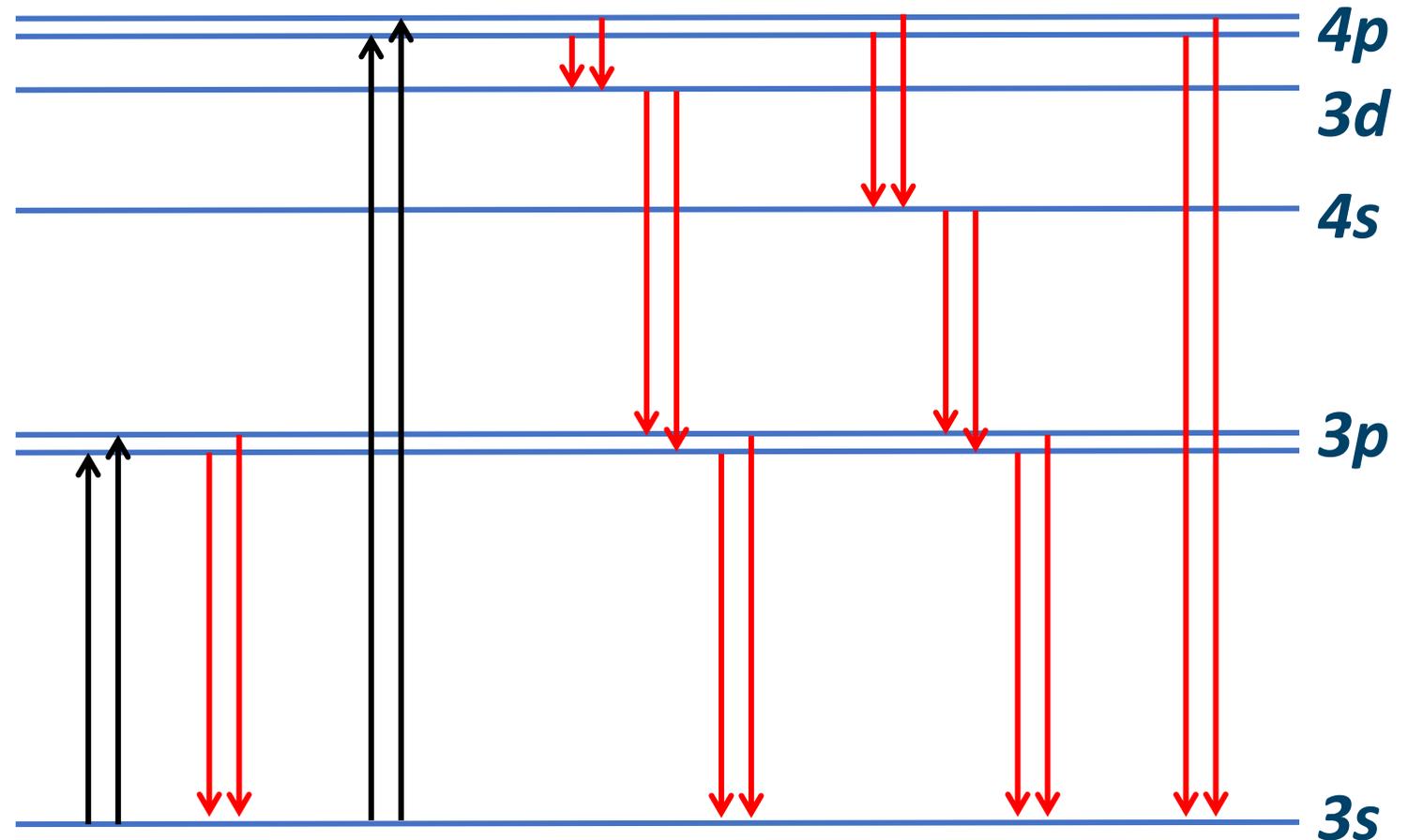
Pour  $s \rightarrow p, p \rightarrow d, d \rightarrow f, n_2 \geq n_1$ ;  
Pour  $p \rightarrow s, d \rightarrow p, f \rightarrow d, n_2 > n_1$ ;

## Multiplicité des raies:

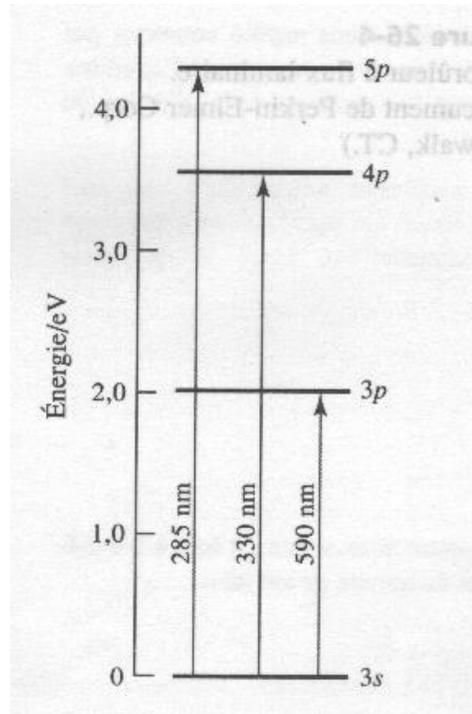
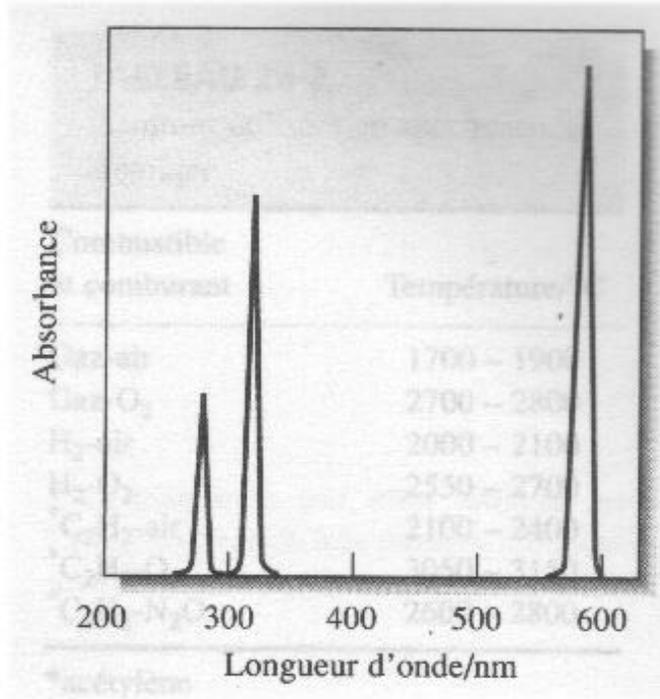
Pour les sous-couches  $p, d$  et  $f$   
 $n$  niveaux énergétiques\*,  
 $n = \text{numéro de la colonne de la classification périodique} + 1$   
Dans le cas du Sodium,  $n=2$

\*caractéristiques de spin différentes pour chacun des électrons de valence

Représentation schématique des raies absorbées et émises par un atome de sodium



# Spectroscopie d'absorption atomique: Spectre d'absorption du sodium



## Raie de résonance\*:

- Passage de l'électron de son niveau fondamental au niveau immédiatement supérieur, puis au retour de ce niveau instable vers le niveau fondamental.
- La plus intense du spectre d'un atome faiblement excité: la transition la plus facile puisque la moins énergétique.
- Elle est utilisée préférentiellement dans un but quantitatif

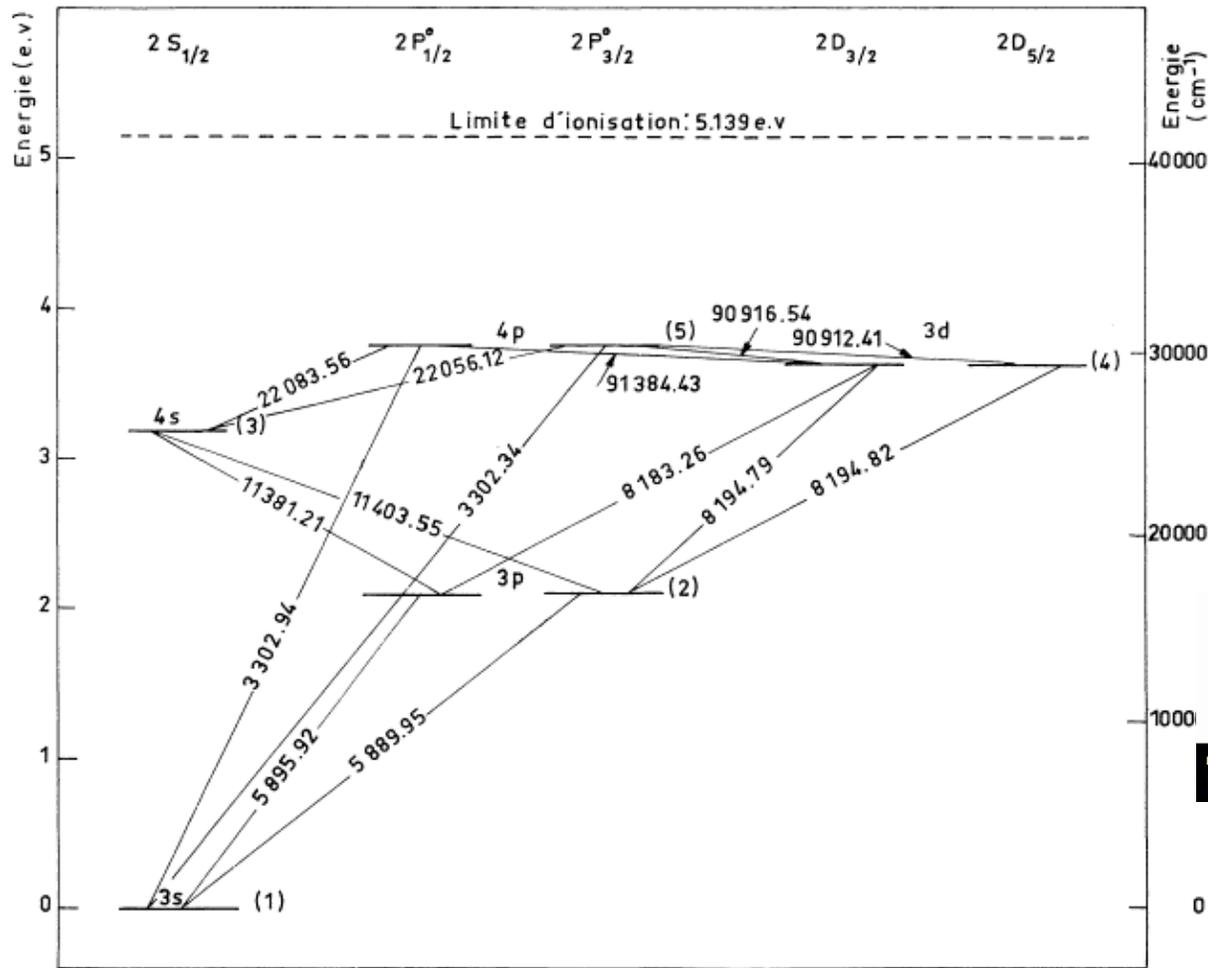
Dans le cas du sodium, les niveaux 1s, 2s et 2p sont remplis, le niveau 3s est occupé par un électron célibataire.

Depuis 3s, les transitions les plus probables sont 3p, 4p et 5p.

La raie à 590nm qui correspond à la transition la moins énergétique est appelée **raie de résonance**.

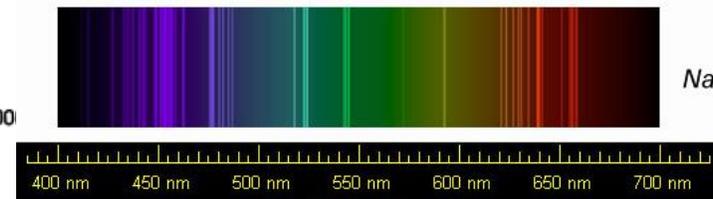
*\* Ce sont les radiations correspondant à ce type de transition qui permettent d'obtenir le phénomène de résonance lumineuse. Elle consiste à envoyer dans un ballon contenant sous faible pression une vapeur atomique de l'élément (par exemple le sodium), la lumière monochromatique correspondant à la transition décrite ci-dessus. Le ballon s'illumine alors en émettant exclusivement une lumière de fréquence identique, c'est en raison de ce phénomène que la radiation qui le provoque est nommée radiation de résonance*

# Spectroscopie d'émission atomique: Spectre d'émission du sodium



Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un ou plusieurs photons

Plusieurs raies seront visibles sur le spectre, moins simple qu'en AA.



de	À	λ (nm)	Couleur
3p <sub>1</sub>	3s	589,592	Jaune
3p <sub>2</sub>	3s	588,995	Jaune
4p <sub>1</sub>	4s	2208,356	Proche-IR
4p <sub>2</sub>	4s	2205,612	Proche-IR
4s	3p <sub>1</sub>	1138,121	Proche-IR
4s	3p <sub>2</sub>	1140,355	Proche-IR
4p <sub>1</sub>	3d <sub>1</sub>	9138,443	Moyen-IR
4p <sub>1</sub>	3d <sub>2</sub>	91xx,xxx	Moyen-IR
4p <sub>2</sub>	3d <sub>1</sub>	9091,654	Moyen-IR
4p <sub>2</sub>	3d <sub>2</sub>	9091,241	Moyen-IR
3d <sub>1</sub>	3p <sub>1</sub>	818,326	Proche-IR
3d <sub>1</sub>	3p <sub>2</sub>	819,479	Proche-IR
3d <sub>2</sub>	3p <sub>1</sub>	818,xxx	Proche-IR
3d <sub>2</sub>	3p <sub>2</sub>	819,482	Proche-IR
4p <sub>1</sub>	3s	330,294	UV
4p <sub>2</sub>	3s	330,234	UV

FIG. 1. — Diagramme d'énergie pour les cinq premiers niveaux du sodium neutre, et longueurs d'onde (en angströms) des transitions permises ; le numéro de chaque niveau, conforme aux notations générales, est indiqué entre parenthèses.

# Spectroscopie d'émission atomique: Spectre d'émission du sodium



Couleur	Élément	Composés possibles
Violet	<u>Potassium</u>	Sous forme de <u>nitrate</u> ( $\text{KNO}_3$ ) ou <u>chlorate</u> ( $\text{KClO}_3$ ); ou bien mélange de strontium (rouge) et de cuivre (bleu)
Bleu	<u>Cuivre</u>	Sous forme de <u>chlorure</u> ( $\text{CuCl}$ ) ou <u>sulfate</u> ( $\text{CuSO}_4$ )
Vert	<u>Baryum</u>	Sous forme de nitrate ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), <u>chlorure</u> ( $\text{BaCl}_2$ ) ou chlorate ( $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ )
Jaune	<u>Sodium</u>	Sous forme d' <u>oxalate</u> ( $\text{COONa}_2$ ), <u>oxyde</u> ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ou nitrate ( $\text{NaNO}_3$ )
Doré	<u>Fer, carbone, soufre</u>	<u>Limaille</u> (Fe) et <u>charbon</u> (C, S)
Orangé	<u>Calcium</u>	Sous forme de nitrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )
Rouge	<u>Strontium</u> ou <u>lithium</u>	Sous forme de nitrate ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), <u>hydroxyde</u> ( $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ), chlorure ( $\text{SrCl}_2$ ), oxyde (SrO) ou de <u>carbonates</u> ( $\text{SrCO}_3$ ou $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )
	<u>Magnésium, aluminium</u>	Poudre (Mg, Al)
Argenté	<u>Titane, aluminium</u>	Poudre (Ti, Al)
Scintillement	<u>Antimoine</u>	(Sb) Composé toxique dans toutes ses formes.
Étincelles	<u>Aluminium</u>	Granules (Al)
Fumées	<u>Zinc</u>	Poudre (Zn)

- La répartition des atomes a l'état fondamental et excité dépend de la température ( $T$ )
  - $N_0$  nombre d'atomes à l'état fondamental.
  - $N_e$  nombre d'atomes à l'état excité

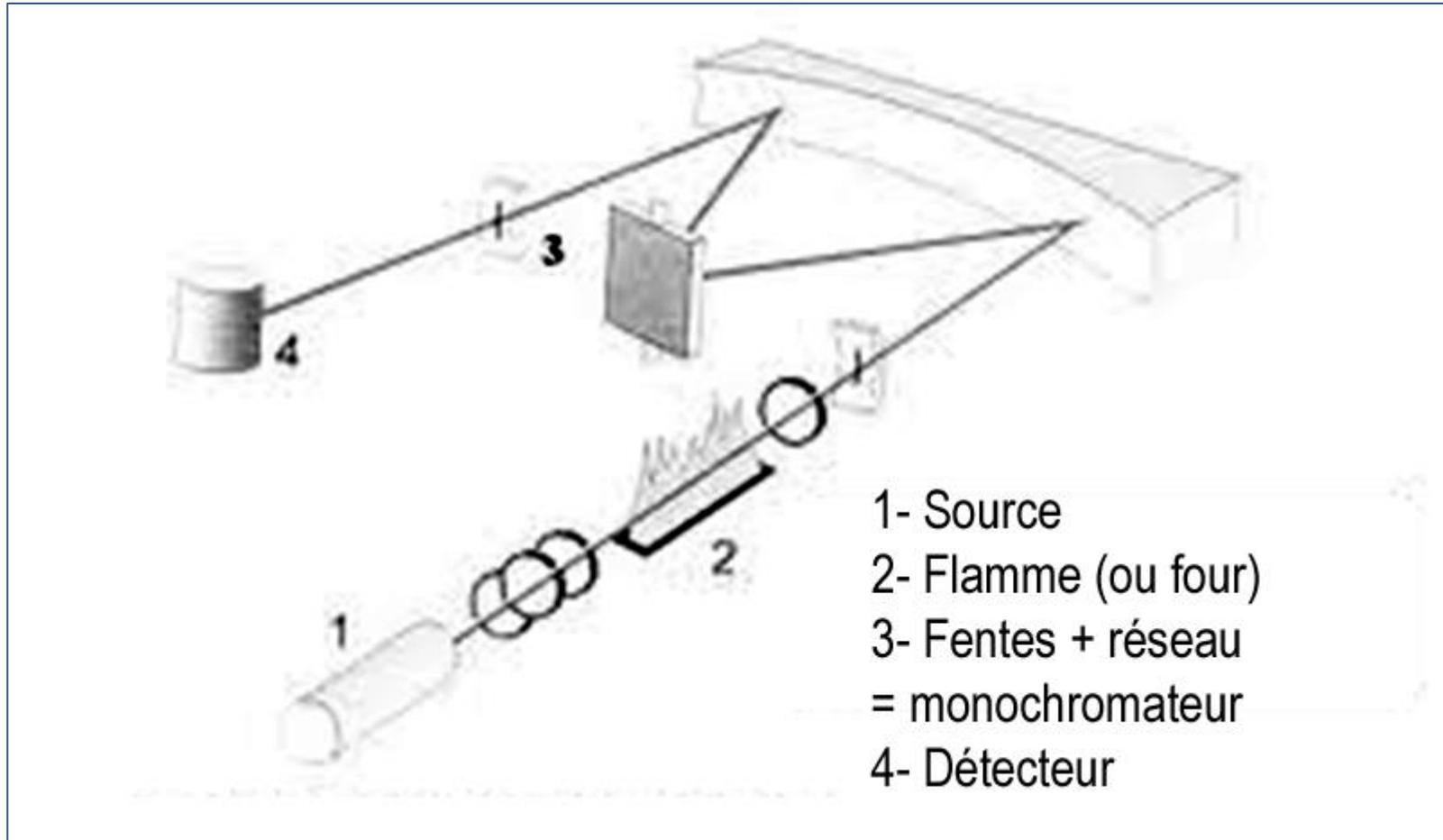
$$N_e/N_0 = g \cdot e^{-\left[\frac{\Delta E}{kT}\right]}$$

- $g$  nombre entier petit dépend des nombres quantiques de l'élément analysés
- $k$  constante de Boltzmann  $k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$

# Conséquences de la loi de Maxwell-Boltzmann

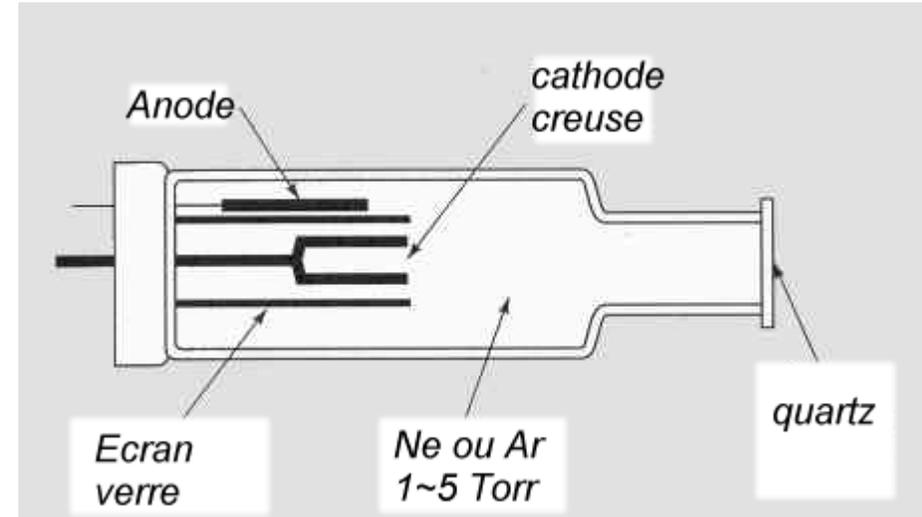
Élément	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{eV})$	g	2 000 K	3 000 K	4 000 K
Na	589	2,1	2	$1,0 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-3}$
Ca	423	2,93	3	$1,2 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-4}$
Cu	325	3,82	2	$4,8 \times 10^{-10}$	$7,3 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-5}$
Zn	214	5,79	3	$7,3 \times 10^{-15}$	$5,7 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-7}$

- La proportion d'atomes à l'état excité est extrêmement faible et variable suivant le  $\Delta E$  et la température.
- L'émission atomique est donc plus difficile à obtenir (il faut atomiser et exciter les atomes)
- Elle est en revanche plus spécifique que l'absorption.



## Lampe à cathode creuse (1)

- La cathode comporte le même élément que celui à doser dans l'échantillon.
- Une tension est appliquée entre les électrodes qui permet l'ionisation du gaz (Ne ou Ar). Les ions  $\text{Ne}^+$  ou  $\text{Ar}^+$  viennent frapper la cathode et génèrent l'excitation de l'élément.
- Le spectre de la lampe comprend les raies d'émission de l'élément et celles du gaz



## Lampe à cathode creuse (2)

Il existe des lampes multi-éléments obtenues en plaçant des alliages métalliques dans la cathode

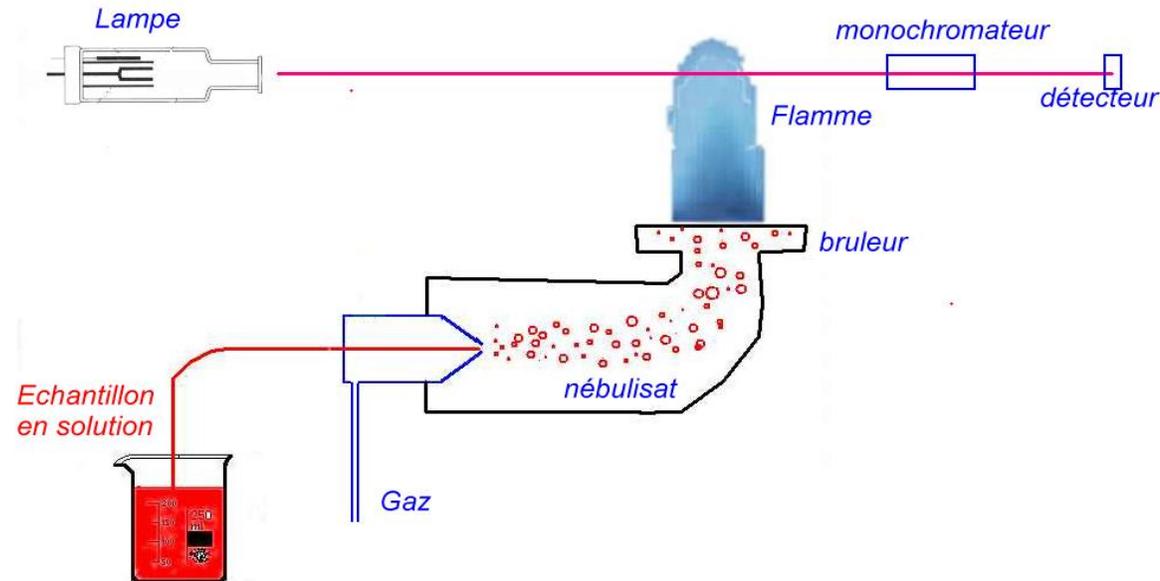
Le mercure et le sodium (trop volatils) utilisent des lampes à vapeur métallique

Le rôle du monochromateur est d'éliminer les radiations provenant du gaz et de choisir la raie de plus forte intensité



# Flamme

Aspiration et nébulisation de la solution qui est envoyée vers un brûleur.



- La température de la flamme est comprise entre 2200 K (butane/air) et 3100 K (acétylène/oxygène).
- La flamme assure les opérations d'évaporation du solvant dans sa partie basse, puis d'**atomisation dans la région interzonale**, enfin d'oxydation dans la zone de combustion secondaire.
- Les alcalins et alcalino-terreux peuvent être analysés avec des températures de flamme de 1700 à 2400 K, les métaux lourds avec des températures de l'ordre de 2400-3100K.

## Four

Le four : pièce en graphite située dans l'axe optique de l'appareil.

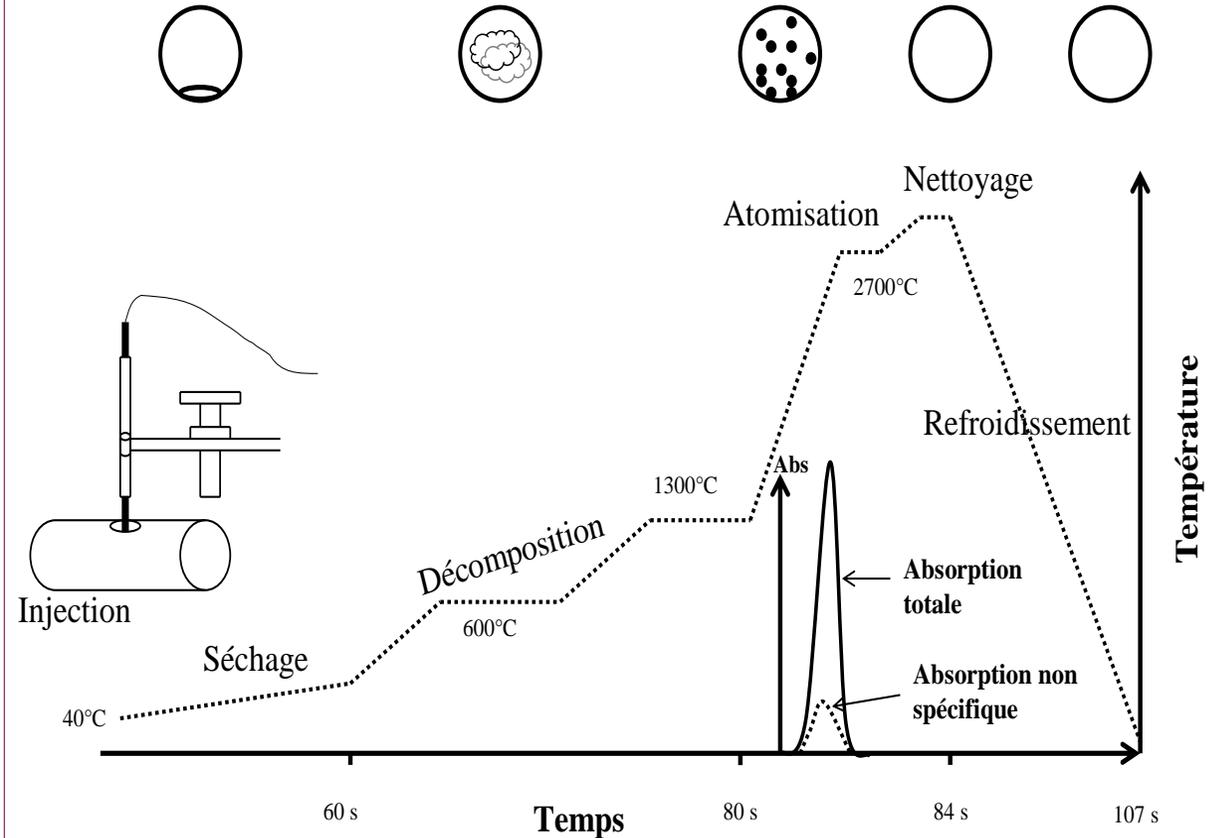
Il est balayé par un flux de gaz inerte (argon).

La température maximale est de l'ordre de 3000K

L'échantillon liquide est

1. déposé,
2. séché à température modérée pour éliminer le solvant,
3. décomposé pour briser les liaisons entre les éléments à doser et la matrice organique,
4. Atomisé
5. Un cycle de pyrolyse permet de « nettoyer » le four

### Programme électrothermique



# Photomètres de flamme

- Systèmes comparables aux SAA à brûleur mais sans source lumineuse
- Comportent des filtres pour isoler chaque raie spectrale spécifique des éléments à doser
- Appareils simples
- dosage Na, K, Ca dans les fluides biologiques.



## Torches à plasma:

- Un courant d'argon préalablement ionisé est soumis à un champ magnétique qui confine les ions sur un parcours annulaire et provoque l'échauffement du milieu: plasma à couplage inductif (ICP)
- Températures de l'ordre de 8000 K
- L'échantillon est injecté dans le plasma sous forme d'aérosol
- Permet le dosage de pratiquement tous les éléments.

- La SAA s'adresse aux atomes à l'état fondamental, beaucoup plus nombreux qu'à l'état excité (Cf Loi de Maxwell-Boltzmann)
- Pratiquement tous les atomes sont dosables par SAA sauf ceux dont les raies sont présentes dans l'UV lointain (O, N, C, halogènes, S, P).
  - La photométrie de flamme est plus limitée ( $\approx 50\%$  des éléments)
  - L'utilisation de plasmas à couplage inductif plus universelle
- La SAA est moins spécifique que la SEA. Les composants de l'échantillon absorbent de façon non spécifique (fond spectral).
  - La SEA est utilisable en identification, pas la SAA

Proportionnalité Absorbance  $\propto$  concentration

$$A = \varepsilon.l.c$$

- Le trajet optique dépend du brûleur et du réglage de la flamme.
- Il faut procéder à un étalonnage.
- Les concentrations dosées sont de l'ordre du ppm (mg/l) ou ppb ( $\mu\text{g/l}$ )
- Méthodes inscrites à la Pharmacopée Européenne.

# Quelques exemples

- Environnement, agroalimentaire, bromatologie
  - Eaux des rivières, eaux usées...
- Toxicologie
  - Pb (saturnisme)
  - Al (maladies neuro-dégénératives)
- Biochimie clinique
  - Fer (anémies), Ca, Mg, Cu (maladie de Wilson)...
- Pharmacologie
  - Dosage du platine dans le suivi thérapeutique du traitement par carboplatine, cisplatine, oxaliplatine (anticancéreux)
- Analyses pharmaceutiques
  - Présence d'impuretés dans les matières premières (cf Ph.Eur)
    - Impuretés métalliques dans les matières premières
    - Catalyseurs métalliques (Pd, Pt)
  - Dosage de principes actifs dans des formes pharmaceutiques
    - Oligo-éléments
    - Organométalliques
    - Présence d'aluminium dans les médicaments injectables...

# Spectrométries d'absorption et d'émission atomique

---

- Chimie analytique: Skoog, West, Holler, Crouch. De BOECK, 3<sup>ème</sup> édition, ISBN: 9782804190712, Juin 2015
- Techniques de l'ingénieur, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL, Réf : P2795 v2
- Pharmacopée Européenne 7.0 (Tomes 1 & 2)
- Chimie analytique, méthodes spectrales et analyse organique. M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet, G. Mahusier, Masson, 2<sup>ème</sup> édition, ISBN 2-225-83507
- Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales, F. Rouessac, A. Rouessac, 8<sup>ème</sup> édition. ISBN 978-2-10-074688-0
- Chimie générale, John W. Hill et al. 2<sup>ème</sup> édition, ERPI, ISBN 978-2-7613-2434-2

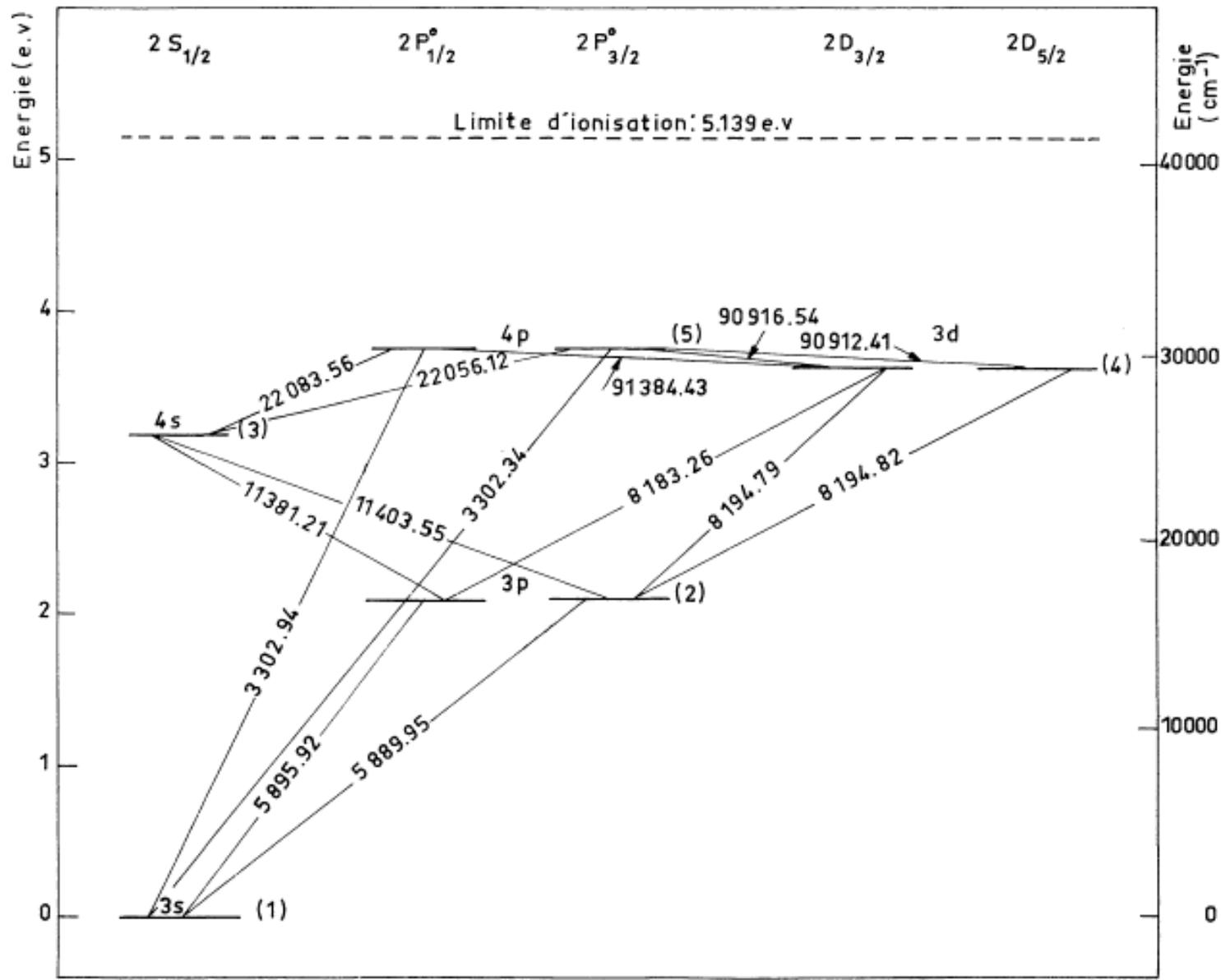


FIG. 1. — Diagramme d'énergie pour les cinq premiers niveaux du sodium neutre, et longueurs d'onde (en angströms) des transitions permises ; le numéro de chaque niveau, conforme aux notations générales, est indiqué entre parenthèses.

de	À	λ (nm)	Couleur
3s	3p <sub>1</sub>	589,592	
3s	3p <sub>2</sub>	588,995	
3p <sub>1</sub>	3s	589,592	
3p <sub>2</sub>	3s	588,995	
3s	4p <sub>1</sub>	330,294	UV
3s	4p <sub>2</sub>	330,234	UV
4p <sub>1</sub>	4s	2208,356	Proche-IR
4p <sub>2</sub>	4s	2205,612	Proche-IR
4s	3p <sub>1</sub>	1138,121	Proche-IR
4s	3p <sub>2</sub>	1140,355	Proche-IR
4p <sub>1</sub>	3d <sub>1</sub>	9138,443	Moyen-IR
4p <sub>1</sub>	3d <sub>2</sub>	91xx,xxx	Moyen-IR
4p <sub>2</sub>	3d <sub>1</sub>	9091,654	Moyen-IR
4p <sub>2</sub>	3d <sub>2</sub>	9091,241	Moyen-IR
3d <sub>1</sub>	3p <sub>1</sub>	818,326	Proche-IR
3d <sub>1</sub>	3p <sub>2</sub>	819,479	Proche-IR
3d <sub>2</sub>	3p <sub>1</sub>	818,xxx	Proche-IR
3d <sub>2</sub>	3p <sub>2</sub>	819,482	Proche-IR
4p <sub>1</sub>	3s	330,294	UV
4p <sub>2</sub>	3s	330,234	UV