

La spectrophotometrie d'absorption atomique. Ses applications en chimie du vegetal

R. Guennelon

► **To cite this version:**

R. Guennelon. La spectrophotometrie d'absorption atomique. Ses applications en chimie du vegetal. 3 p., 1971. hal-02858983

HAL Id: hal-02858983

<https://hal.inrae.fr/hal-02858983>

Submitted on 8 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ANC 85

LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SES APPLICATIONS EN CHIMIE DU VEGETAL

Par R. GUENNELON
I.N.R.A., Station d'Agronomie, 84 MONTFAVET

La photométrie d'absorption atomique tout comme la spectrophotométrie d'émission est l'utilisation analytique d'un phénomène qui se produit au niveau de l'énergie radiante de l'atome. Tous deux rendent compte des transitions, d'une orbite à une autre, des électrons des couches externes de l'atome.

Quand un atome reçoit une certaine énergie (thermique, par exemple), l'un de ses électrons peut se déplacer vers une orbite interne, en émettant un photon $h\nu$ (h : constante de Planck, ν : fréquence du rayonnement émis) : l'atome est alors dans un état dit fondamental (phénomène d'émission). Si par contre l'atome est à l'état fondamental, il peut absorber un photon $h\nu$, et passer à l'état excité, ses électrons se plaçant sur les orbites supérieures. La pulvérisation d'une solution dans une flamme, en présence de solvants très combustibles réalise une forte population d'atomes ionisés qui peuvent être le siège des deux phénomènes. L'utilisation de flammes de plus en plus chaudes augmente le nombre d'atomes excités, donc le signal d'émission thermique qui en résulte. Par contre, si les conditions sont telles qu'elles préservent une forte population d'atomes à l'état fondamental (flamme réductrice), le phénomène d'absorption sera prépondérant. Le fait que, sur une population d'ions, la proportion d'atomes non excités est en général beaucoup plus importante que celle des atomes excités, implique une sensibilité plus grande pour le phénomène d'absorption que pour l'émission thermique.

Dans le cas de l'émission, on mesure donc l'intensité d'une raie lumineuse émise par la vapeur atomique. Dans le cas de l'absorption atomique, on mesure l'affaiblissement d'une raie lumineuse émise par une source et traversant cette même vapeur.

La technique de spectrométrie d'absorption atomique présente de nombreux avantages. Sa sensibilité est souvent inférieure au p.p.m. ; par utilisation de courbes d'étalonnage, elle est précise et exacte ; enfin elle est peu sujette aux interférences. Cependant, la combinaison chimique, c'est-à-dire les anions accompagnant le métal, peuvent agir sur le signal obtenu, en diminuant la population d'atomes ionisés ; c'est le cas des ions PO_4^{--} pour le dosage du calcium : l'utilisation de chélatants qui soustraient l'élément à l'influence de ses ions perturbateurs, améliore la sensibilité de la méthode.

Elle a cependant quelques désavantages n'étant pas totalement universelle : certains éléments ayant leurs domaines d'absorption dans l'U.V. ne peuvent être détectés, ceux qui dans la flamme forment des oxydes réfractaires stables donnent souvent de mauvais résultats. Enfin, contrairement à la spectrométrie d'émission par quantomètre, à la fluorescence X ou à l'analyse par activation, l'analyse simultanée de plusieurs éléments n'est pas réalisable aisément, ce qui est un désavantage dans le cas de faibles volumes d'échantillons.

Examinons rapidement l'aspect technologique de la réalisation de l'équipement. Le faisceau d'une source lumineuse est dirigée, au travers d'un modulateur, vers la flamme d'un brûleur où est pulvérisée la solution. Cette flamme absorbe une certaine fraction de l'intensité du faisceau ; un monochromateur (réseau ou prisme) isole une bande étroite de longueur d'onde et un détecteur mesure l'affaiblissement du faisceau, affaiblissement qui est proportionnel au nombre d'atomes à l'état fondamental donc, toutes choses égales d'ailleurs, à la concentration de l'élément dans la vapeur, donc dans la solution. Une des particularités de la méthode est la nature du rayonnement dont on a à mesurer l'affaiblissement. La largeur des bandes d'absorption atomique est très étroite, environ 10^{-4} Å. Par suite de certains phénomènes (effet Doppler),

cette largeur s'établit en fait à 2.10^{-2} Å. C'est en définitive entre 0,006 et 0,030 Å que varie la largeur des bandes d'absorption. Si l'on utilisait une source de lumière continue, seule l'énergie comprise dans cette étroite bande serait absorbée. Le rapport entre l'énergie absorbée et l'énergie transmise reçue par le détecteur serait très faible. Par contre, grâce à l'utilisation d'une lampe, dite à cathode creuse, constituée du même élément que l'élément à doser, on émet des raies très fines qui se situent en entier dans la bande d'absorption et le signal de bruit de fond transmis est presque nul : dès lors, le rapport de l'intensité absorbée au bruit de fond est assez élevé pour que le détecteur en enregistre les variations.

En utilisant pour la production de la flamme et la pulvérisation de la solution des mélanges gazeux variés, on peut envisager de mesurer des éléments présents dans la solution sous des formes diverses (flamme oxydante ou réductrice). Si l'on réalise la pulvérisation dans un four afin d'élever sa température jusqu'à 2000 à 3000°K, et en atmosphère inerte, on obtient encore un plus haut degré d'absorption. On peut même par divers procédés, pulvériser des corps solides et faire l'analyse sans passer par l'intermédiaire des solutions.

Le tableau annexé présente les résultats de dosages effectués par la méthode d'absorption atomique et par 24 laboratoires participant au Comité Inter-Institut, chargé de normaliser et d'éprouver les diverses techniques d'analyses du végétal. On peut noter les résultats excellents, quant à la faible dispersion, obtenus pour Mg, qui confirme l'opinion actuelle que la photométrie d'absorption atomique est la méthode la plus appropriée pour le dosage de cet élément.

Les résultats sont également très acceptables pour Fe, Mn et même Cu en dépit des faibles teneurs des végétaux. L'addition de Lanthane, préconisée pour atténuer certaines interférences ne semble pas se justifier pour Mn ; elle a un léger effet dépressif pour Cu. Seul Zn présente un coefficient de variation assez important, mais il faut noter que pour cet élément les risques de contamination du matériel sont très grands et très nombreux et cela ne met pas spécifiquement en cause la technique elle-même.

En conclusion, l'absorption atomique a reculé les limites de détection de très nombreux éléments en solution, bien qu'elle n'apporte pas à elle-seule, la solution à tous les problèmes d'analyse. Actuellement, elle présente en plus l'avantage de pouvoir être réalisée sur un appareillage utilisable à la fois en absorption atomique, en photométrie d'émission et même en fluorescence atomique, qui est un développement nouveau des méthodes d'analyses à partir de la pulvérisation dans une flamme.

Les développements technologiques de l'absorption atomique ont été rapides, et la méthode est pratiquement parfaite pour les usages courants d'un laboratoire d'analyse végétale. L'application aux extraits de sols (éléments échangeables) est un domaine un peu moins bien exploré qui demande encore quelques études complémentaires.

N° Labo.	Mg (A.A.)		Zn (A.A.)		Fe (A.A.)		Mn (A.A.)		Mn (A.A. + La)		Cu (A.A.)		Cu (A.A. + La)	
	Pommier	Pêcher	Pommier	Pêcher	Pommier	Pêcher	Pommier	Pêcher	Pommier	Pêcher	Pommier	Pêcher	Pommier	Pêcher
1	0,28	0,48	47	37	331	334	50	90	52	83	12	18	10	17
2	0,28	0,43	39	33	272	259	47	78	44	78	6	14	8	15
3	0,30	0,49	29	29	300	296	37	84	38	80	8	14	10	17
4	0,28	0,47	26	23	325	300	40	75	44	78	8	14	9	15
5	0,29	0,48	32	32	311	313	53	89	—	—	10,6	17	—	—
6	0,296	0,49	30	30	296	280	46	84	45	80	8	17	9	17
7	0,30	0,49	30	29	303	291	48	87	—	—	9	16	—	—
8	0,24	0,50	23	23	297	245	49	82	49	88	10	15	7	10
9	0,33	0,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0,30	0,50	—	—	348	321	47	87	—	—	10	17	—	—
11	0,28	0,47	55	43	329	310	48	88	52	93	9	12	9	12
12	0,28	0,47	31	28	323	304	48	81	—	—	9	17	—	—
13	0,29	0,43	30	28	252	232	38	60	—	—	7	15	—	—
14	0,29	0,49	29	27	278	270	46	82	—	—	7	14	—	—
16	0,28	0,46	37	36	295	294	44	84	45	83	9	16	8	16
18	0,27	0,46	32	35	310	300	45	80	—	—	12	15	—	—
19	0,28	0,44	28,5	26	287	290	46	79	—	—	—	—	7	14
21	0,285	0,43	—	—	330	330	51	93	—	—	12,3	21,5	—	—
23	0,29	0,49	36	40	408	397	57	94	—	—	13	20	—	—
24	0,28	0,46	31	29	—	—	48	72	—	—	9	16	—	—
Moyenne	0,28605	0,4725	33,264	31,058	310,833	299,222	46,736	82,578	46,125	82,875	9,3833	16,027	8,5556	14,777
E.T.	0,01678	0,0240	7,8184	5,6288	34,069	34,914	4,794	7,932	4,703	5,249	1,9823	2,291	1,1303	2,438
C.V. %	6	5	23,5	18	11	12	10	10	10	6	21	14	13	16