

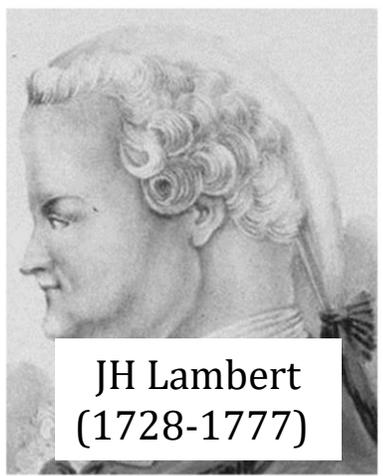
Chimie analytique

Dr Béatrice GARGADENNEC-LEGOUIN / UFR Pharmacie / Rennes

Dr Nicolas GOUAULT / UFR Pharmacie / Rennes



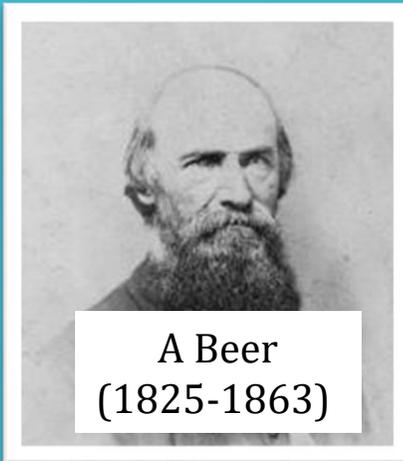
UFR Pharmacie - Rennes

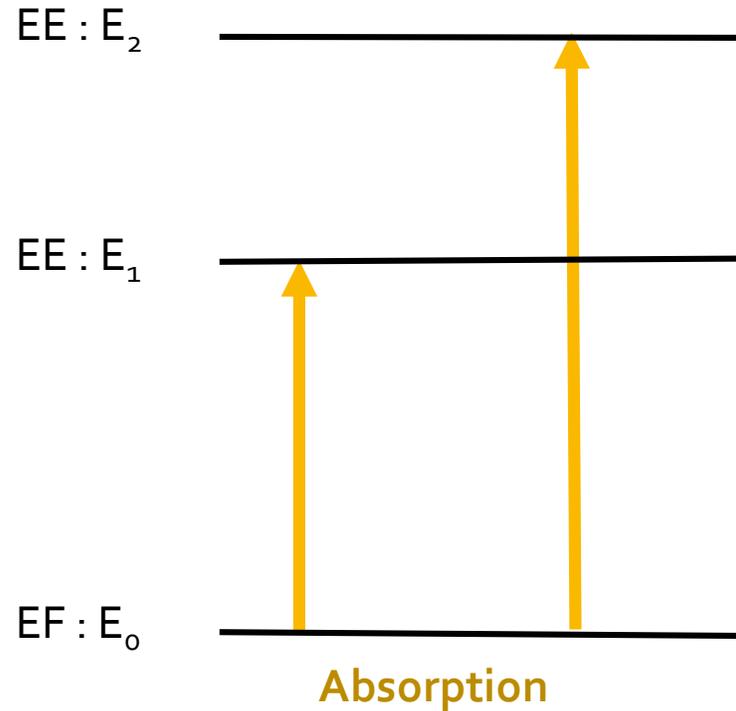


Spectrophotométrie

Utilisée pour l'identification et le dosage de nombreuses molécules, principes actifs ou impuretés

- Introduction
- Phénomène d'absorption
- Absorption moléculaire
- **Absorption atomique**





Concerne 70 éléments à l'état **atomique gazeux**

⇒ transitions entre états électroniques

⇒ Spectres de raies ± fines

Seules qq transitions permises $\Leftrightarrow \lambda$ Absorbée spécifique de l'élément

Nécessité d'une source lumineuse

Atomisation et passage à l'état gazeux

Etape clé : De la qualité de l'atomisation, dépendent la sensibilité, l'exactitude et la précision de la méthode

Liquide : Introduction de l'échantillon en continu par aspiration ou en discontinu par injection

Atomisation d'autant plus efficace que les solutions sont dispersées et en fines gouttelettes ⇔ nébuliseur : aérosol

Solide : Introduction en discontinu. L'atomisation se fait par ablation laser. La vaporisation se fait ensuite par chauffage rayonnant.

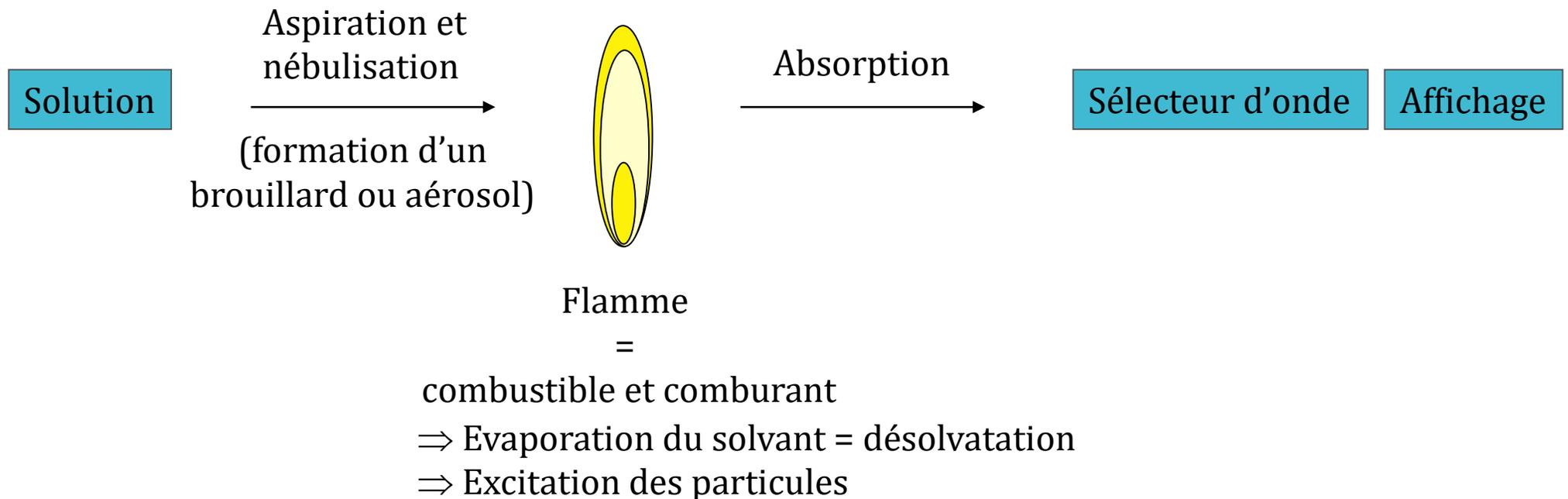
L'atomisation et le passage à l'état gazeux se font par apport d'énergie

- Atomiseurs électrothermiques Spectroscopie d'absorption électrothermique
- Flamme T° jq'à 3000 K : spectroscopie d'absorption atomique de flamme

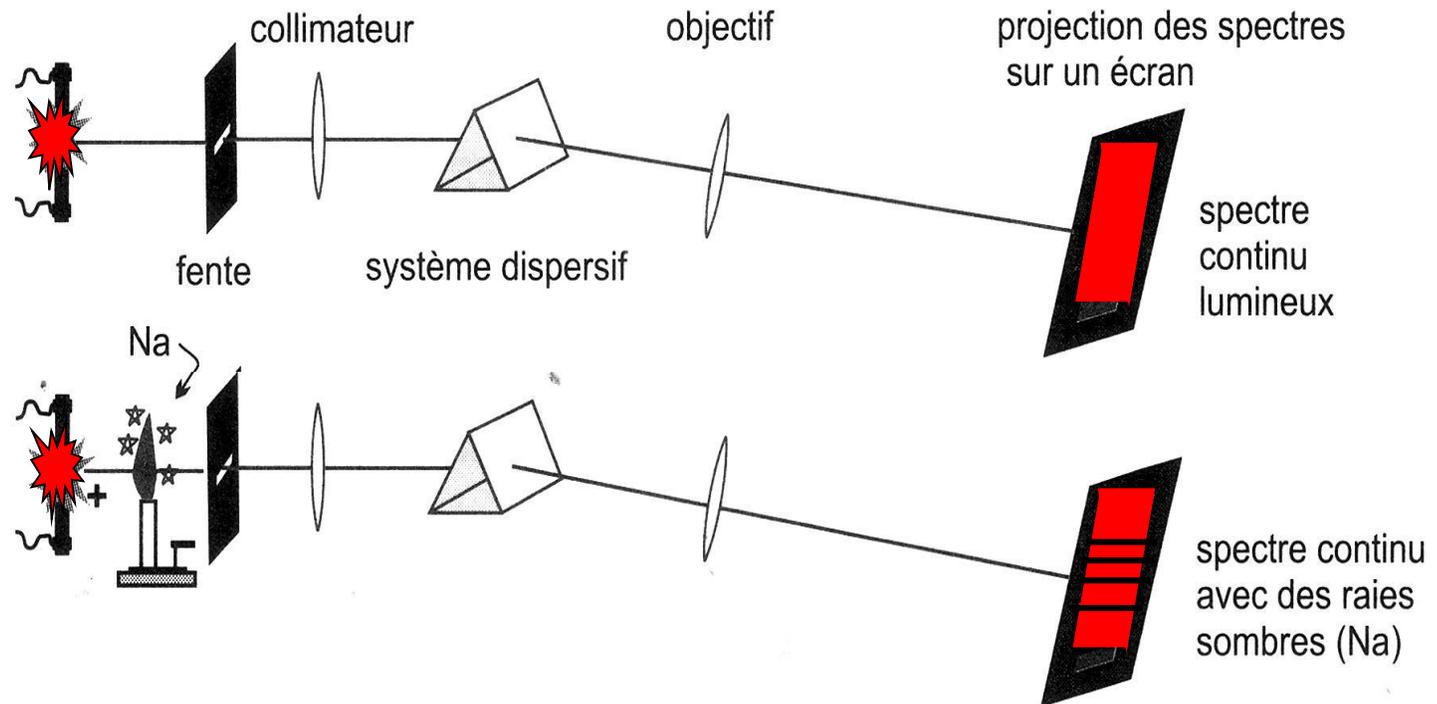
L'apport d'énergie permet l'excitation des électrons et donc l'absorption

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique

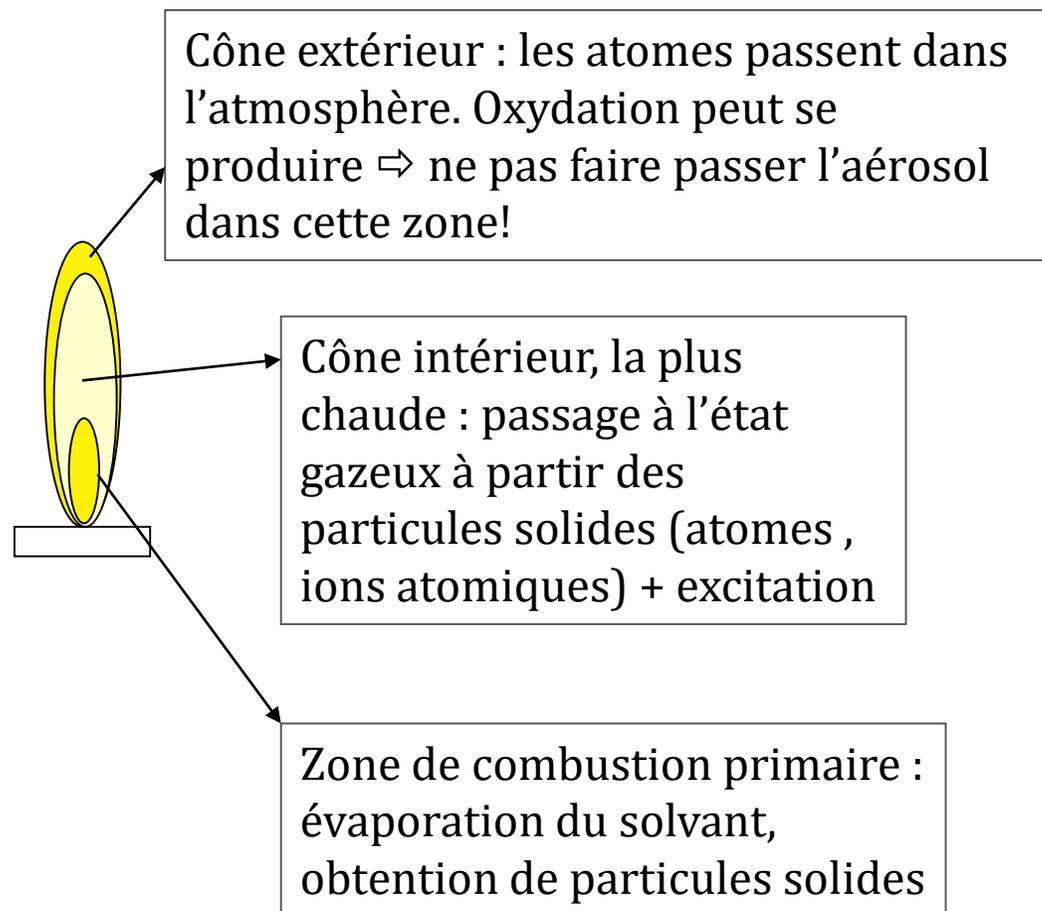
Principe de l'appareillage



Principe



Importance de la flamme



Flammes utilisées

Combustible et comburant	Température (°C)
Gaz-air	1700-1900
Gaz-O ₂	2700-2800
H ₂ -air	2000-2100
H ₂ -O ₂	2550-2700
C ₂ H ₂ -air	2100-2400
C ₂ H ₂ -O ₂	3050-3150
C ₂ H ₂ -N ₂ O	2600-2800

Excitation des alcalins et alcalino-terreux

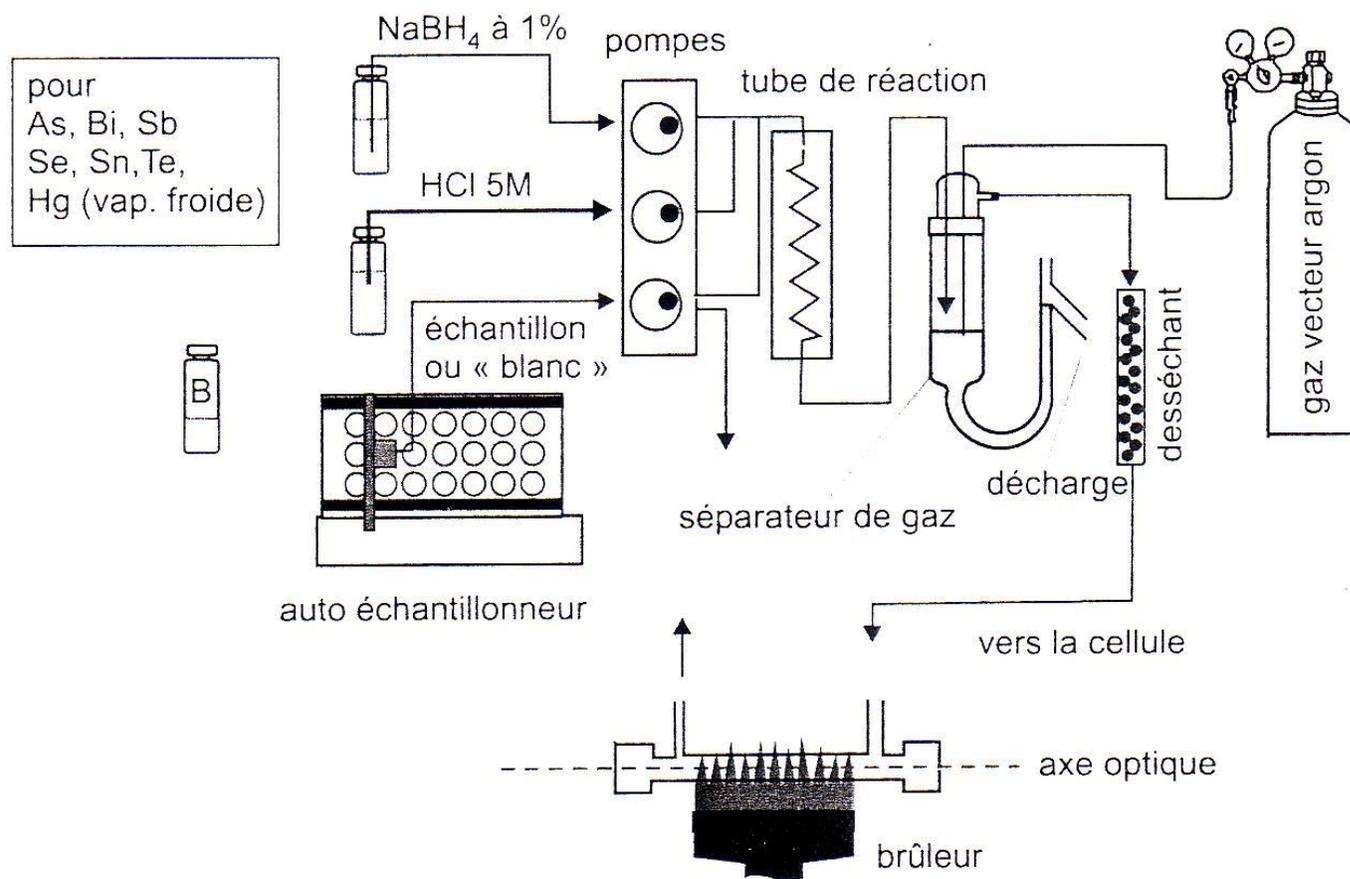
Excitation des métaux lourds

Passage dans la flamme bref, peu de solution subit l'ensemble du processus \Leftrightarrow flamme n'est pas un atomiseur efficace.
Remarque : Atomiseur électrothermique plus performant à ce niveau

Atomisation : prétraitement

Remarque : qd produits pas suffisamment volatils, possibilité de prétraitement de l'échantillon.

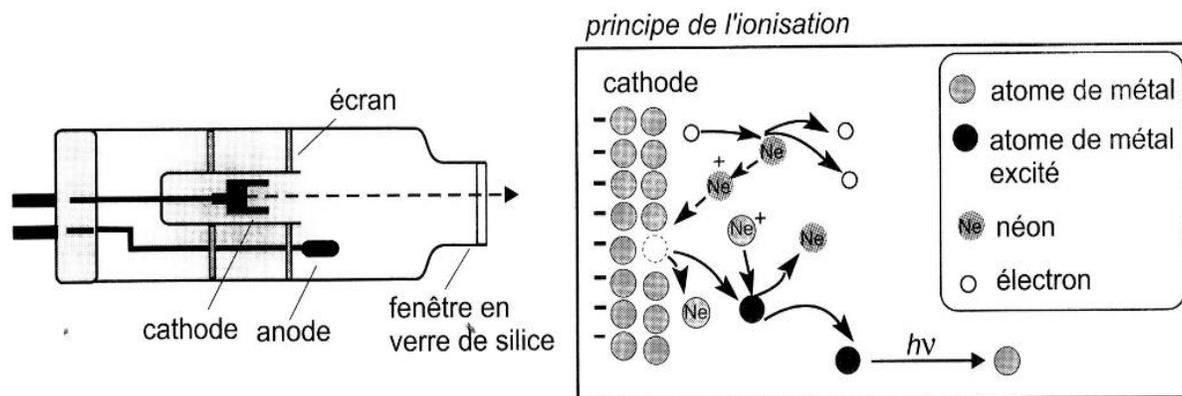
Ex : formation d'hydrures



Source lumineuse

Pour que l'absorption soit optimisée il faut que le faisceau incident ait la longueur d'onde qui sera absorbée ⇔
La source lumineuse est spécifique de l'élément à doser

Lampe à Cathode creuse : des lampes existent pour chacun des 70 éléments que l'on peut doser par SAA



Lampe à cathode creuse d'un modèle classique.

La cathode est un cylindre creux dont l'axe de révolution correspond à l'axe optique de la lampe. L'intensité est de quelques milliampères. À droite, dans l'encadré, représentation imagée de l'excitation des atomes de la cathode sous l'impact des ions néon.

Anode tungstène
Cathode faite du métal à analyser dans
Ne(gaz inerte) sous pression
Courant de qq mA

Lampe à décharge sans électrode

10 à 100 fois plus intenses que lampe à cathode creuse. Energie fournie par un champ électromagnétique de fréquence radio ou micro-ondes.

Gaz inerte s'ionise dans le champ électromagnétique et cations formés y sont accélérés jusqu'à entrer en collision avec le métal qui sera alors atomisé et excité

Pour As, Se, Te (énergie des cations de gaz inerte dans la cathode creuse trop faible pour arracher les atomes de la cathode)

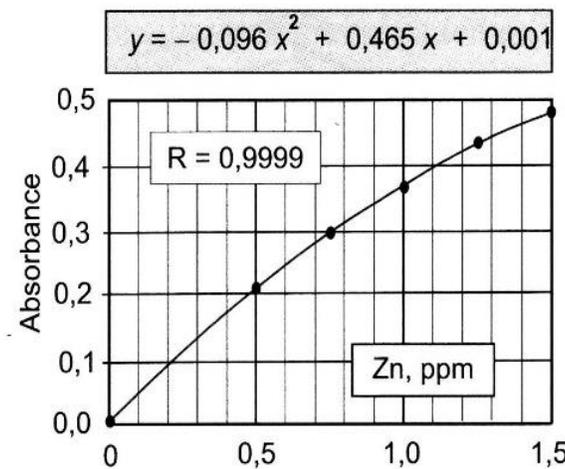
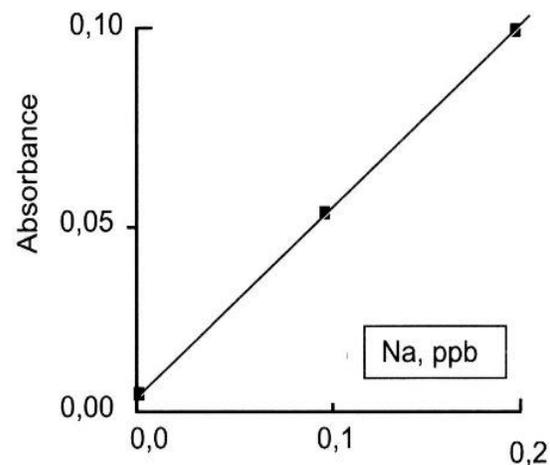
Étalonnage

- Écart à la linéarité fréquent \Rightarrow étalonnage sur plusieurs pts $A = k C$ avec k : coeff propre à chq élément à λ donnée.
- Application pour $C < 3\text{ppm}$ (rappel : $1\text{ ppm} = 1\text{mg/L}$)

2 méthodes fréquemment utilisées :

- *l'étalonnage externe* : le domaine de concentration dans lequel la linéarité existe est étroit. On trace $A = f(C)$.

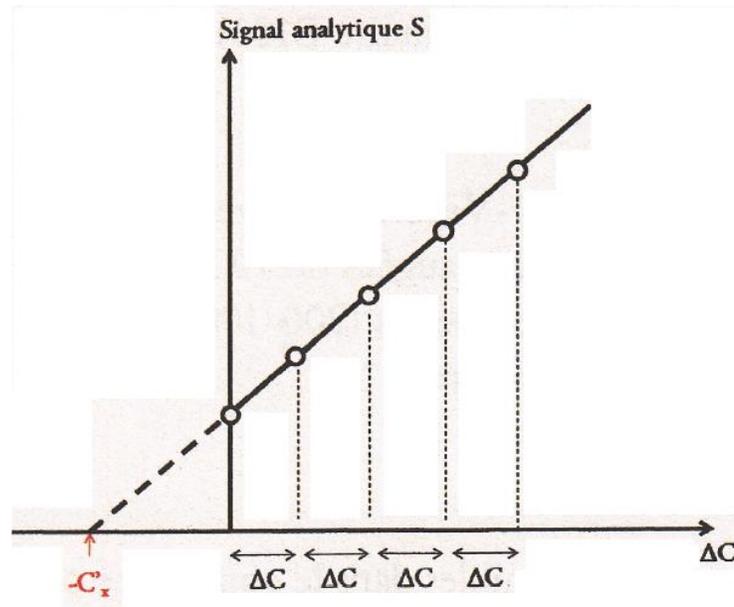
Réponse linéaire



Réponse quadratique

Application : analyse quantitative

- *la méthode des ajouts dosés* : des quantités connues et croissantes de l'élément à doser sont ajoutées à l'échantillon. On trace $A = f(q \text{ ou } V)$.



Courbe obtenue par la méthode des ajouts dosés

Application : analyse quantitative

Limites de détection

Elément	LD (ng/mL)
Ag	3
Al	30
Ba	20
Ca	1
Cu	2
Fe	6
K	2
Na	0,2
Ni	3
Pb	5
Sn	15

Ce document est la propriété exclusive de B Gargadennec-Legouin et ne saurait être utilisé, reproduit, représenté, transmis ou divulgué sans son accord préalable et explicite.

Dr Béatrice GARGADENNEC-LEGOUIN / UFR Pharmacie / Rennes

Dr Nicolas GOUAULT / UFR Pharmacie / Rennes



UFR Pharmacie - Rennes

Une question... Une précision... RDV sur le forum

Dr Béatrice GARGADENNEC-LEGOUIN / UFR Pharmacie / Rennes

Dr Nicolas GOUAULT / UFR Pharmacie / Rennes



UFR Pharmacie - Rennes