

**Rappel cours**

**Spectrophotométrie  
UV-VISIBLE**

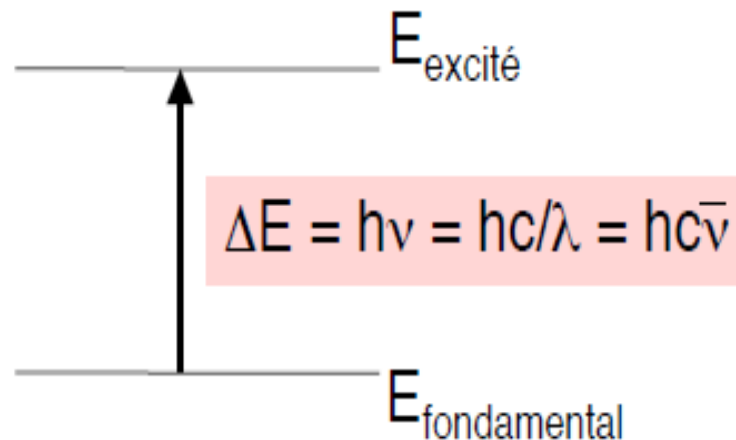


# La spectroscopie ??

Etude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique

Une molécule absorbera une radiation de fréquence  $\nu$  s'il existe des transitions nécessitant une énergie

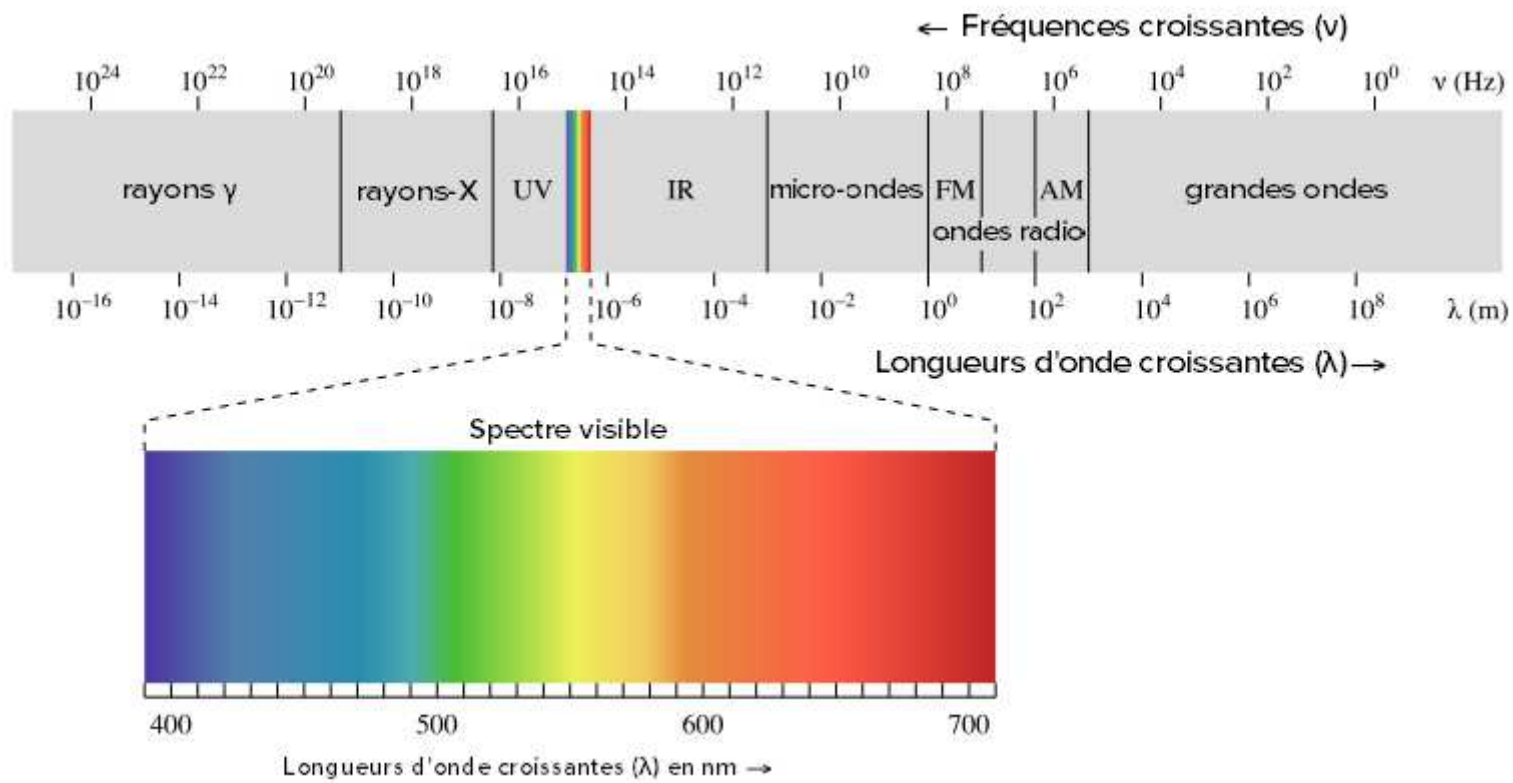
$$\Delta E = h\nu$$



$\nu$  : fréquence

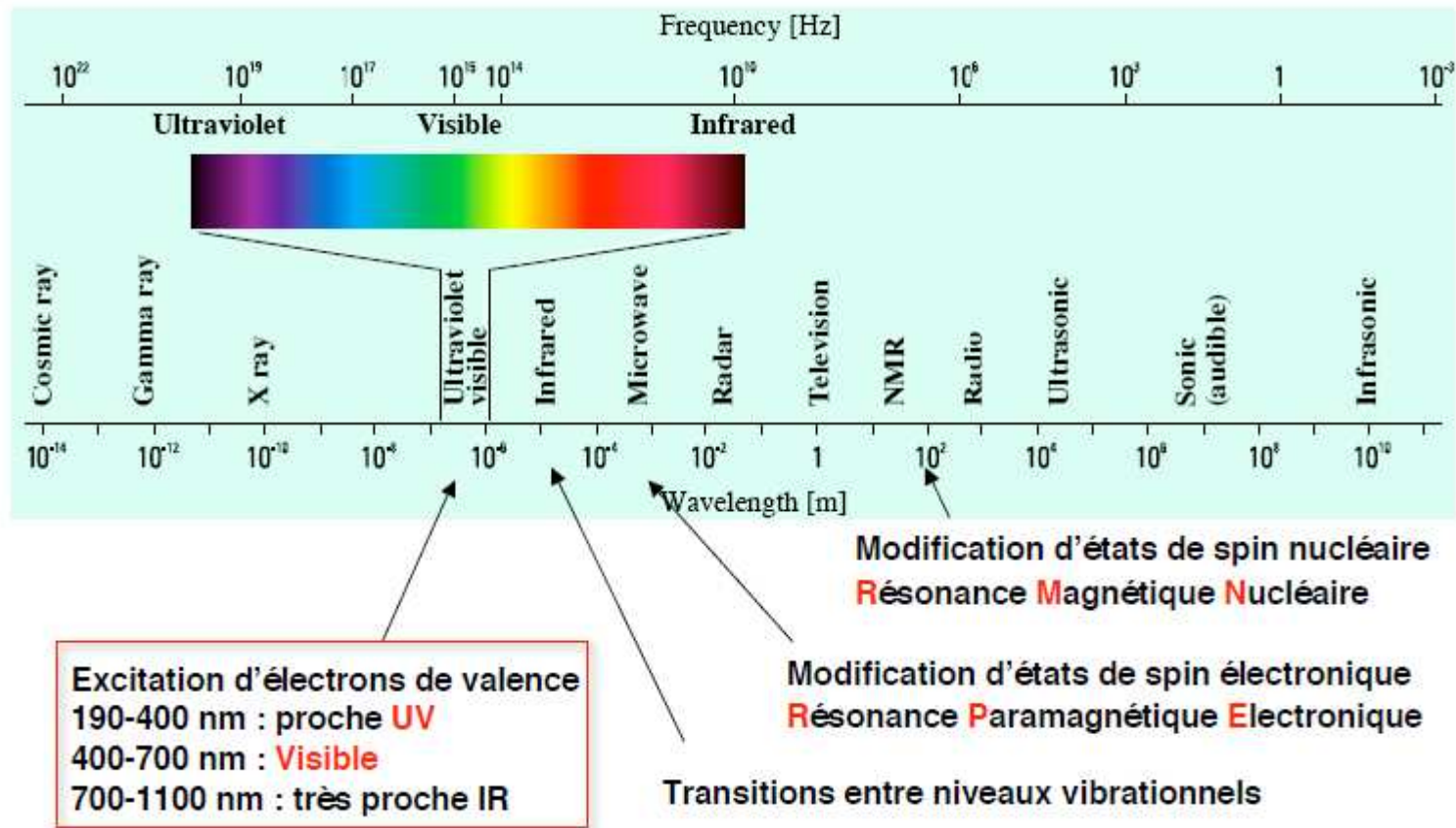
$\lambda$  : longueur d'onde

$\bar{\nu}$  : nombre d'onde



Spectre électromagnétique

# Spectre électromagnétique



## La couleur ?

La molécule colorée doit renfermer des groupes d'atomes insaturés responsables de la couleur (*groupes chromophores*).

Effectivement, les colorants organiques sont:

- ▶ des dérivés éthyléniques, renfermant un ou plusieurs groupes ( $\text{-C=C-}$ );
- ▶ des dérivés carbonylés ( $\text{-C=O}$ );
- ▶ des dérivés nitrosés ( $\text{-N=O}$ );
- ▶ des dérivés nitrés ( $\text{-NO}_2$ );
- ▶ des dérivés azoïques ( $\text{-N=N-}$ ).

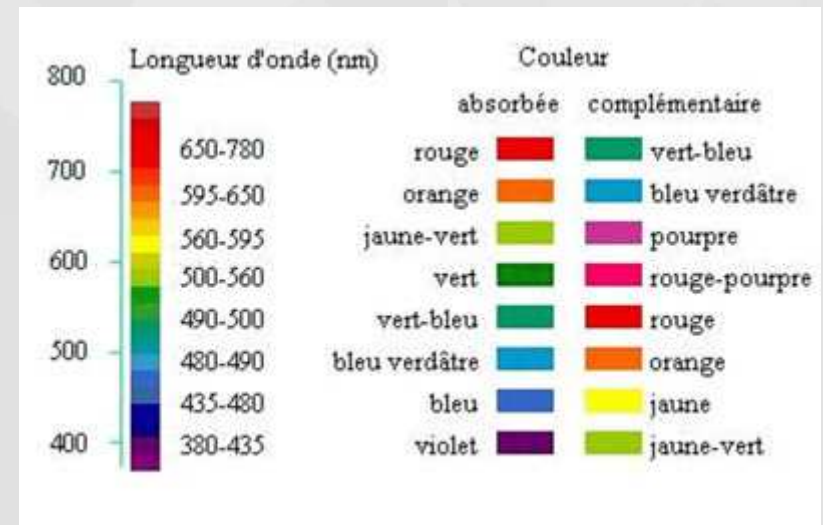
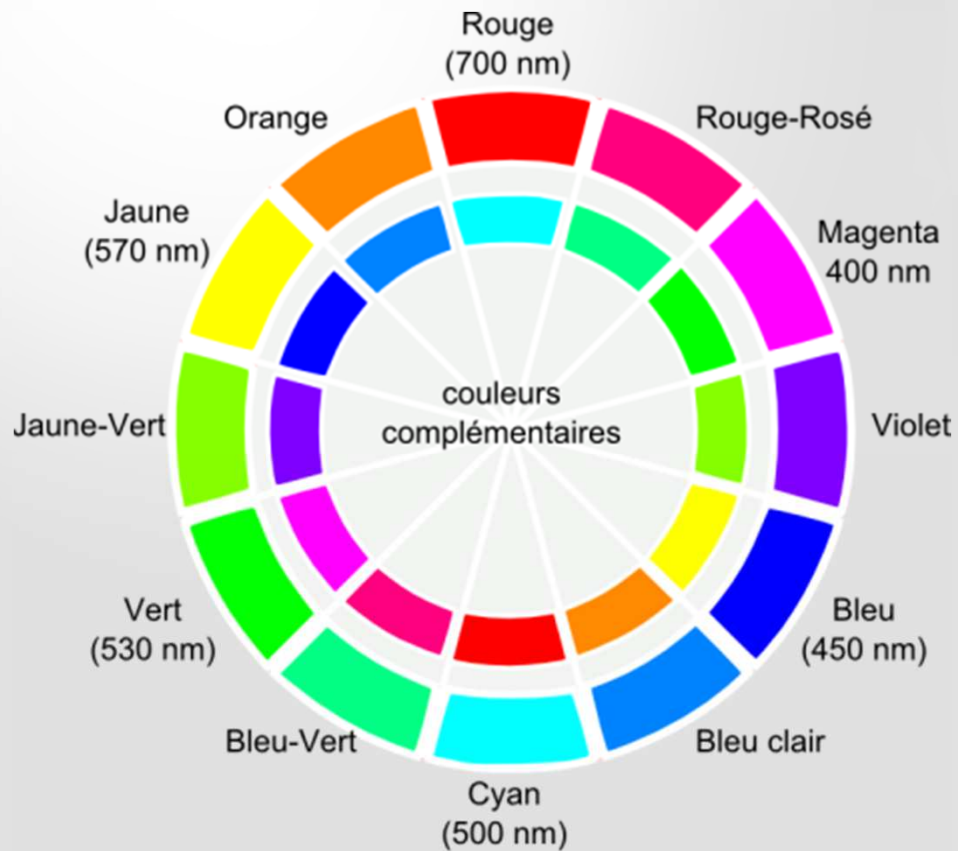


Schématiquement, le chromophore est donc le groupement chimique responsable de la coloration d'une molécule.

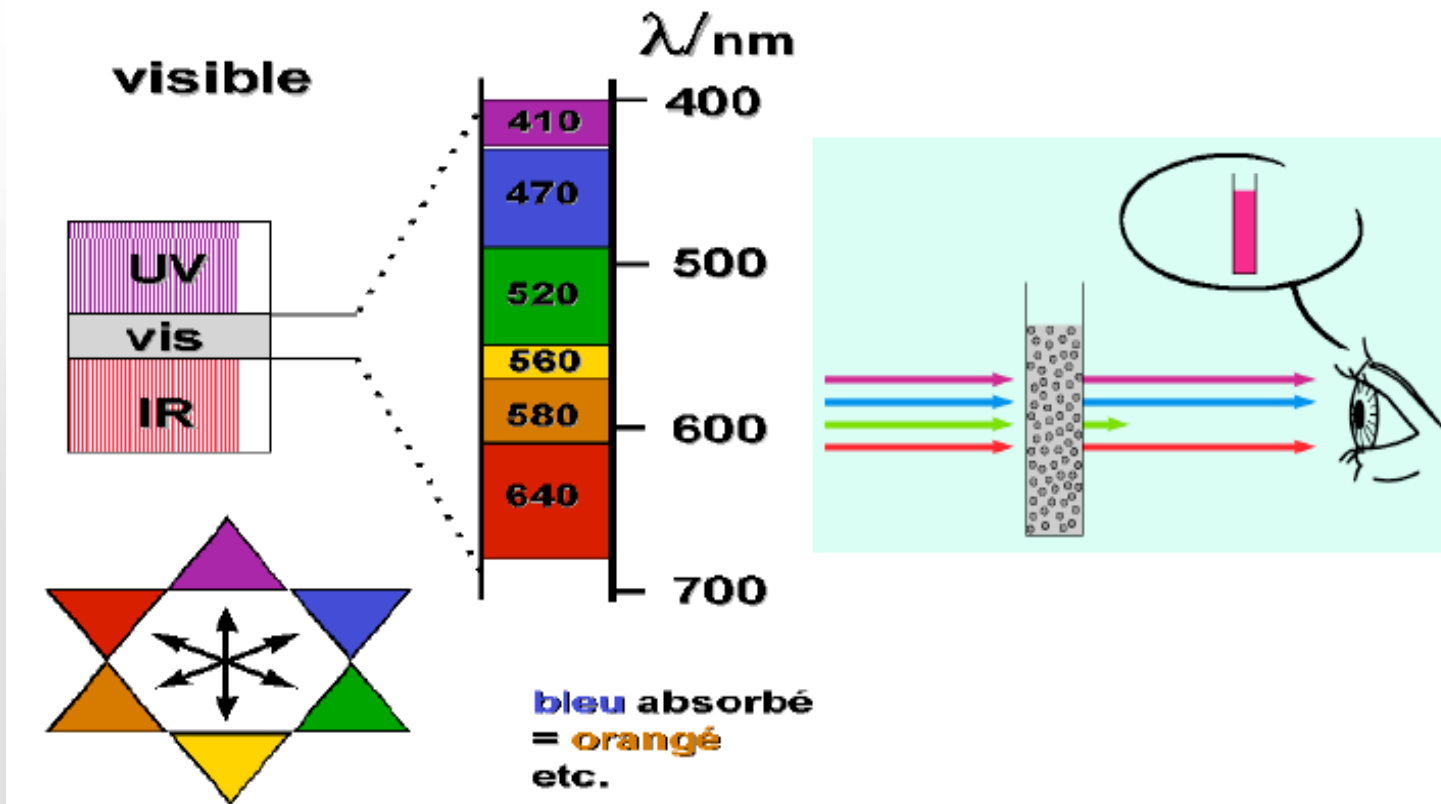
Outre ces groupes insaturés, les molécules colorées doivent, pour être des colorants, renfermer également des groupes qui permettent leur fixation sur les substrats (*groupes auxochromes*): il s'agit essentiellement de groupes acides (-COOH, -SO<sub>3</sub>H, -OH, etc.) ou basiques (-NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>), qui peuvent ou non modifier la couleur du colorant.



# Cercle Chromatique

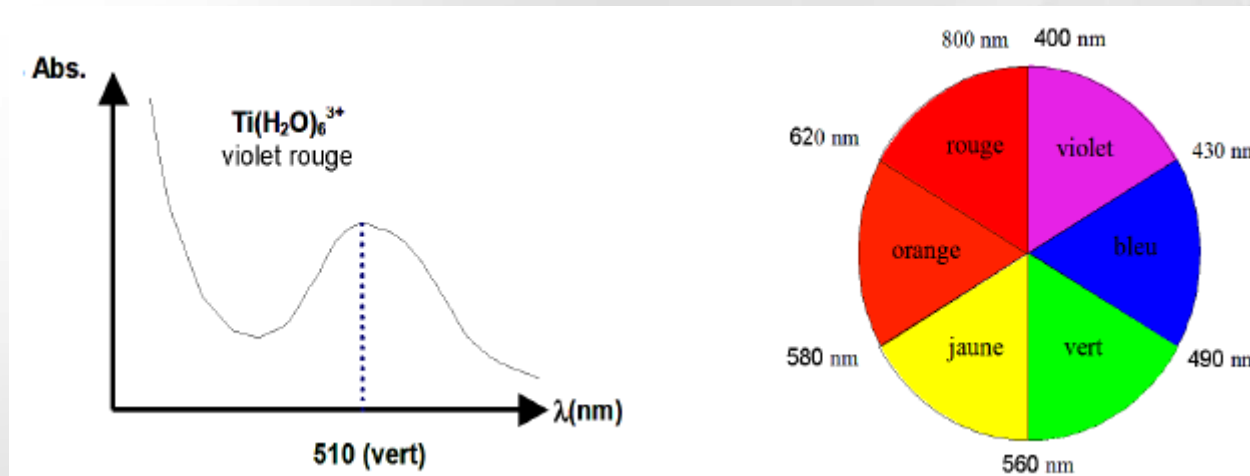


# Cercle Chromatique





## Exemple



**Exemple :**

Le complexe  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  est rouge-violet et absorbe dans le vert

## Loi de Beer-Lambert

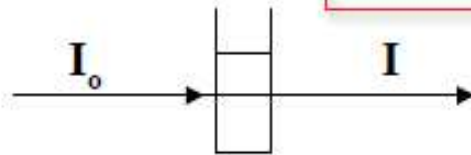
Le spectre UV-Visible est le tracé de **A (absorbance)** en fonction de  $\lambda$  (en nm)

Bande d'absorption caractérisée par :

sa position  $\lambda_{\max}$  (nm) et son intensité  $\epsilon_{\max}$  (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) ou **coefficient d'absorption molaire**

**Loi de Beer-Lambert :**

$$A = \epsilon l c = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$



$l$  : parcours optique (cm)  
échantillon concentration  $c$  (mol.L<sup>-1</sup>)

$T$  : transmittance

$$I = I_0 e^{-k l C}$$

- \*  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente
- \*  $I$  est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- \*  $l$  est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- \*  $C$  est la concentration des espèces absorbantes
- \*  $k$  est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire  $\log(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C$ .

- \*  $\log(I_0/I)$  est appelé **absorbance (A)**
- \*  $I/I_0 = T$  est la **transmission**
- \* % **T** est la **transmittance**
- \*  $\epsilon$  est le **coefficient d'extinction molaire** ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si  $C$  est la molarité,  $\epsilon$  est en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

On obtient alors la relation connue sous le nom de **loi de Beer-Lambert** :

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

## Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions **suffisamment diluées** pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...)

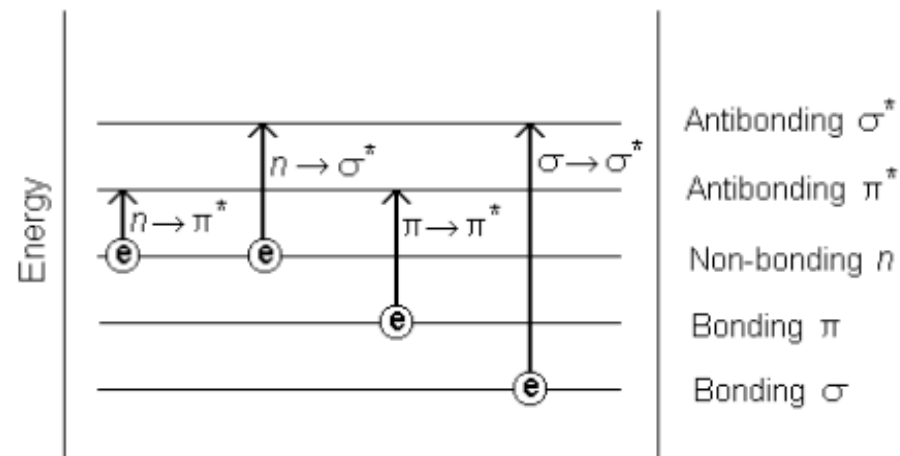
# Différents types de Transitions

-transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  :  $\lambda_{\max} < 150$  nm (UV lointain)

-transitions  $n \rightarrow \sigma^*$  :  $150$  nm  $< \lambda_{\max} < 250$  nm, intensité moyenne ( $50 < \epsilon < 2000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

-transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  :  $\lambda_{\max} > 190$  nm ( $> 400$  nm pour systèmes très conjugués), forte intensité ( $1000 < \epsilon < 10000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

-transitions  $n \rightarrow \pi^*$  :  $\lambda_{\max} > 190$  nm, faible intensité ( $10 < \epsilon < 100$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)



# Différents types de Transitions

Valeurs de  $\lambda_{\max}$  et  $\epsilon$  pour quelques chromophores

**Chromophore** : groupement présentant une absorption caractéristique dans l'UV ou le visible

<i>Chromophore</i>	<i>Transition</i>	<i><math>\lambda_{\max}</math></i>	<i><math>\log(\epsilon)</math></i>
nitrile	$\eta$ to $\pi^*$	160	< 1.0
alkyne	$\pi$ to $\pi^*$	170	3.0
alkene	$\pi$ to $\pi^*$	175	3.0
alcohol	$\eta$ to $\sigma^*$	180	2.5
ether	$\eta$ to $\sigma^*$	180	3.5
ketone	$\pi$ to $\pi^*$	180	3.0
	$\eta$ to $\pi^*$	280	1.5
aldehyde	$\pi$ to $\pi^*$	190	2.0
	$\eta$ to $\pi^*$	290	1.0
amine	$\eta$ to $\sigma^*$	190	3.5
acid	$\eta$ to $\pi^*$	205	1.5
ester	$\eta$ to $\pi^*$	205	1.5
amide	$\eta$ to $\pi^*$	210	1.5
thiol	$\eta$ to $\sigma^*$	210	3.0
nitro	$\eta$ to $\pi^*$	271	< 1.0
azo	$\eta$ to $\pi^*$	340	< 1.0



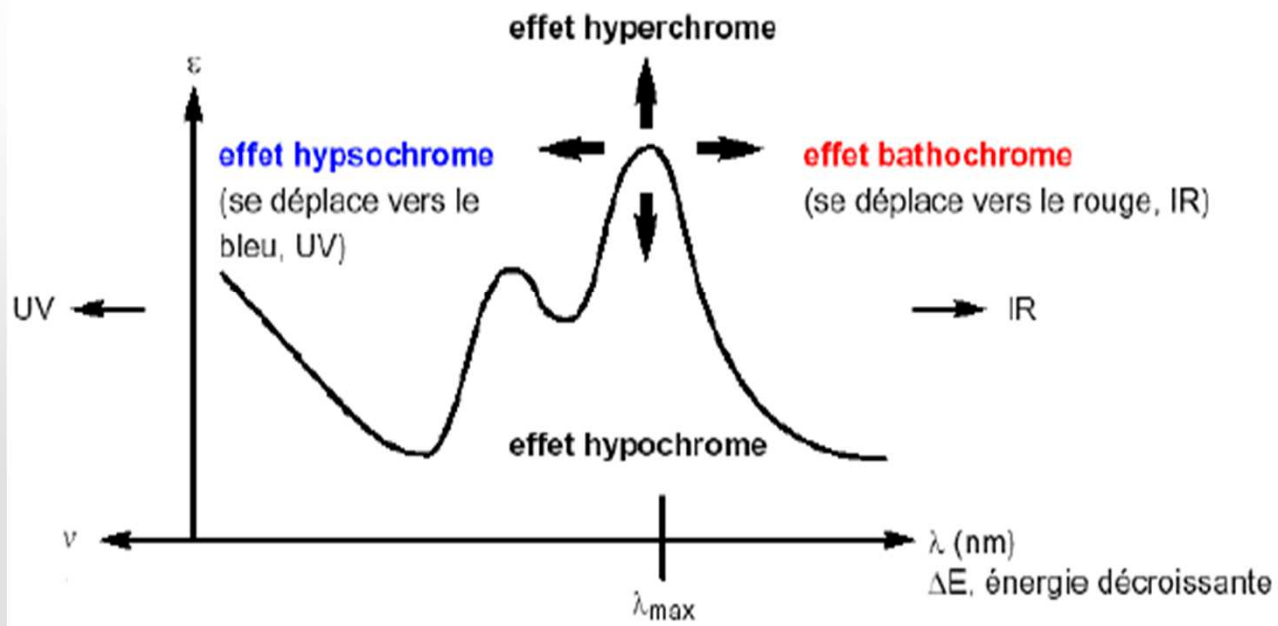
## EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TRANSITIONS

- **Groupement Chromophore:**

Groupement insaturé covalent responsable de l'absorption. Exemple: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N.

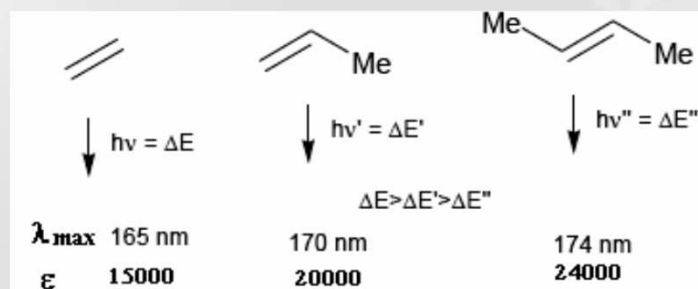
- **Effet bathochrome:** déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- **Effet hypsochrome:** déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
- **Effet hyperchrome:** augmentation de l'intensité d'absorption.
- **Effet hypochrome :** diminution de l'intensité d'absorption.

# EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TRANSITIONS



## Effet de la substitution

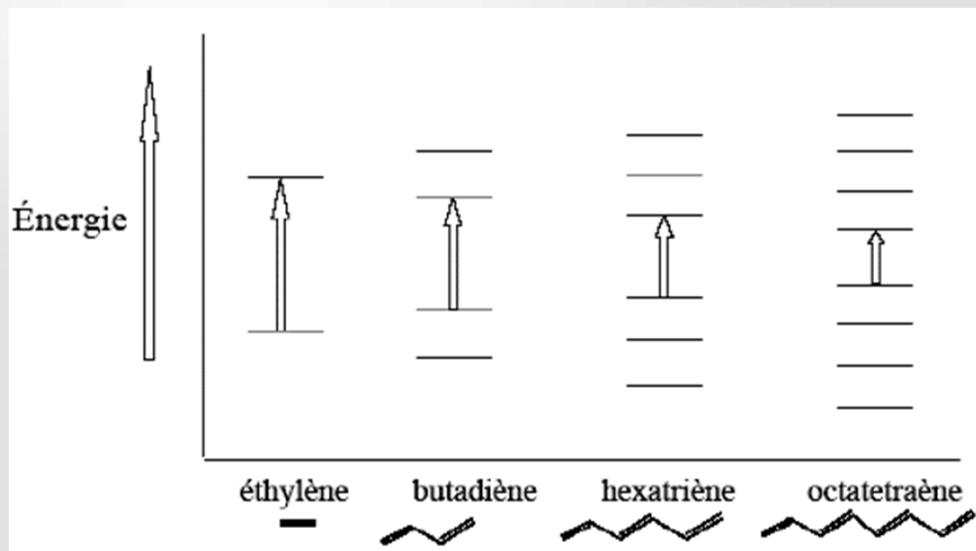
La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  est déplacée vers le visible : effet bathochrome.



Pour les substituants à effet mésomère (auxochromes) portés par un chromophore C=C ou C=O, les paires d'électrons non-appariées peuvent participer à la résonance, augmentant la conjugaison d'une molécule : -OH, -OR, -X, -NH<sub>2</sub>, ... d'où des effets bathochrome et hyperchrome.

## Effet de conjugaison

L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons  $\pi$ . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies.

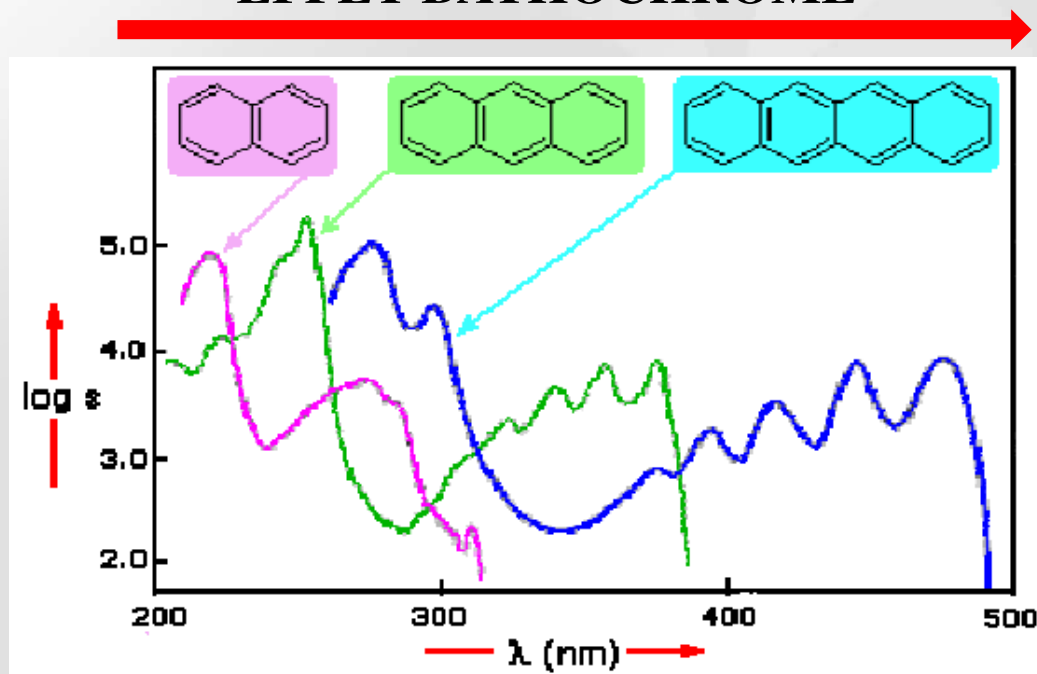


Composé	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
Ethylène	165	15000
Buta-1, 3-diène	217	20900

## Effet de conjugaison

Pour les aromatiques polynucléaires, plus le nombre de cycles condensés augmente, plus l'absorption se déplace vers de plus grandes longueurs d'onde jusqu'à ce qu'elle atteigne la région du visible.

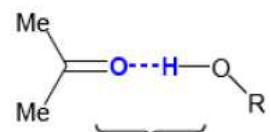
### EFFET BATHOCHROME



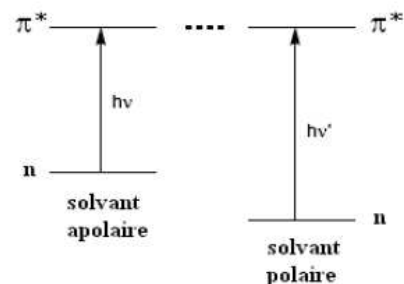
## Effet de solvant

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent du solvant.

Cas de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  : Ex. du groupement carbonyle des fonctions cétones.



stabilisation de  $n(\text{CO})$  par pont-H  
(en stabilisant l'état fondamental on rend la transition électronique plus difficile, d'énergie plus élevée)



Avant l'absorption, la liaison  $\delta^+\text{C}=\text{O}\delta^-$  est stabilisée par un solvant polaire. Il faut plus d'énergie pour provoquer la transition  $\Rightarrow \lambda$  **diminue par augmentation de la polarité du solvant.**

Cas de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  : Si l'état excité est plus polaire que l'état fondamental, c'est la forme excitée qui est stabilisée par un solvant polaire.  $\Delta E$  diminue  $\Rightarrow \lambda$  **augmente par augmentation de la polarité du solvant.**



## Effet de solvant

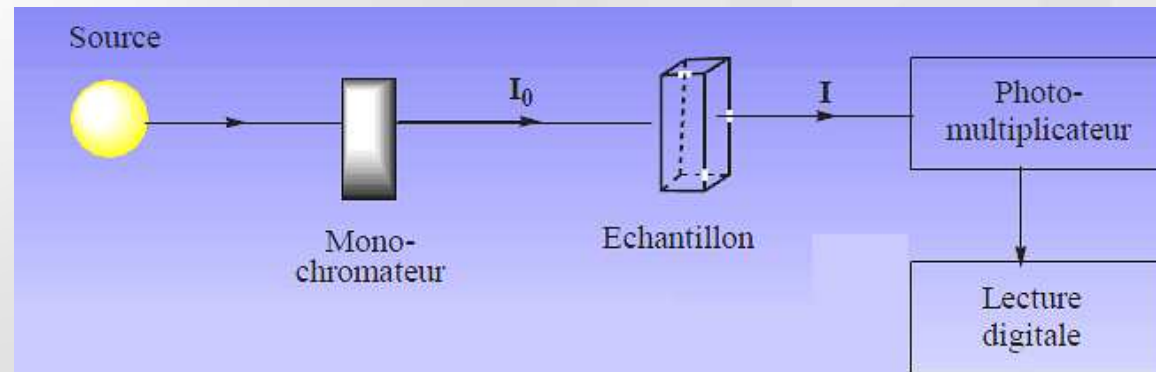
Par augmentation de la polarité du solvant :

Transition  $n \rightarrow \pi^*$  : effet hypsochrome

Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  : effet bathochrome

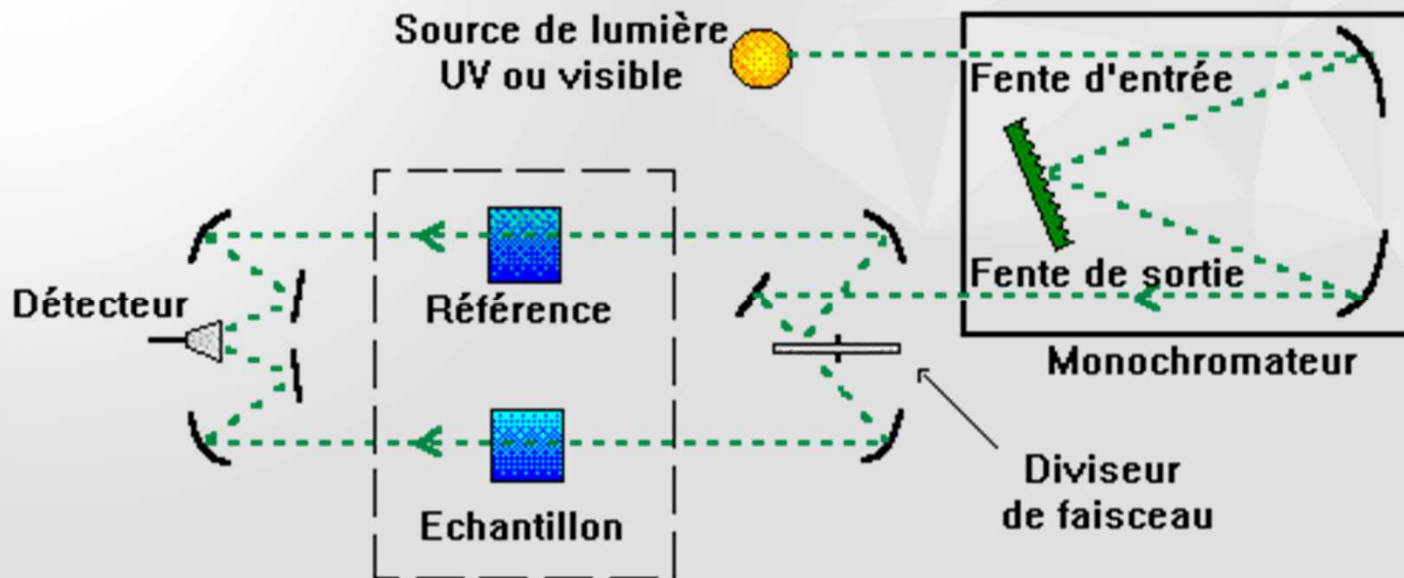
# Appareillage

## Mono-faisceau



# Appareillage

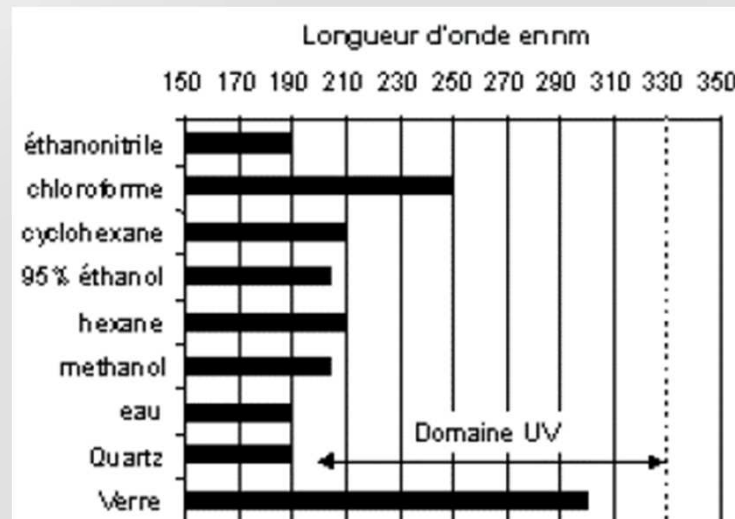
## Double-faisceau



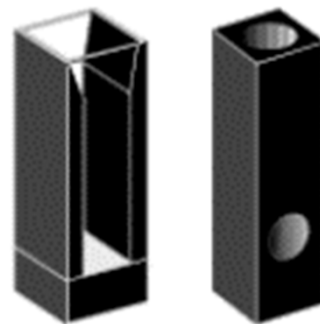
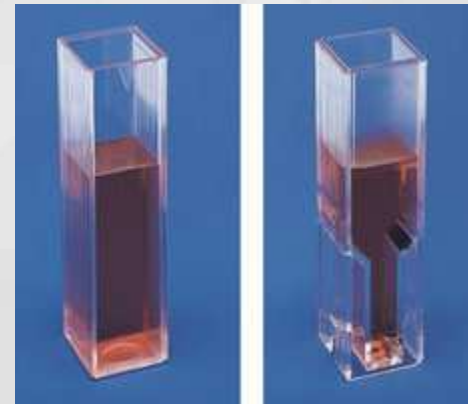
## Echantillonnage

Les composés peuvent être étudiés dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide ...). La plupart du temps, l'étude se fait en solution.

Pour l'étude en solution, le composé doit être dissous dans un solvant convenablement choisi : il doit dissoudre le produit et être transparent (n'absorbe pas) dans la région examinée. Le tableau suivant donne la zone d'absorption de certains solvants et matériaux.



# Cuves



Quartz cells with black apertures\*



# **APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE**



## Applications

### - **Analyses qualitatives :**

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

### - **Analyses quantitatives :**

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert. Comme applications, on peut citer :

- Dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament
  - Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique
  - Dosage du benzène dans le cyclohexane
- **Couplage avec HPLC**

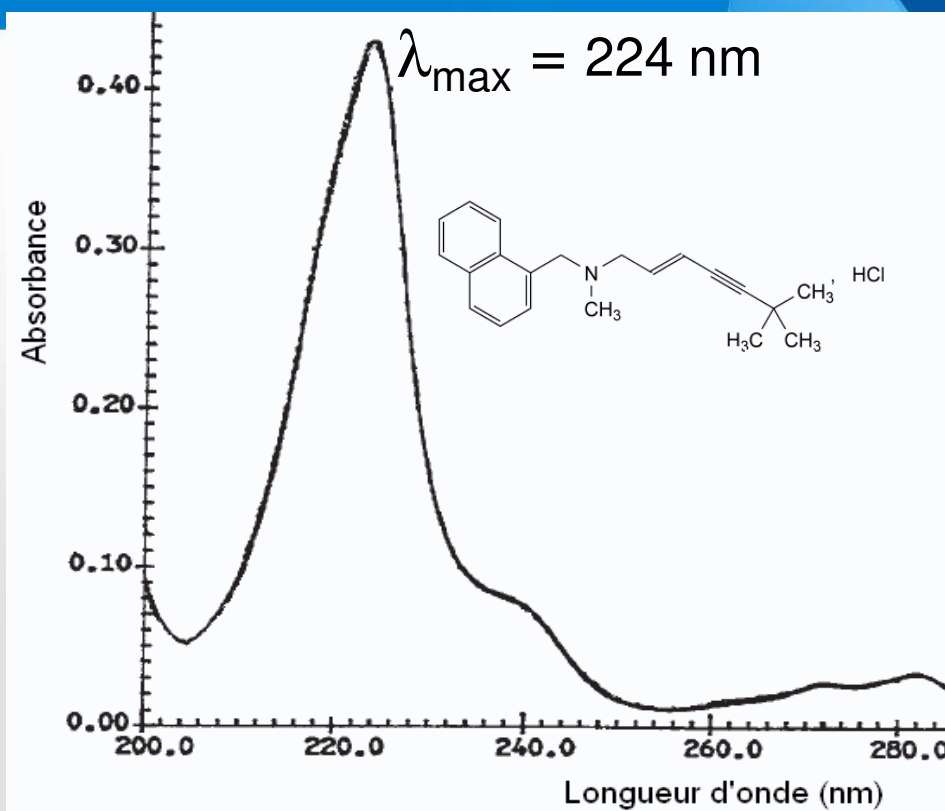
## Applications

### - **Autres applications**

D'autres applications sont connues pour le Contrôle Qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation, la détermination des masses molaires...

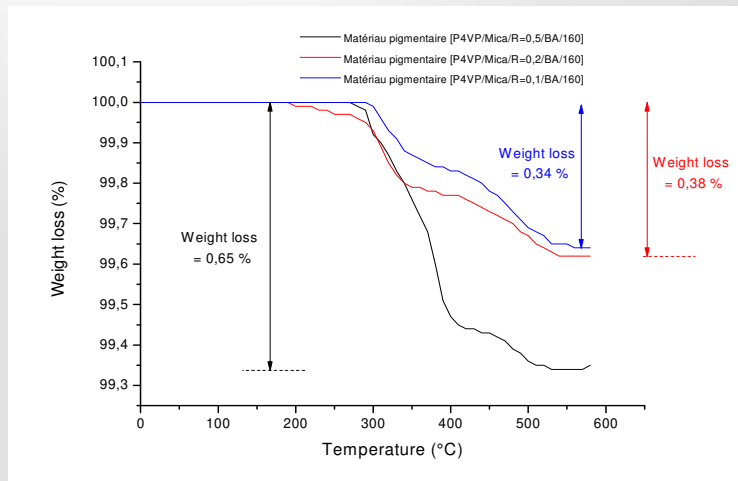
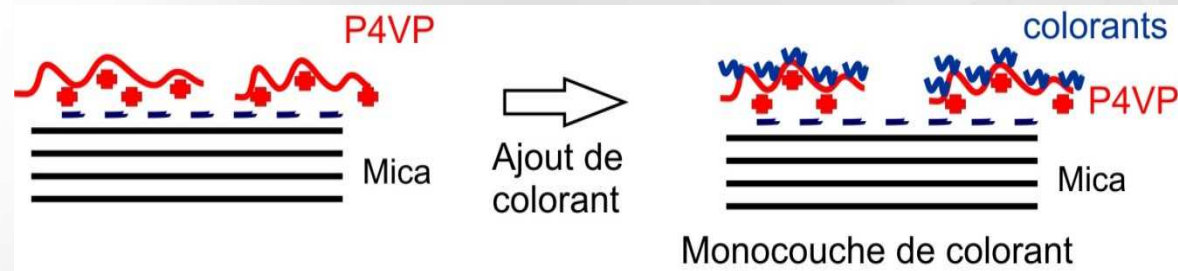
# Applications

CRAPC-EXPERTISE  
Université de Biskra  
le 02 Juillet 2017

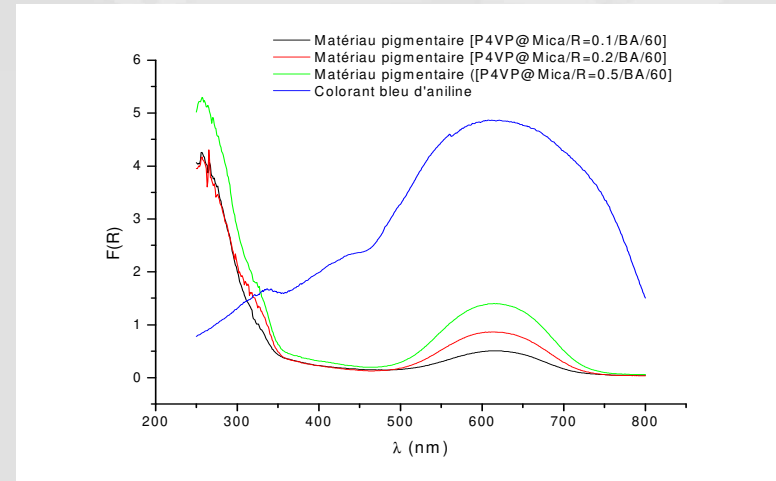


**Spectre d'absorption UV du chlorhydrate de terbinafine dans le méthanol**

# Applications




**Dosage DIRECT du colorant par TGA**



**Dosage INDIRECT du colorant par UV-VISIBLE**



The background is a dark teal-to-blue gradient. It features several faint, semi-transparent technical diagrams. On the left, there is a large circular scale with numerical markings from 160 to 260 in increments of 10. To the right, there are two circular diagrams with arrows indicating clockwise rotation. The overall aesthetic is scientific and technical.

# l'Analyse thermique en pratique: Applications de l'ATG et la DSC dans différents domaine

Dr. Fayçal DERGAL

MASTER GÉO-RESSOURCES

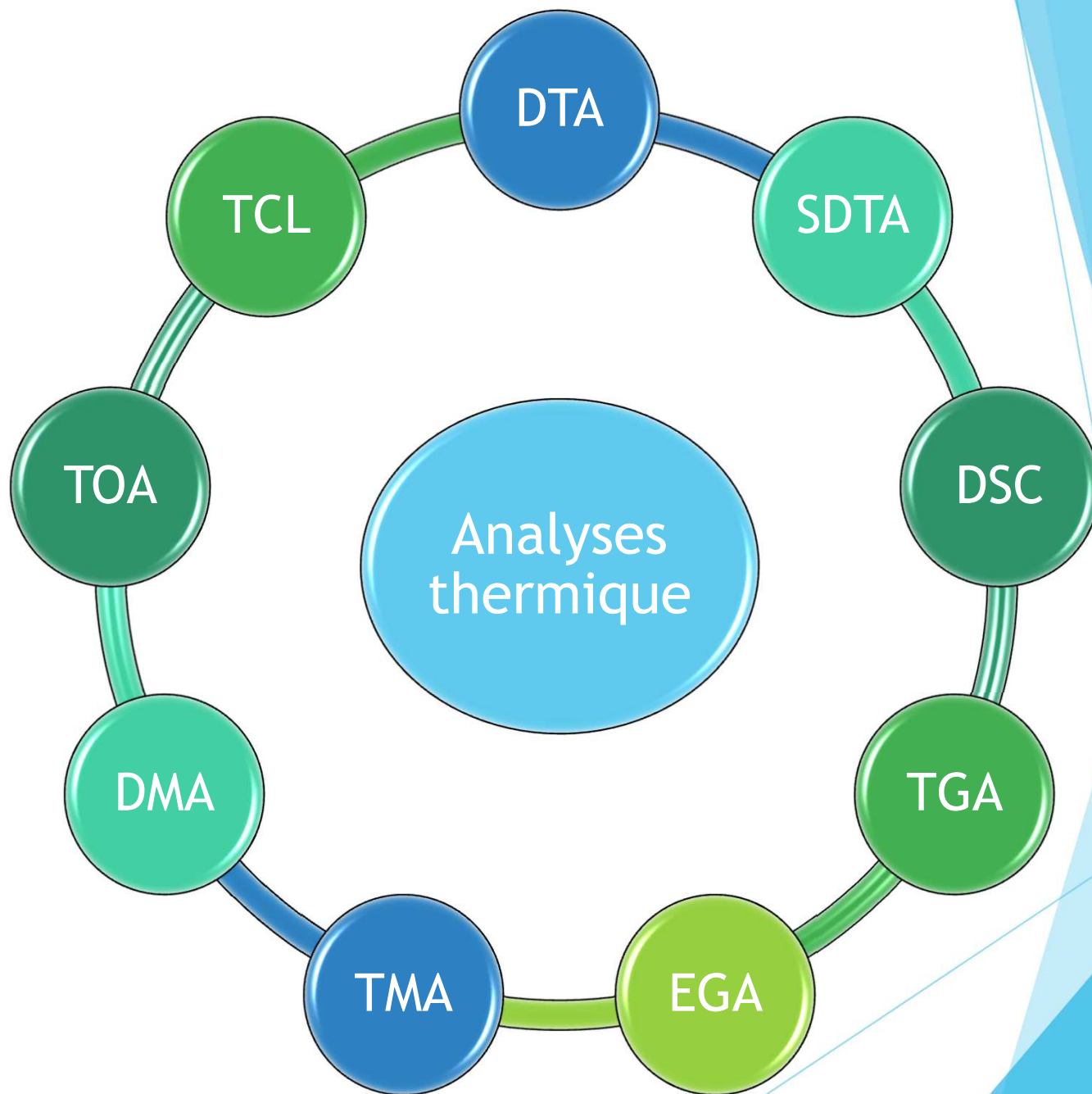


# l'Analyse Thermique

ICTAC « Confédération Internationale pour l'Analyse Thermique et de Calorimétrie »

" L'analyse thermique couvre un groupe de techniques dans lesquelles une propriété de l'échantillon est contrôlée en fonction du temps ou la température tandis que la température de l'échantillon est programmée. L'échantillon est maintenu dans une atmosphère spécifiée.

Le programme de température peut impliquer le chauffage ou le refroidissement à un taux fixe de changement de température, ou le maintien des température constante, ou toute séquence de ceux-ci "



Propriété ou application	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	ATO	TCL	EGA
Chaleur spécifique	•••	•						
Changements d'enthalpie, enthalpie de conversion	•••	•						
Enthalpie de fusion, cristallinité	•••	•						
Point de fusion, comportement à la fusion (fraction liquide)	•••	•		•		•••		
Pureté des substances non-polymériques cristallines	•••		•••			•		
Comportement de cristallisation, surfusion	•••	•				•••		
Vaporisation, sublimation, désorption	•••	•	•••			•••		•••
Transitions solide-solide, polymorphisme	•••	•••		•		•••		
Transition vitreuse, ramollissement de l'amorphe	•••	•		•••	•••	•		
Décomposition thermique, pyrolyse, dépolymérisation et dégradation	•	•	•••	•		•		•••
Stabilité en température	•	•	•••	•		•		•••
Réactions chimiques, par ex. polymérisation	•••	•	•				•	
Étude des cinétiques de réaction et de la cinétique appliquée (prévisions)	•••	•	•••					•
Dégradation oxydante, stabilité à l'oxydation	•••	•••	•••	•			•••	
Analyse de la composition	•••		•••					•••
Comparaison de différents lots, de produits concurrents	•••	•	•••	•	•	•••	•	•••
Coefficient d'expansion linéaire				•••				
Module d'élasticité				•	•••			
Module de cisaillement					•••			
Amortissement mécanique					•••			
Comportement viscoélastique				•	•••			

••• signifie « très approprié », • signifie « moins approprié »







# Analyse Thermogravimétrique

ATG

# Analyse Thermogravimétrique

ICTAC « Confédération Internationale pour l'Analyse Thermique et de Calorimétrie »

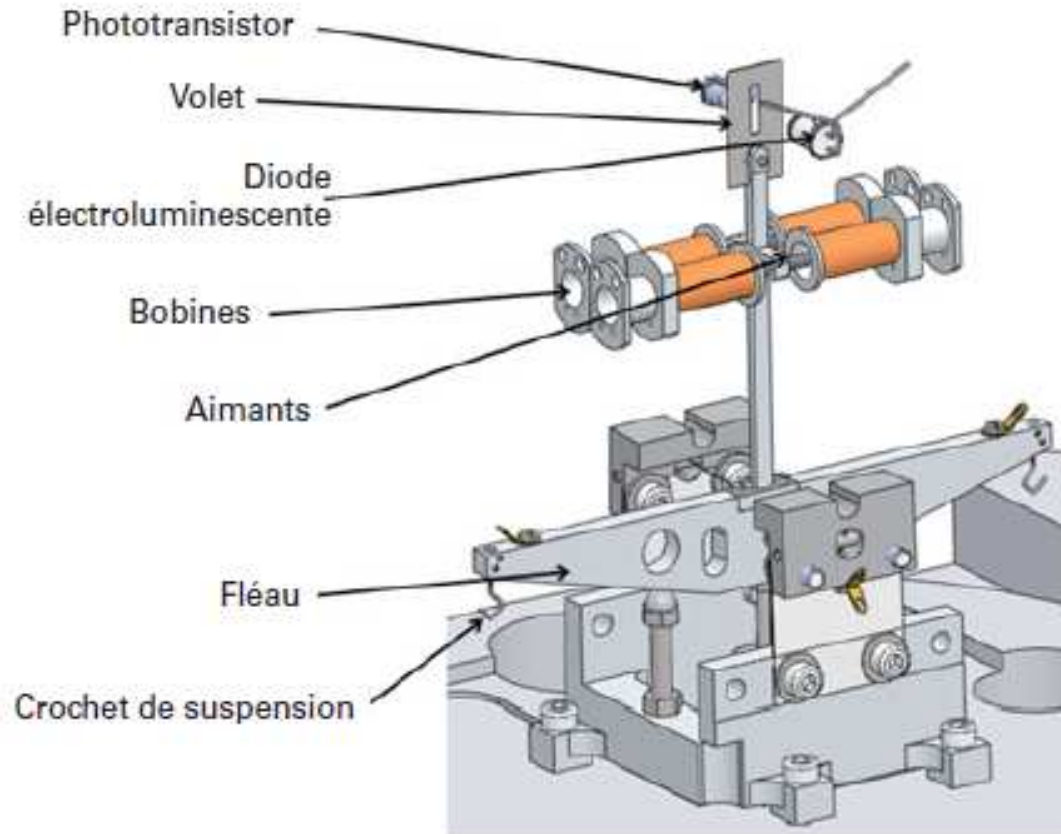
Analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) :

mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température.

# Mesure et capteur

L'objectif étant la détermination de la masse variable de l'échantillon, l'organe de mesure doit être à même d'enregistrer en continu une indication de masse.

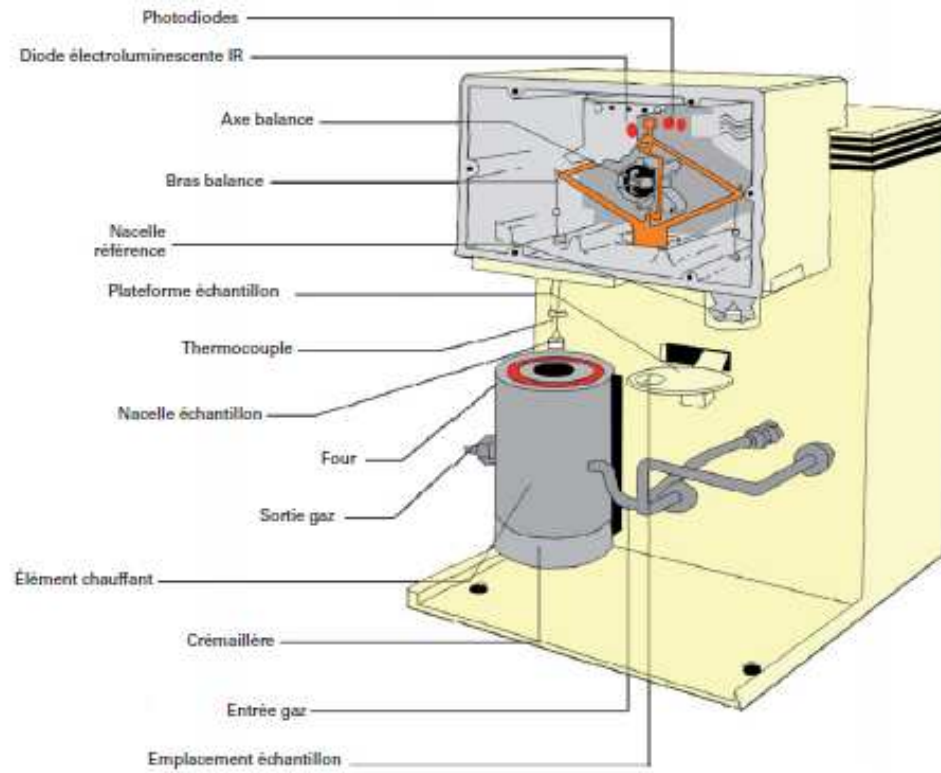
Une balance conçue spécialement pour cette application doit être capable de fonctionner en continu pendant toute la durée de l'expérience de la mesure.



Des adaptations ont été réalisées, un grand soin a été pris pour le temps de réponse de l'échelle de temps.

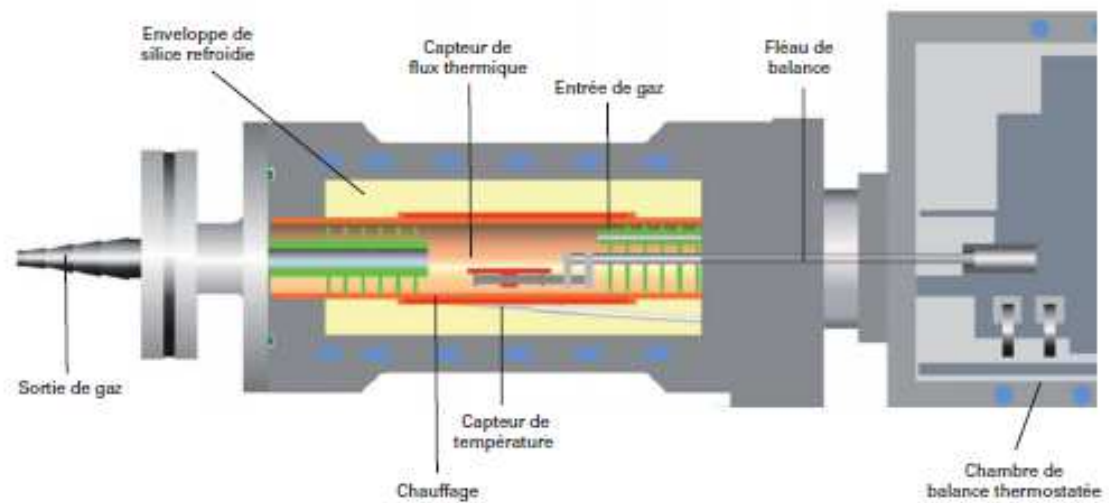
**Figure 1.** Mécanisme des balances actuelles (SETARAM)

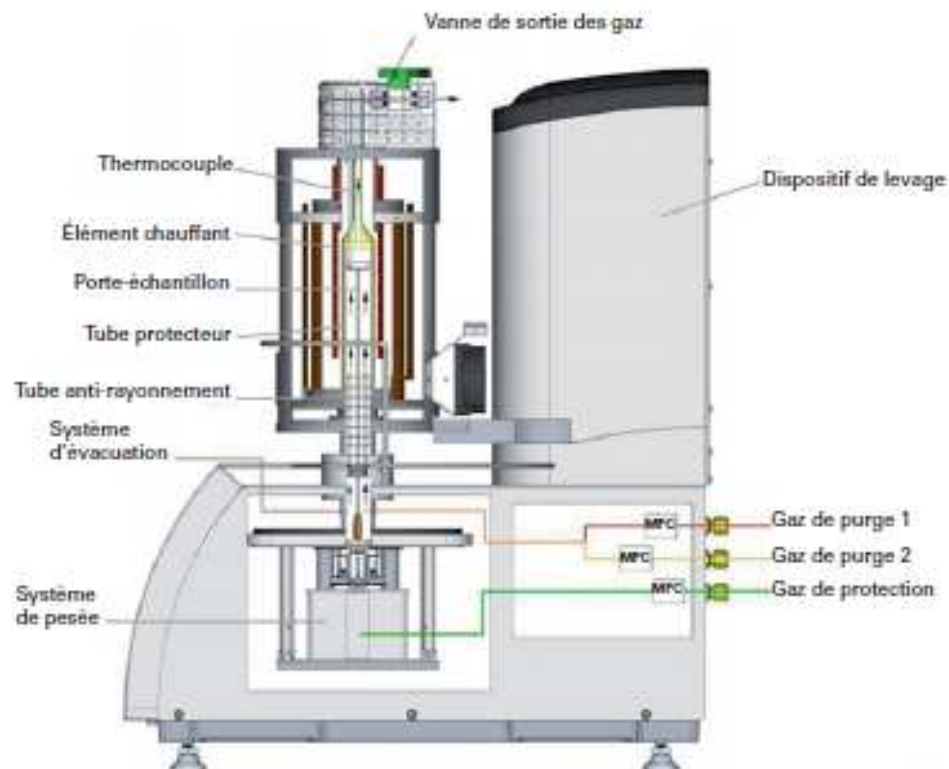




**Figure 2.** Balance commercialisée par TA Instruments

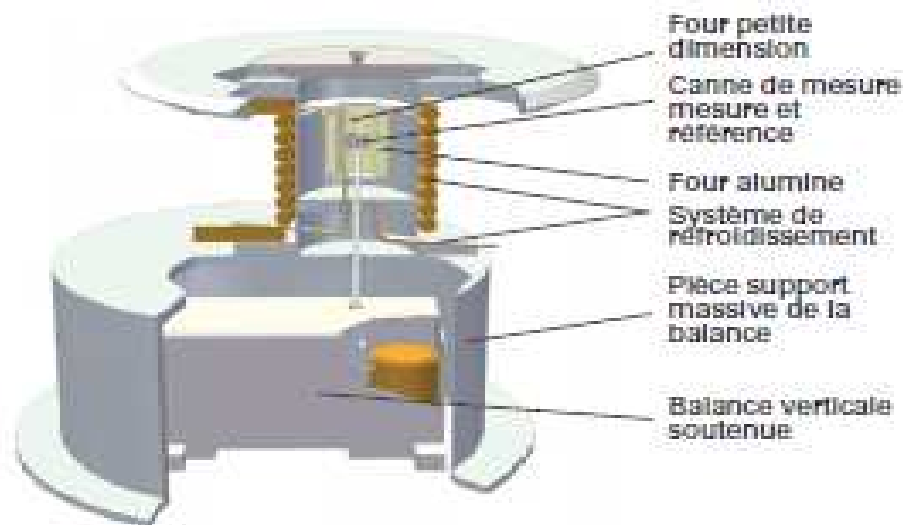
**Figure 3.** Balance commercialisée par Mettler-Toledo





**Figure 4.** Balance commercialisée par Netzsch

**Figure 5.** Balance commercialisée par Perkin-Elmer



## Types d'étalonnage de la balance

magnétique

fusion

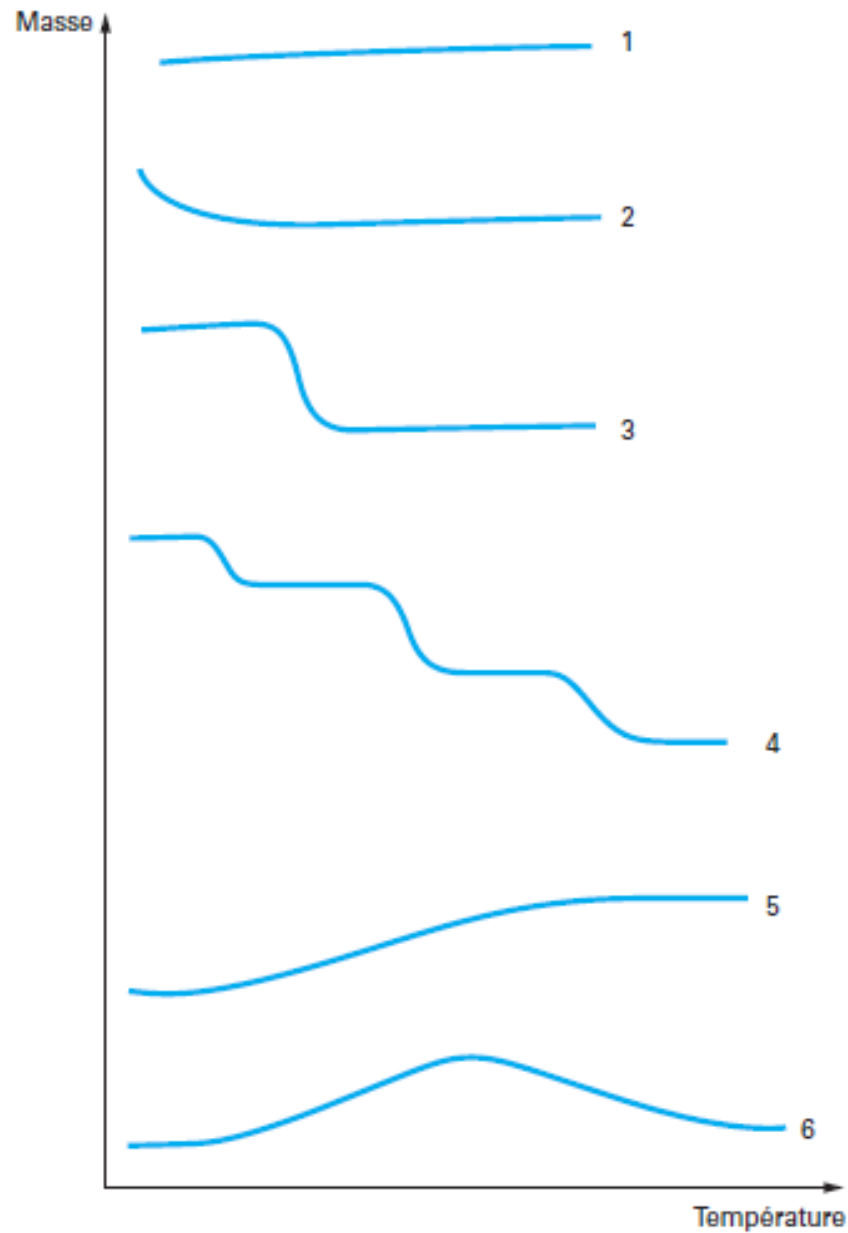
matériau	Température de Curie (°C)
Gadolinium	19,85
Nickel	353,85
Fer	769,85
Cobalt	1114,85

Matériau	Température (°C)
Indium	156,59
Zinc	419,52
Aluminium	660,323
Argent	961,78

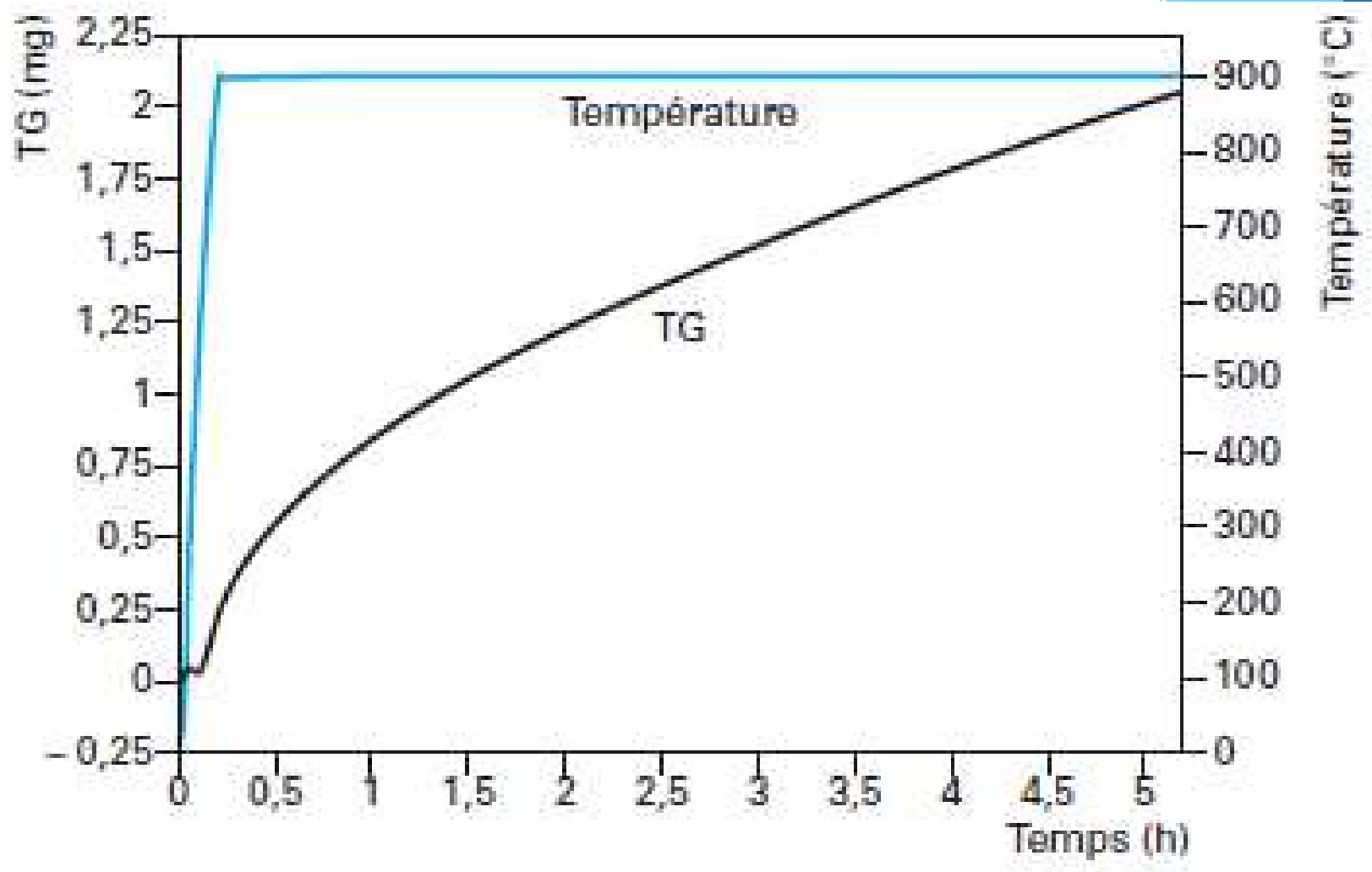
# Application de l'ATG

- déshydratation et déhydroxylation de matières premières et de produits inorganiques et organiques;
- pyrolyse et décomposition de polymères, matériaux inorganiques et organiques;
- réaction dans différentes atmosphères réductrices (hydrogène, CO...);
- oxydation, combustion;
- étude en atmosphère corrosive;
- étude sous atmosphère humide (vapeur d'eau) ;
- analyse des gaz émis par couplage avec méthodes spectrométriques (MS, FTIR) et chromatographiques.

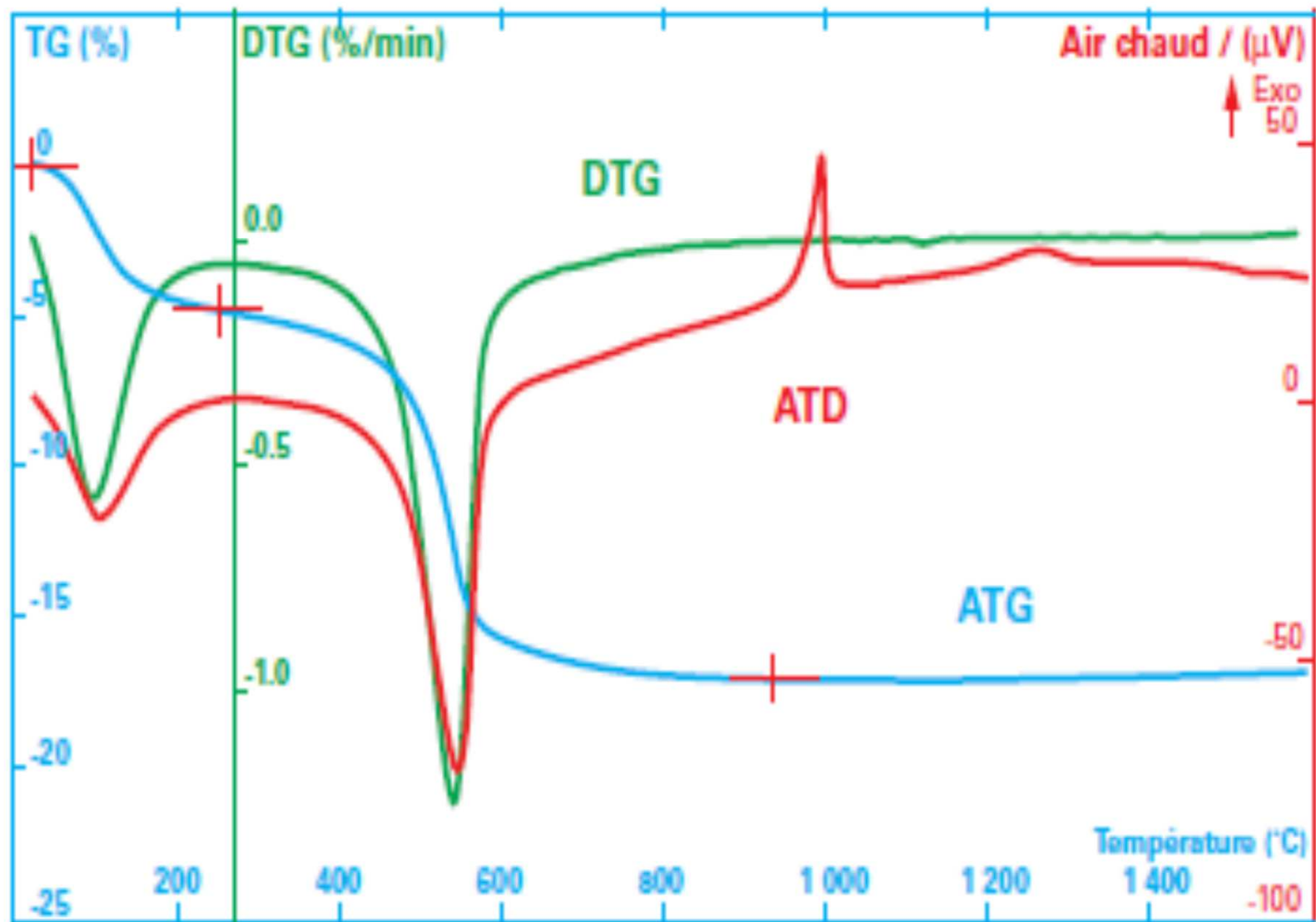
# Différentes courbes !!?



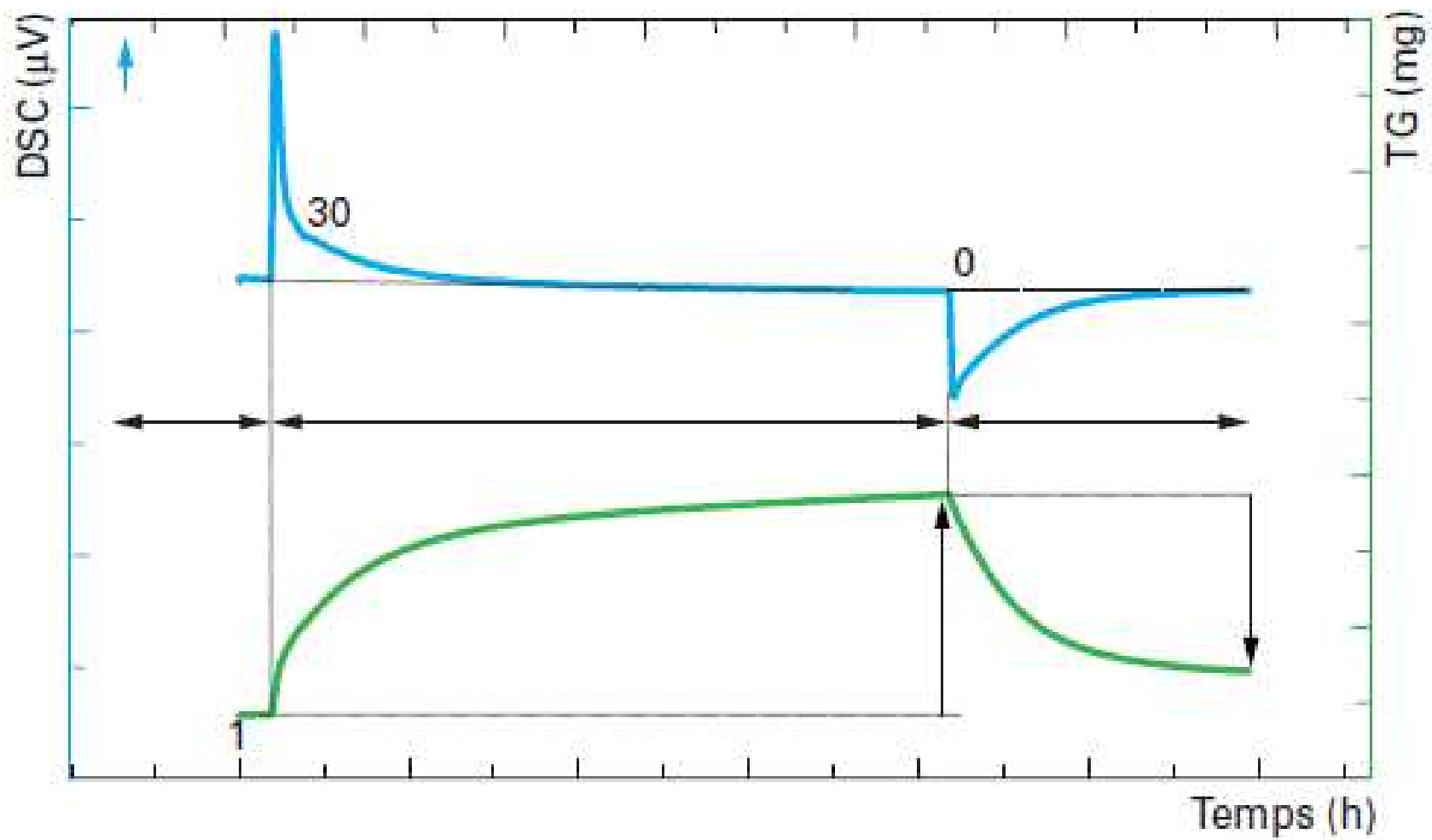
**Figure 6.** Différents types de courbes ATG



**Figure 8.** Oxydation d'une plaquette métallique

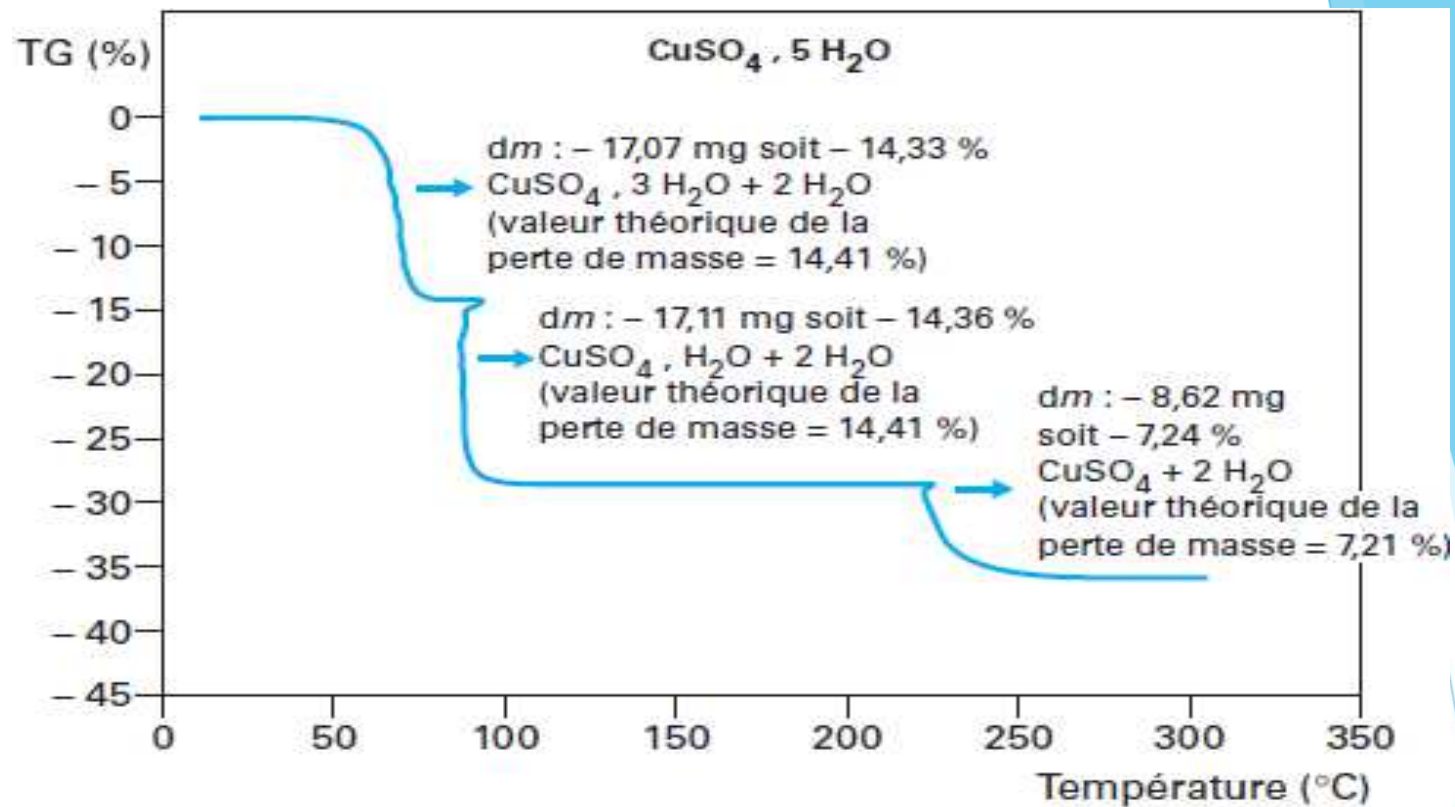


**Figure 10.** Étude thermique de la kaolinite



**Figure 11.** Adsorption et désorption de  $\text{CO}_2$  sur un adsorbant



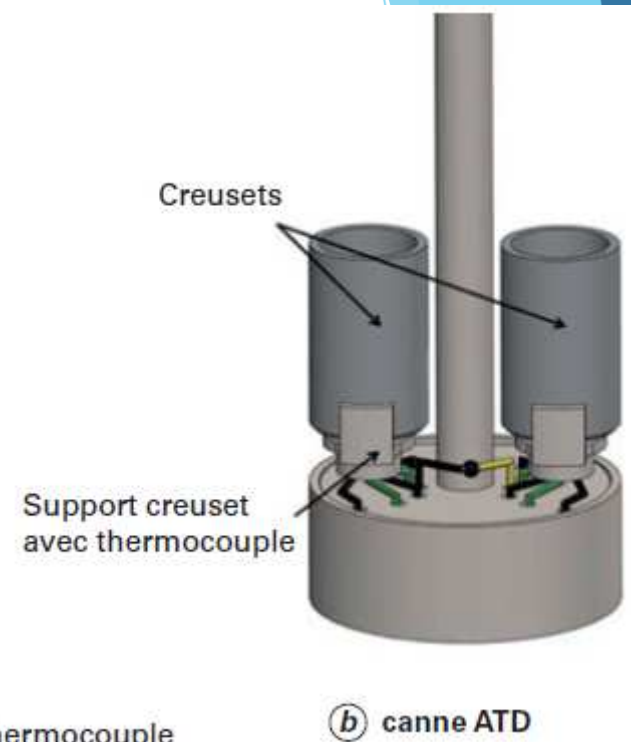
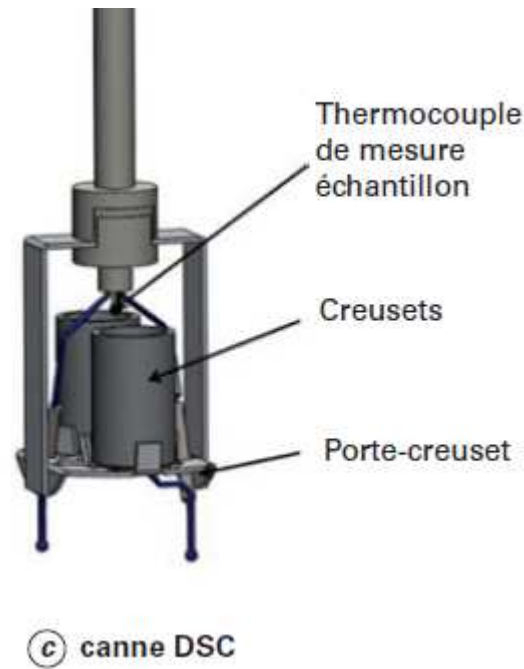
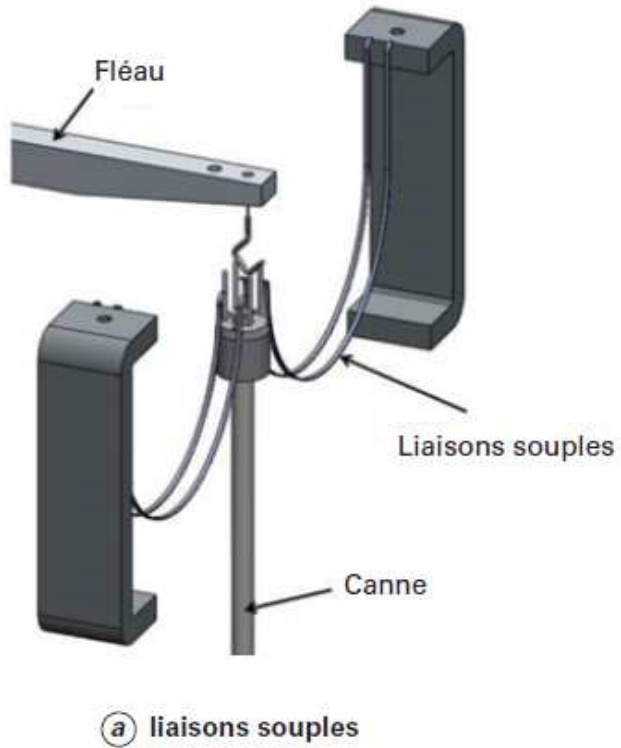


Échantillon : CuSO<sub>4</sub>  
 Vitesse de montée en température : 3 °C/min  
 Masse  $m$  : 119,13 mg  
 Atmosphère : air  
 Creuset : platine  
 Perte de masse constante :  $- 0,15 \%$ /min

**Figure 12.** Séchage du sulfate de cuivre hydraté

# Techniques couplées

## 1. TG/ATD ou TG/DSC



The background features a teal-to-blue gradient with faint technical graphics, including circular gauges and scales. One prominent gauge in the upper right corner has a scale from 0 to 200. The text is centered in a white serif font.

# Calorimétrie différentielle à balayage DSC

L'analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée (généralement linéaire) de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée,

Cependant on trouvera aussi des études en fonction du temps à température constante ou non.

De nombreux domaines de l'analyse sont ainsi couverts: de façon non exhaustive, la calorimétrie, la thermogravimétrie, la dilatométrie....L'analyse Thermique Différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) se rapportent à 'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur.

Pureté d'un produit

Capacité thermique

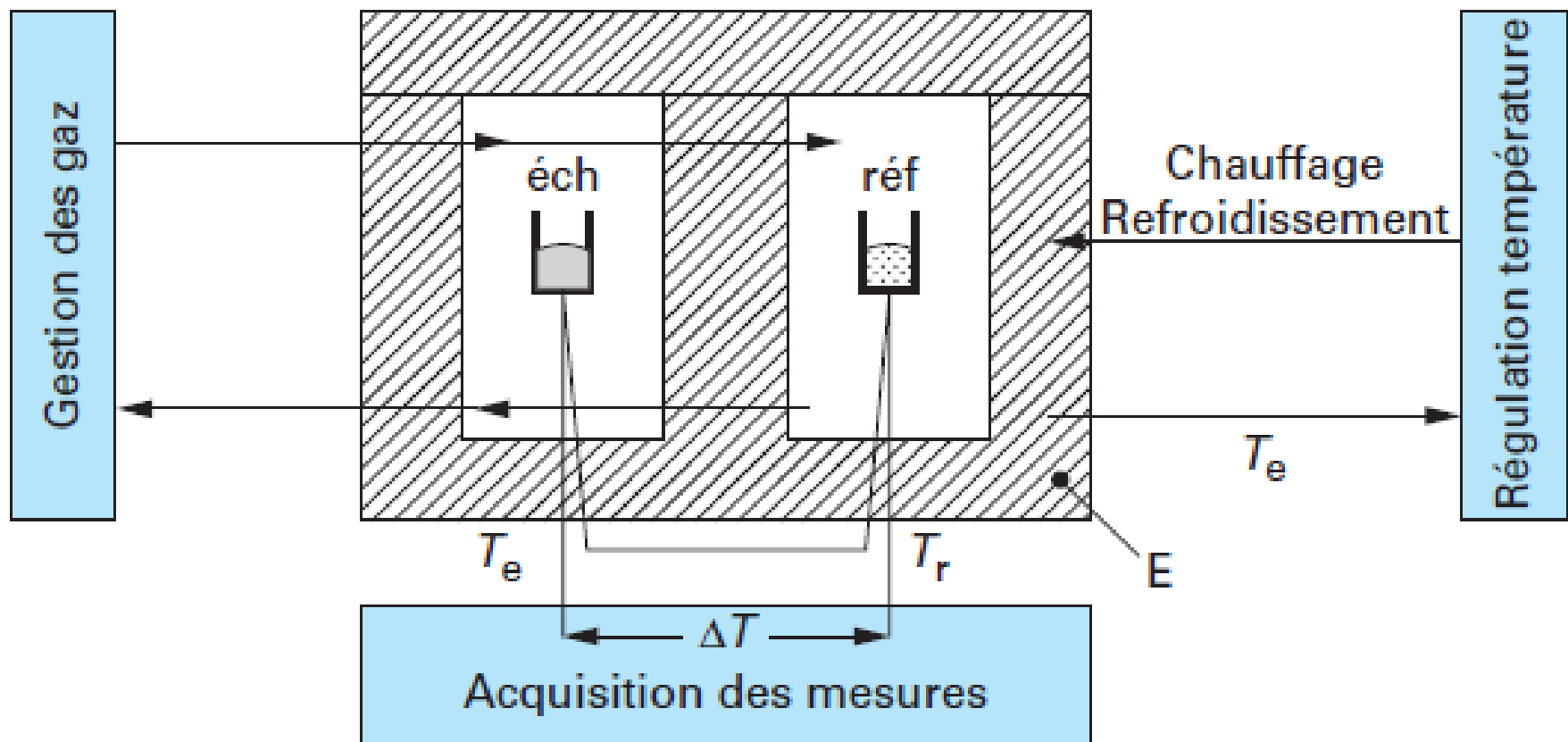
Polymorphisme

Études des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc)

Études des diagrammes de phases binaires et ternaires de produits minéraux et organiques

Stabilité thermique des composés organiques

Études des réactions d'oxydation, de réduction, de réticulation....



**Figure 11.** Montage d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle

## analyse calorimétrique différentielle

## analyse enthalpique différentielle

- La première est basée sur la différence des échanges de flux thermique, c'est-à-dire une technologie résultant de la **mixité entre l'ATD et la calorimétrie de type Tian-Calvet**. Elle pallie les insuffisances de ces deux technologies, l'une étant peu fiable au point de vue quantitatif c'est-à-dire quantification des effets d'énergie (ATD), et l'autre étant peu adaptée à des études à température variable (Tian-Calvet).

- La seconde technique est basée sur le principe de la **compensation de puissance**. Ce procédé, propriété de la société Perkin Elmer bien que déjà mentionné par A. Tian et E. Calvet, est à l'origine de l'acronyme DSC.

Les deux technologies sont performantes pour des températures situées entre  $-160^{\circ}\text{C}$  et  $600$  à  $800^{\circ}\text{C}$ . Comparativement aux méthodes calorimétriques isothermes, elles présentent l'avantage



# DSC à flux de chaleur

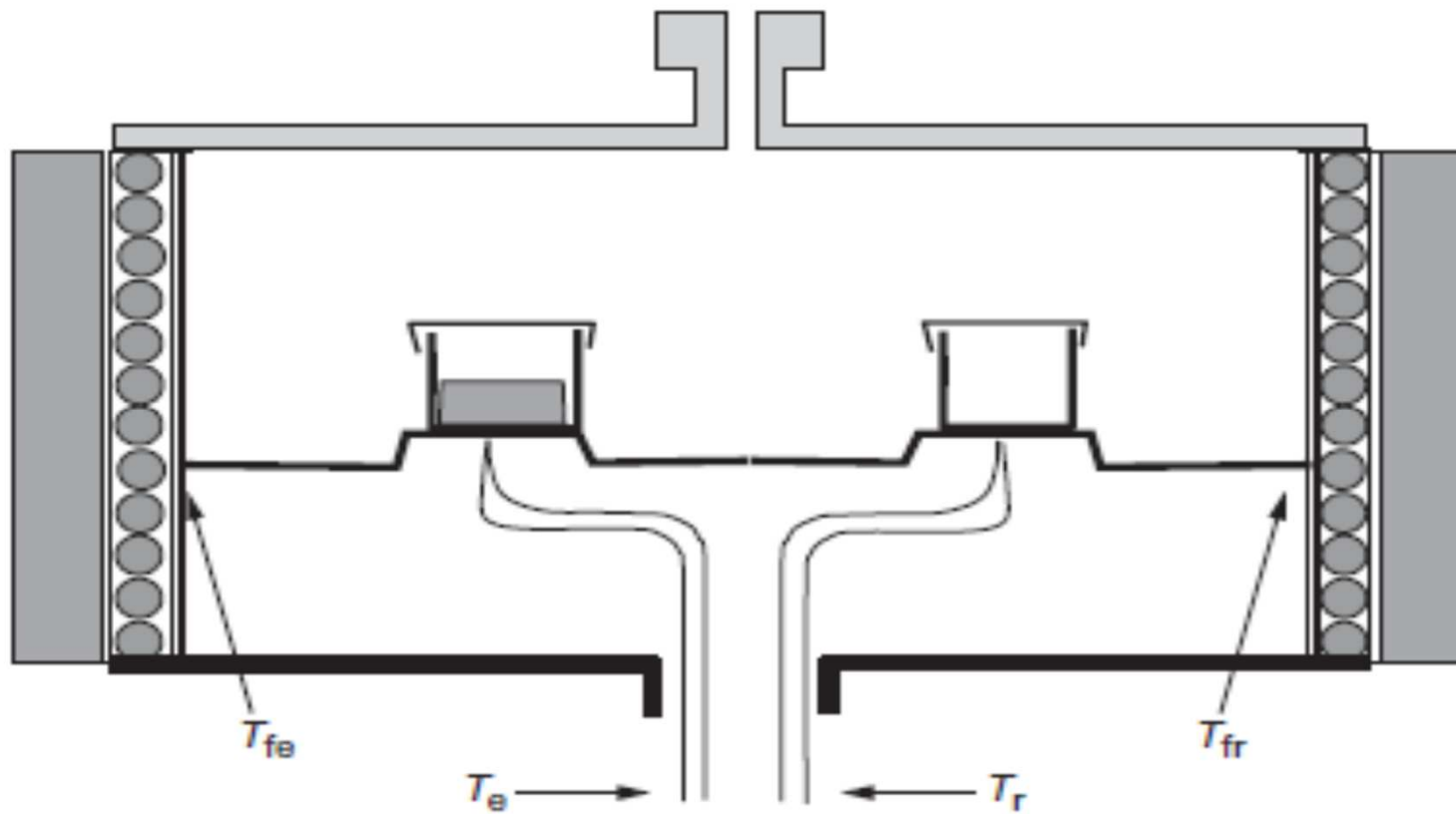
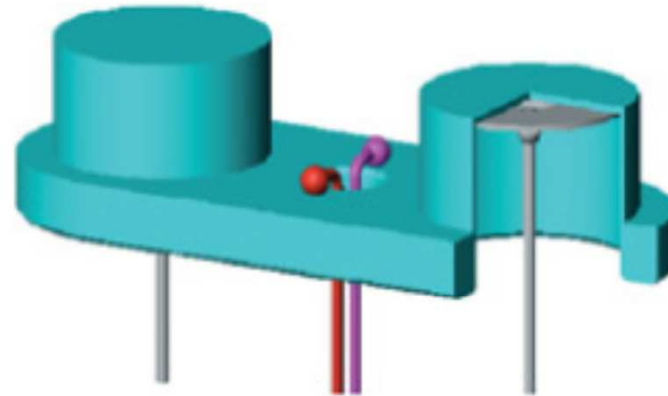


Figure 12. DSC à flux de chaleur





(a) source Netzsch



(b) source TA Instruments



(c) source Mettler



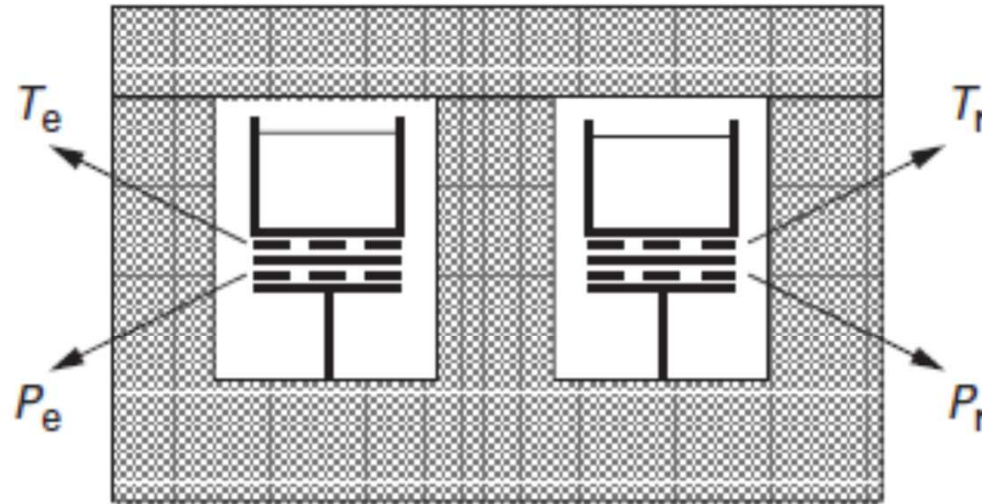
(d) source Setaram

**Figure 13.** Exemples de têtes de mesure pour DSC à flux de chaleur

# DSC à compensation de puissance



(a) photo (source Perkin Elmer)



(b) schéma

Figure 14. DSC à compensation de puissance

# Têtes de mesure spécifiques

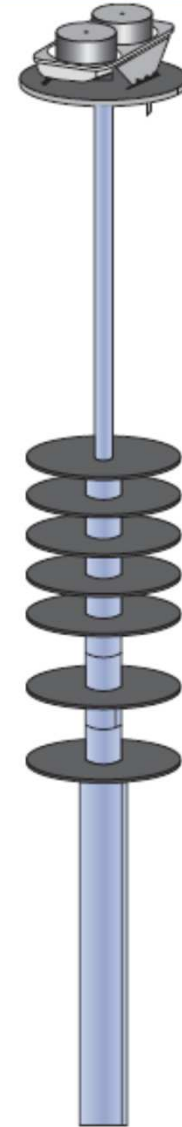
## Haute température

Limitées à la gamme  $-180 - 600^{\circ}\text{C}$  environ, les têtes de mesure courantes de DSC ne permettent pas d'analyses qualitatives et quantitatives des réactions à températures élevées.

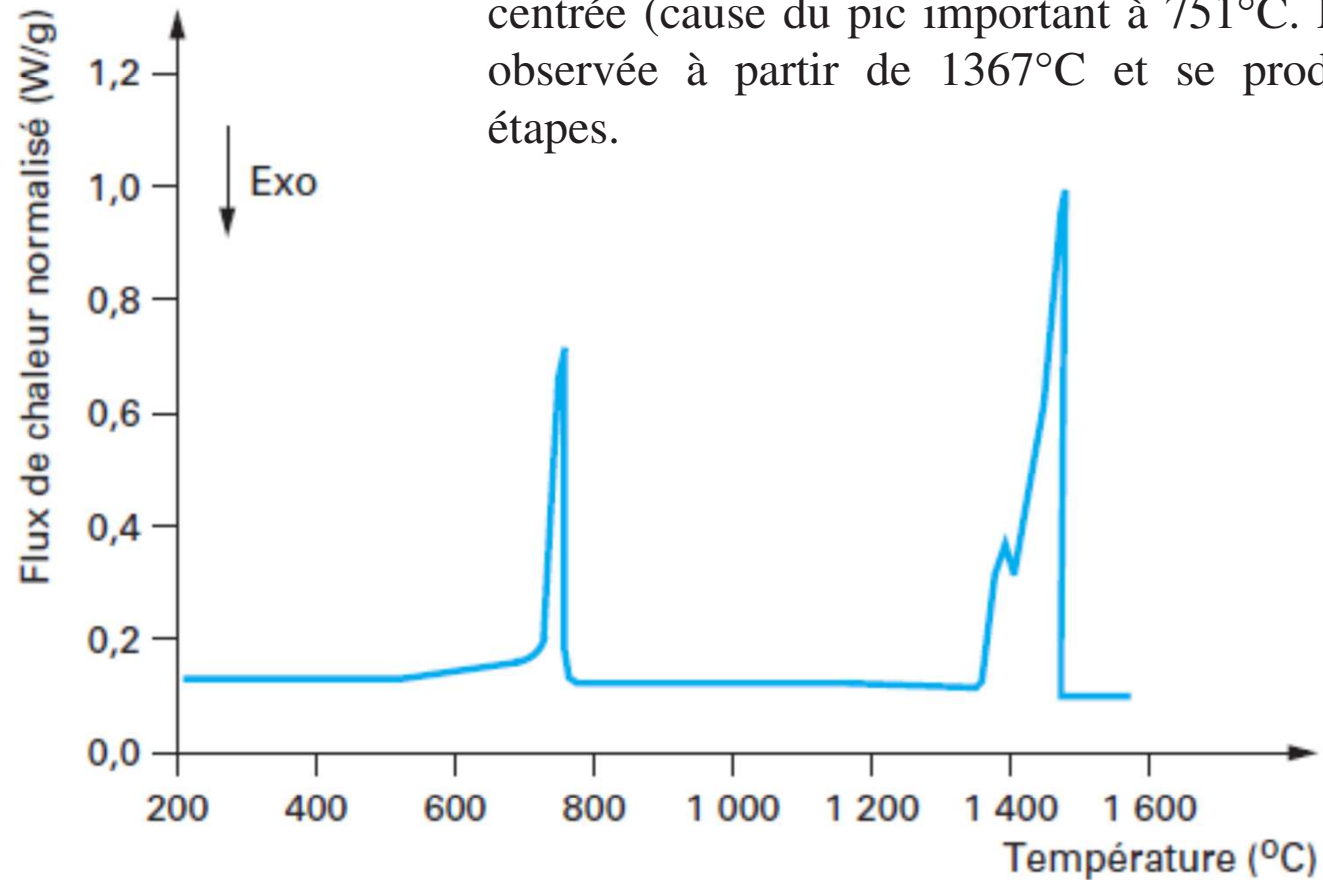
Si d'un point de vue qualitatif, ce domaine était couvert par l'ATD (mise en évidence des transitions et des températures) ce n'était pas le cas pour des mesures énergétiques de qualité.

Pour répondre à une demande croissante, certains constructeurs proposent actuellement des têtes de mesure à flux de chaleur permettant ce type de mesure.

La difficulté réside dans la réduction des effets de rayonnement devant ceux de conduction. La figure montre le porte-échantillon avec les écrans anti rayonnement.



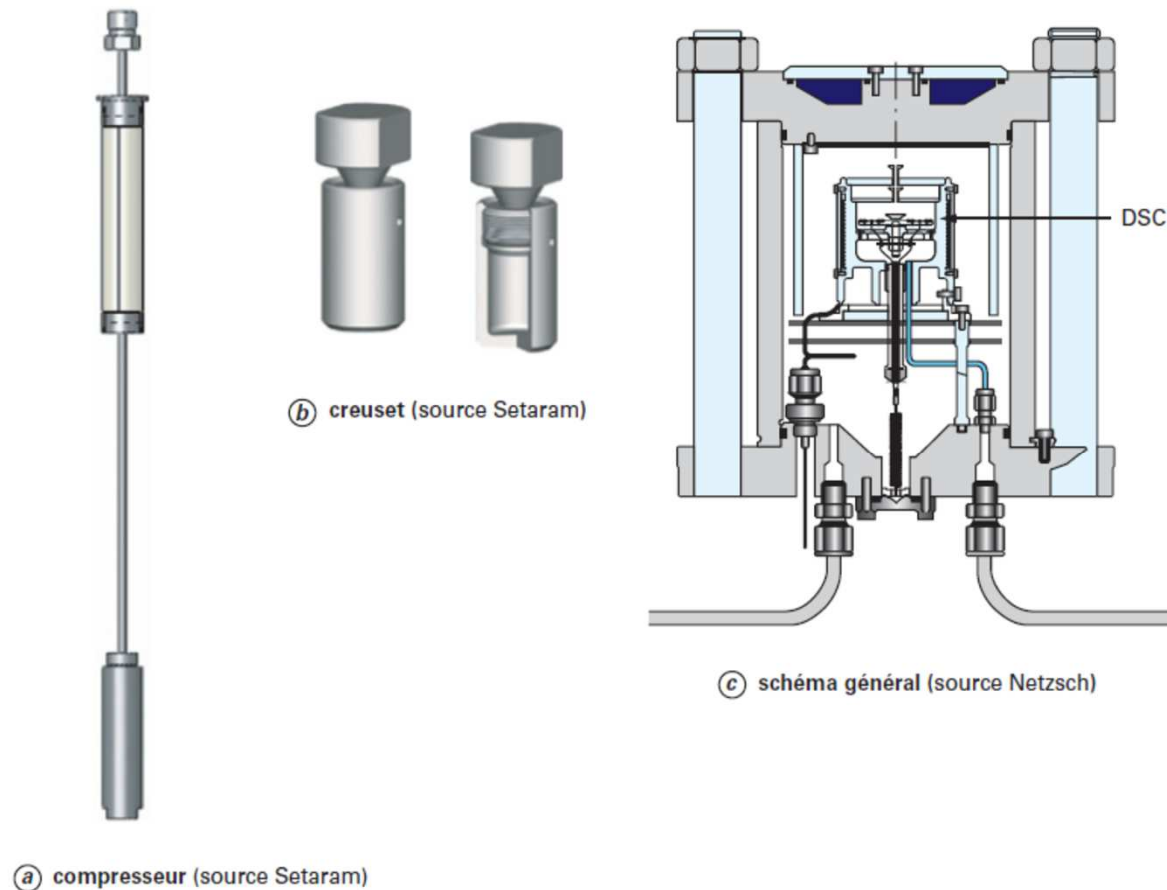
la transition magnétique de Curie observée à 735°C, puis la transition de phase cubique centrée-cubique face centrée (cause du pic important à 751°C. La fusion est observée à partir de 1367°C et se produit en deux étapes.



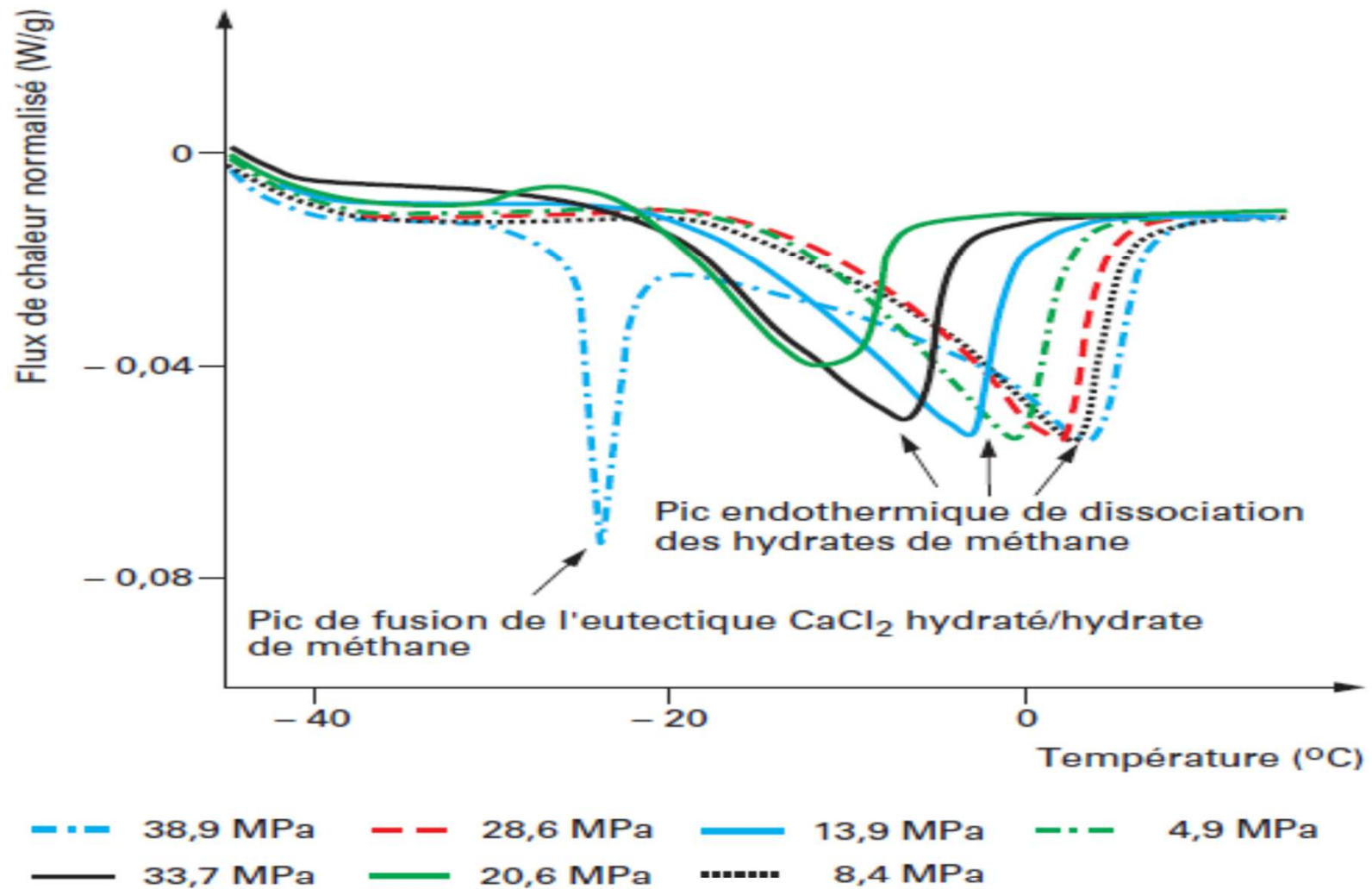
**Figure15.** Suivi de la transformation d'un acier, en fonction de la température par DSC haute température

## Haute pression

Les têtes de mesure classiques fonctionnent en général à pression atmosphérique. Il y a cependant une demande de plus en plus importante soit pour contrôler la pression dans le creuset (vaporisation, décompositions...), soit pour pratiquer les analyses à pression élevée (réactions entre phases condensées et gaz, sécurité...).



**Figure16.** Différentes solution pour travaillé à haute pression



**Figure17.** Évolution du pic de dissociation des hydrates de méthane avec la pression (source Setaram)



# Techniques couplées

## 1. DSC et ATG

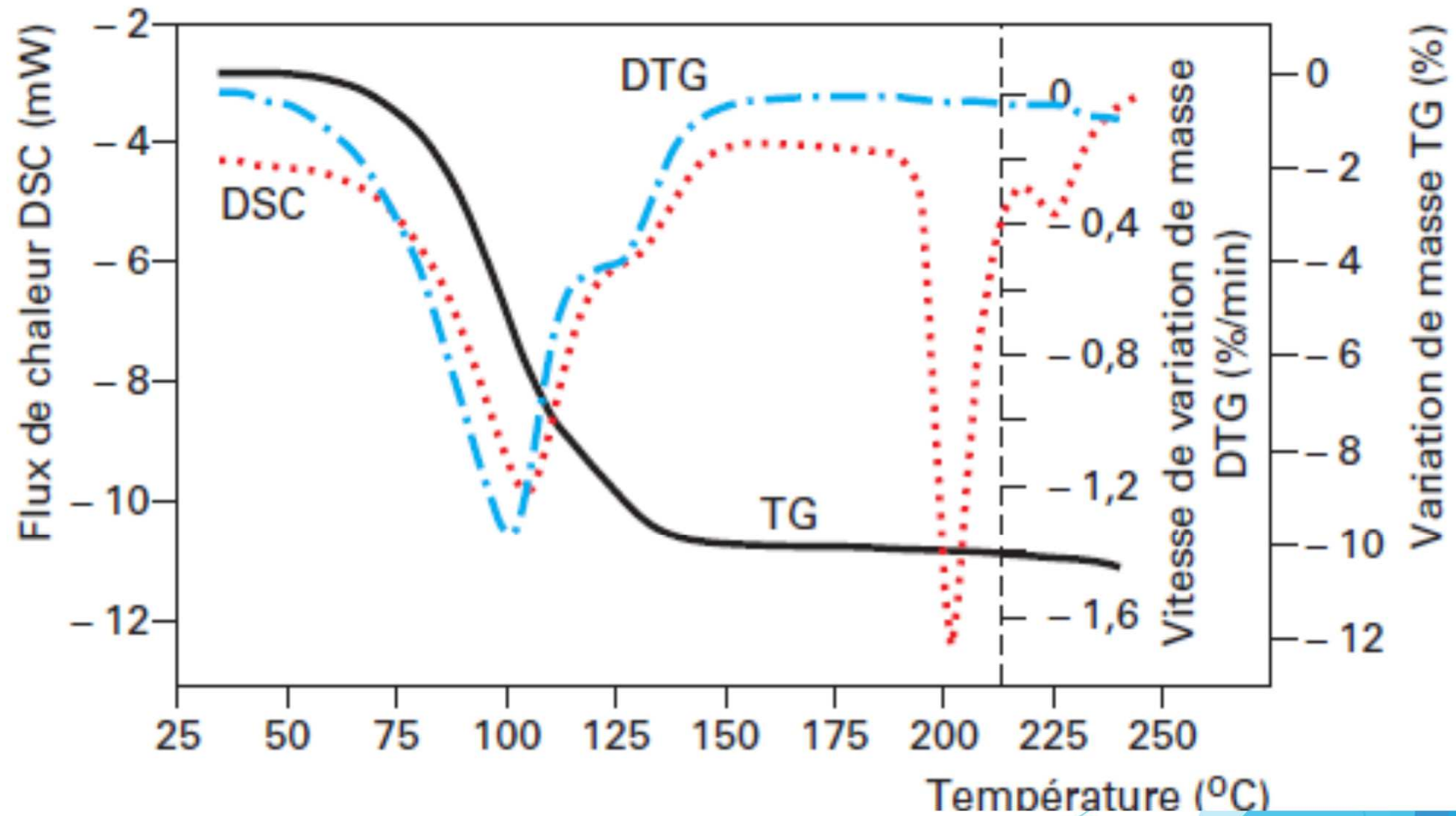


Figure 18. Différents modèles de couplage ATG-DSC

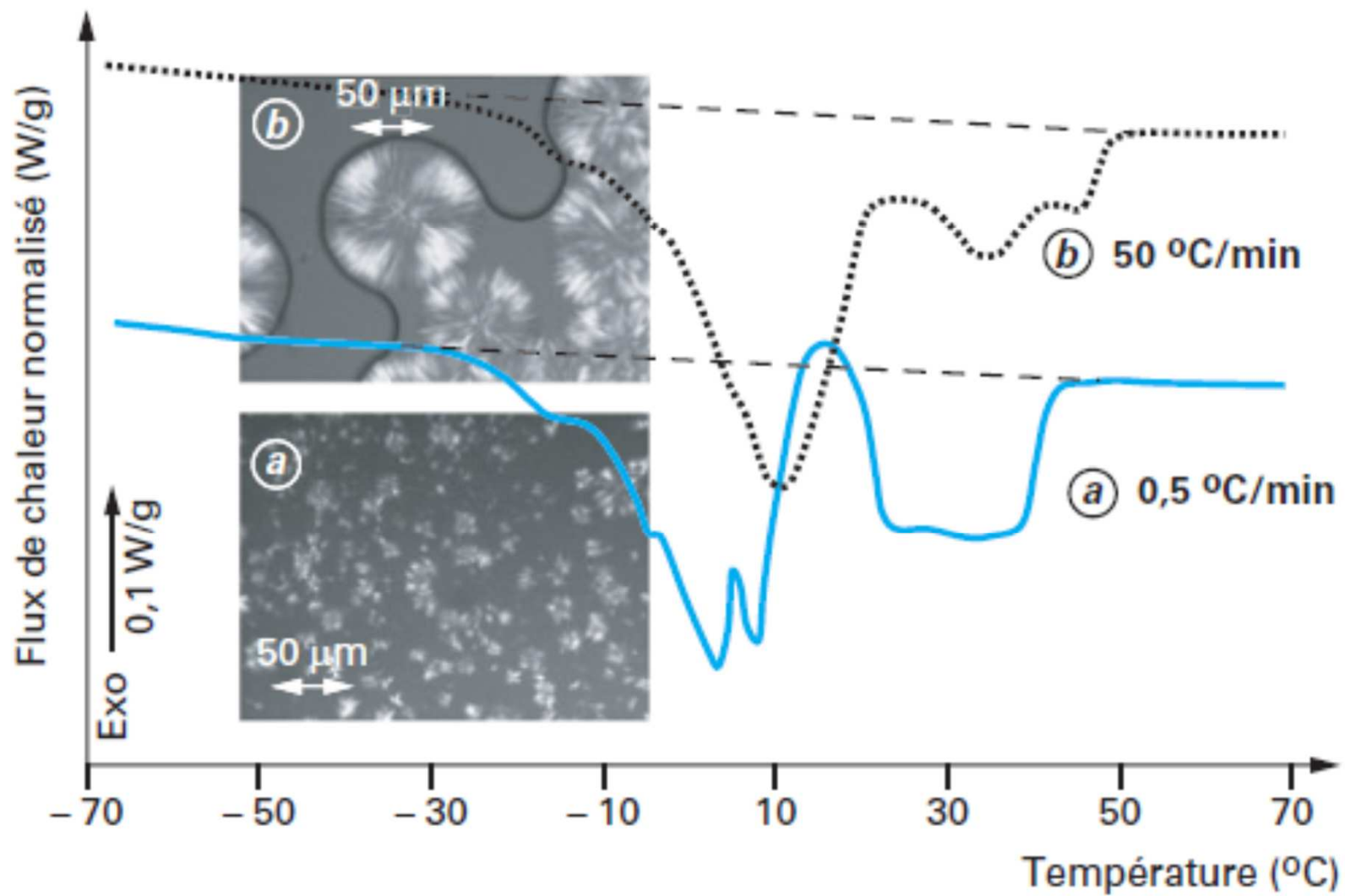
## 2. DSC et microscopie

Les solutions actuellement adoptées consistent à placer un montage relativement peu épais contenant une tête DSC à flux de chaleur sur la platine d'un microscope (figure 18). Ce type de couplage permet par exemple de mettre en parallèle évènement thermique et modification optique (cristallisation, fusion, transition de phase...). Dans certains cas, le dispositif peut être mis sous vide et permettre d'étudier l'aspect cinétique et thermique de la lyophilisation.



**Figure 19.** Platine DSC pour microscope (source Linkam)





**Figure 19.** Décalage observé lors de la fusion de la fraction stéarique d'une huile de palme (source laboratoire PBS-LECAP, thèse A. Vuillequez)

### 3.DSC et spectroscopie Raman

Il a été proposé sur le marché un couplage DSC/spectroscopie Raman en utilisant un DSC à compensation de puissance et un spectromètre Raman dispersif. Le faisceau est amené sur l'échantillon par un passage dans le couvercle du four du DSC, les capsules sont ouvertes. La position de la sonde est réglable dans les trois dimensions de l'espace.

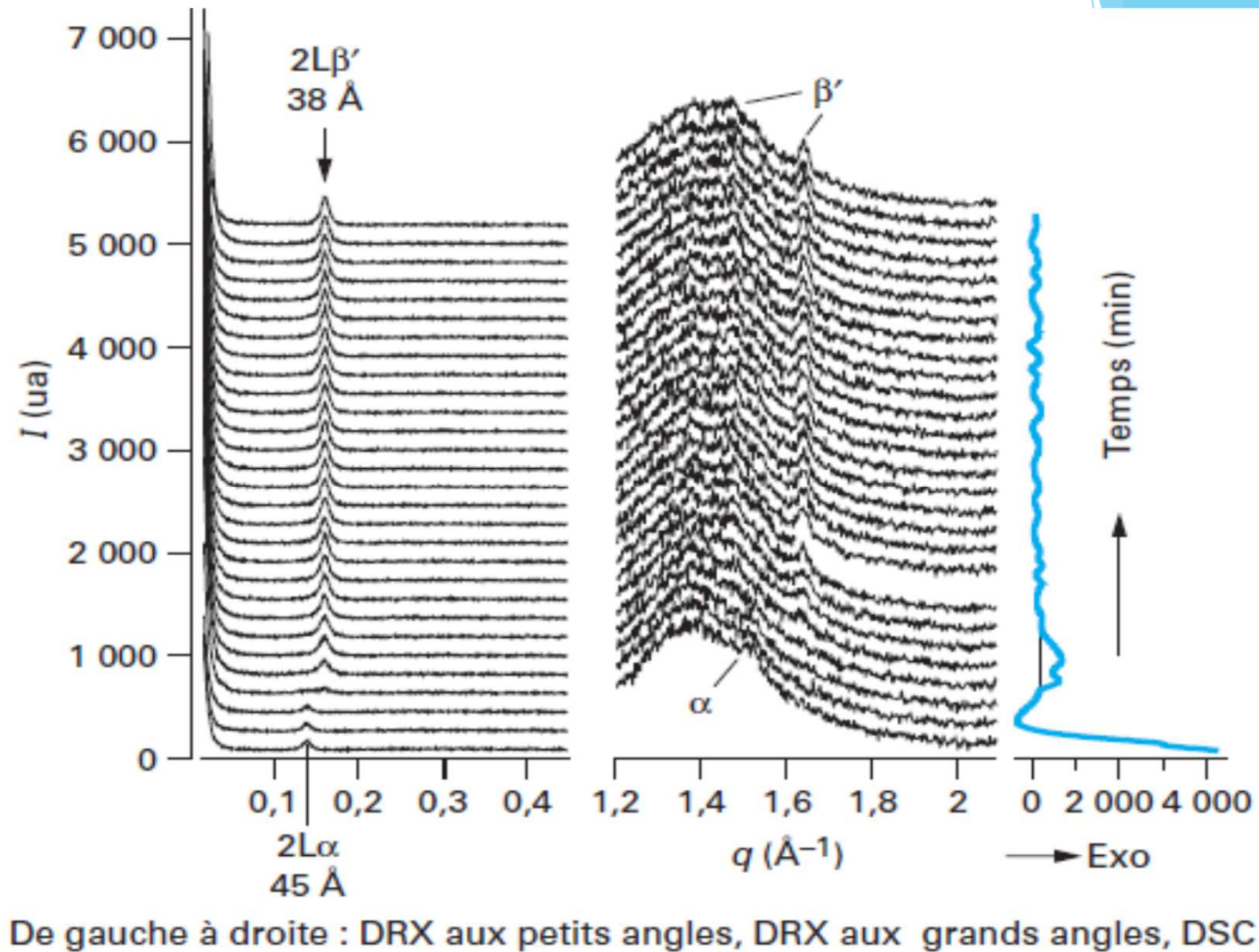
L'utilisation d'un double four (cas du DSC à compensation de puissance) permet de minimiser l'écart de température échantillon/référence dû au faisceau laser ( $< 0,02$  °C).

Le dispositif donne des informations quantitatives et qualitatives sur le matériau lors d'un balayage en température. L'analyse peut être pratiquée aussi bien sous balayage classique de température que sous le mode step-scan<sup>TM</sup>.

Des vitesses élevées de chauffage ou de refroidissement peuvent être utilisées (la durée d'un balayage Raman étant comprise entre 1 et 4 s).

L'analyse permet une meilleure compréhension des formes polymorphiques des matériaux (intérêt pour des matériaux à usage thérapeutique par exemple), la possibilité d'étudier des changements dans la morphologie de la cristallisation pour des polymères par exemple.

## 4. DSC et diffraction des rayons X



**Figure 20.** Enregistrements de spectres en DRX couplée à la DSC obtenus à partir de matière grasse anhydre de lait à 4 °C

# Conduite des expériences

## Lignes de base

Ligne de base instrumentale

Ligne de base expérimentale

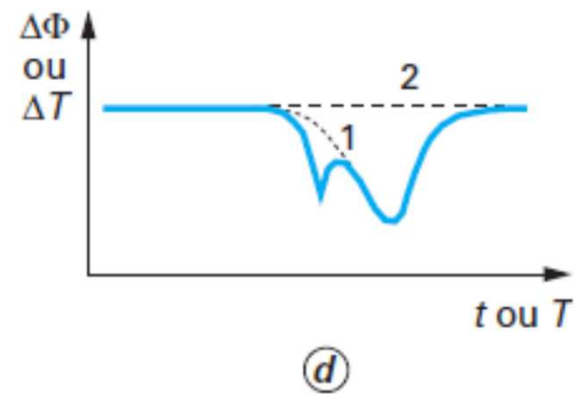
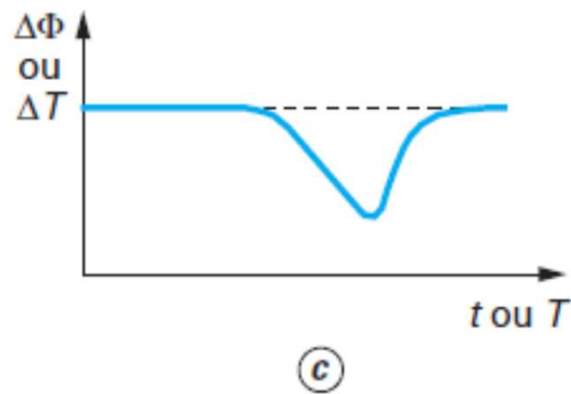
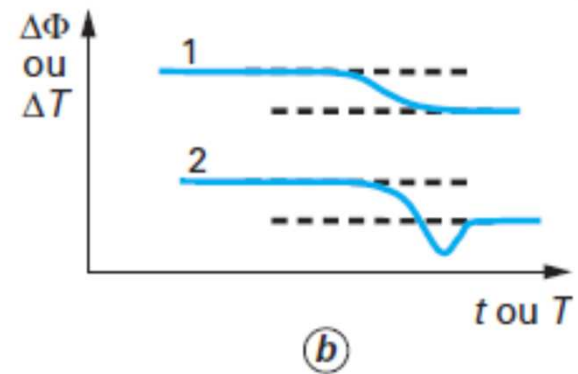
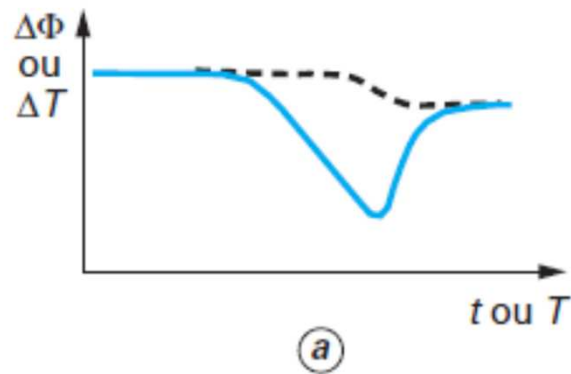


Figure 20. Différentes lignes de bases expérimentales



# Calibrages

## Calibrage en température et enthalpie : métaux

**Tableau 1 – Matériaux métalliques de calibrage pour températures jusqu'à 660 degrés**

Matériau	Mercure	Indium	Étain	Plomb	Zinc	Aluminium
Origine des échantillons	NIST	PTB	NIST	LGC	LGC	LGC
Phénomène physique	Fusion	Fusion	Fusion	Fusion	Fusion	Fusion
$T_{fus}$ (K)	234,3156	429,75	505,10	600,62	692,68	933,48
$T_{fus}$ (°C)	- 38,8344	156,60	231,95	327,47	419,53	660,33
$\Delta_{fus}H$ (J/g)	11,469	28,62	60,22	23,08	108,06	399,87

**Tableau 2 – Matériaux métalliques de calibrage pour températures élevées**

Matériau	Argent	Or	Cuivre	Nickel	Cobalt	Palladium
Phénomène physique	Fusion	Fusion	Fusion	Fusion	Fusion	Fusion
$T_{fus}$ (°C)	961,93	1064,43	1084,87	1455,15	1494,85	1555,35
$\Delta_{fus}H$ (J/g)	104,73	63,73	208,72	297,83	274,89	157,26

## Calibrage en température et enthalpie : produits organiques

**Tableau 3 – Matériaux organiques de calibrage (1)**

Matériau	n-Pentane	n-Heptane	n-Octane	n-Décane	n-Dodécane	Cyclohexane	n-Octadécane	Biphényle	Naphtalène	Acide benzoïque	Carbazole
$T_{fus}$ (°C)	- 129,7	- 90,6	- 56,8	- 29,7	- 9,6	6,6	28,2	68,93	78,2	122,4	243,0
$\Delta_{fus}H$ (J/g)	116,69	141,34	180,79	202,25	214,76	31,25	241,21	18,60	149,2	141,8	175,94

(1) Les valeurs indiquées, arrondies, sont extraites de [7].

# Facteurs d'influence et causes d'erreurs

## 1. Masse

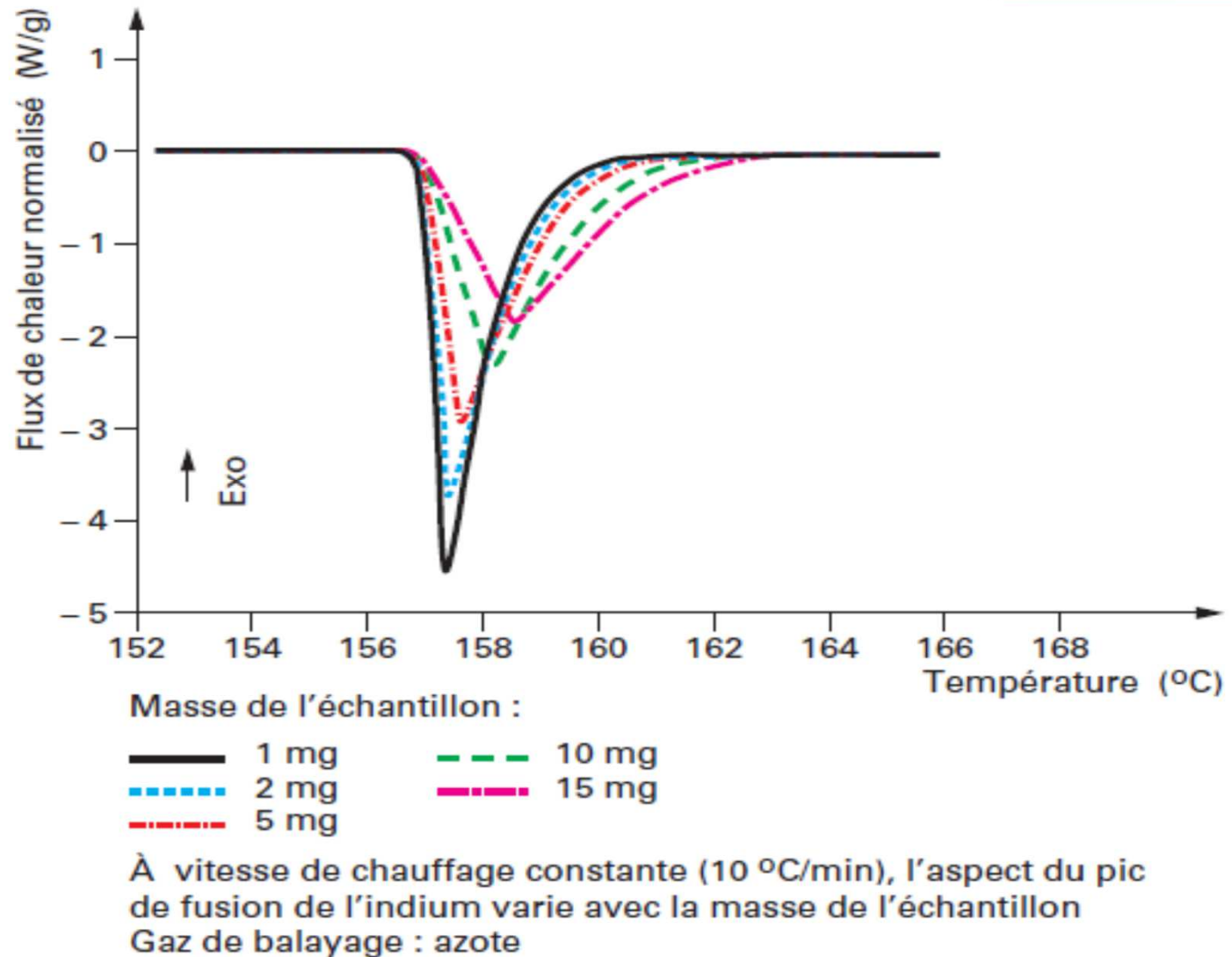
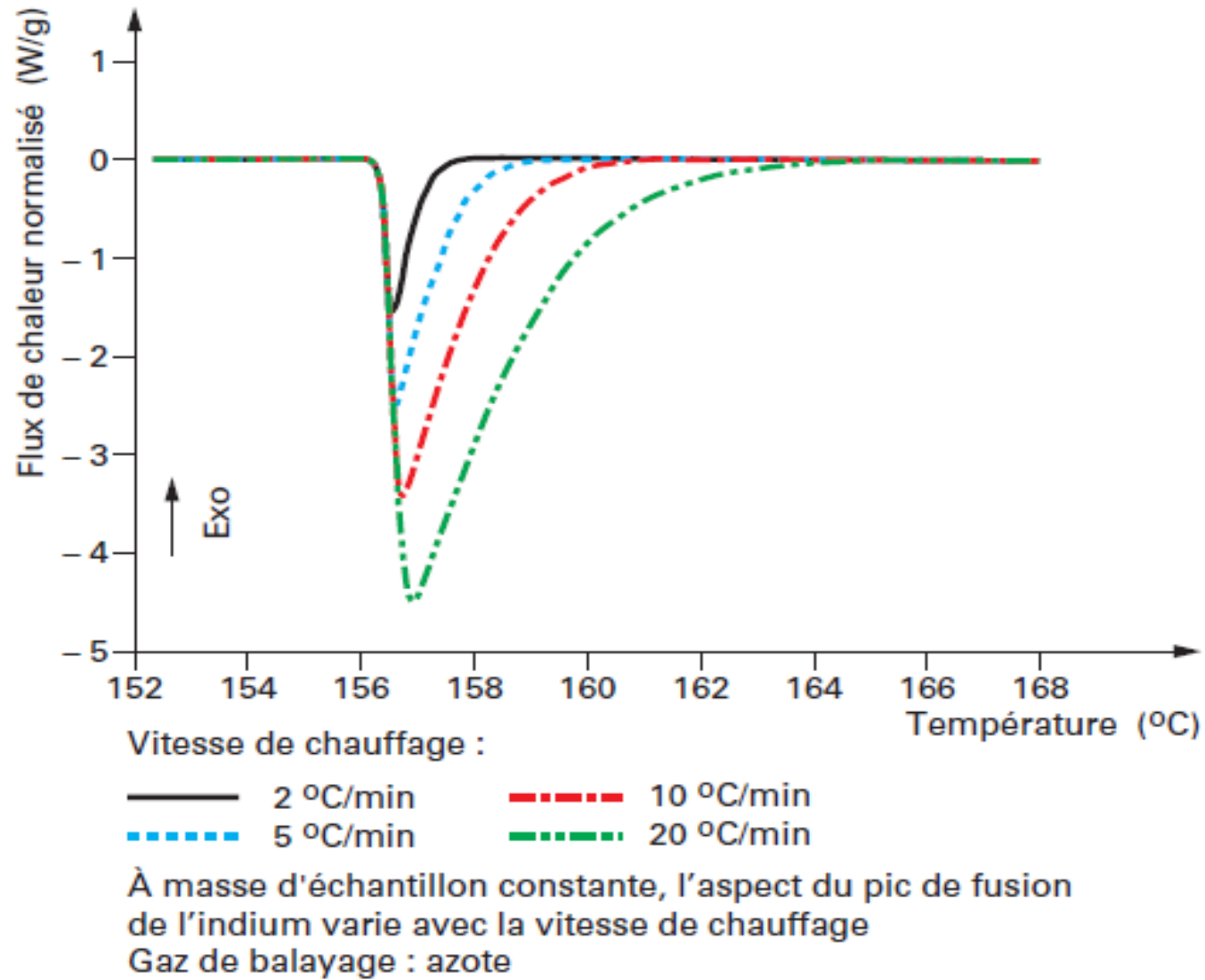


Figure 21. Influence de la masse de l'échantillon sur le pic de fusion de l'indium

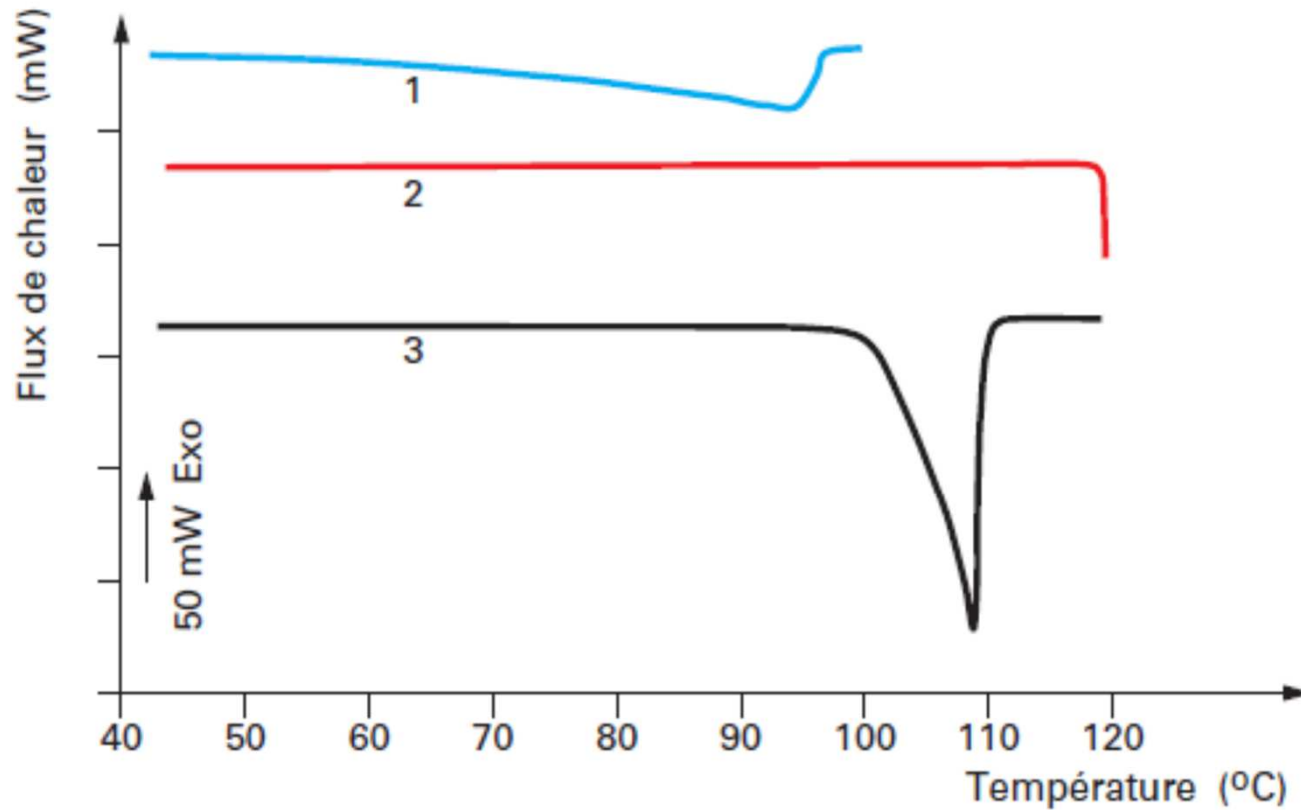
## 2. Vitesse de chauffage



**Figure 22.** Influence de la vitesse de chauffe de l'échantillon sur le pic de fusion de l'indium

### 3. Gaz de balayage

### 4. Creusets ou capsules



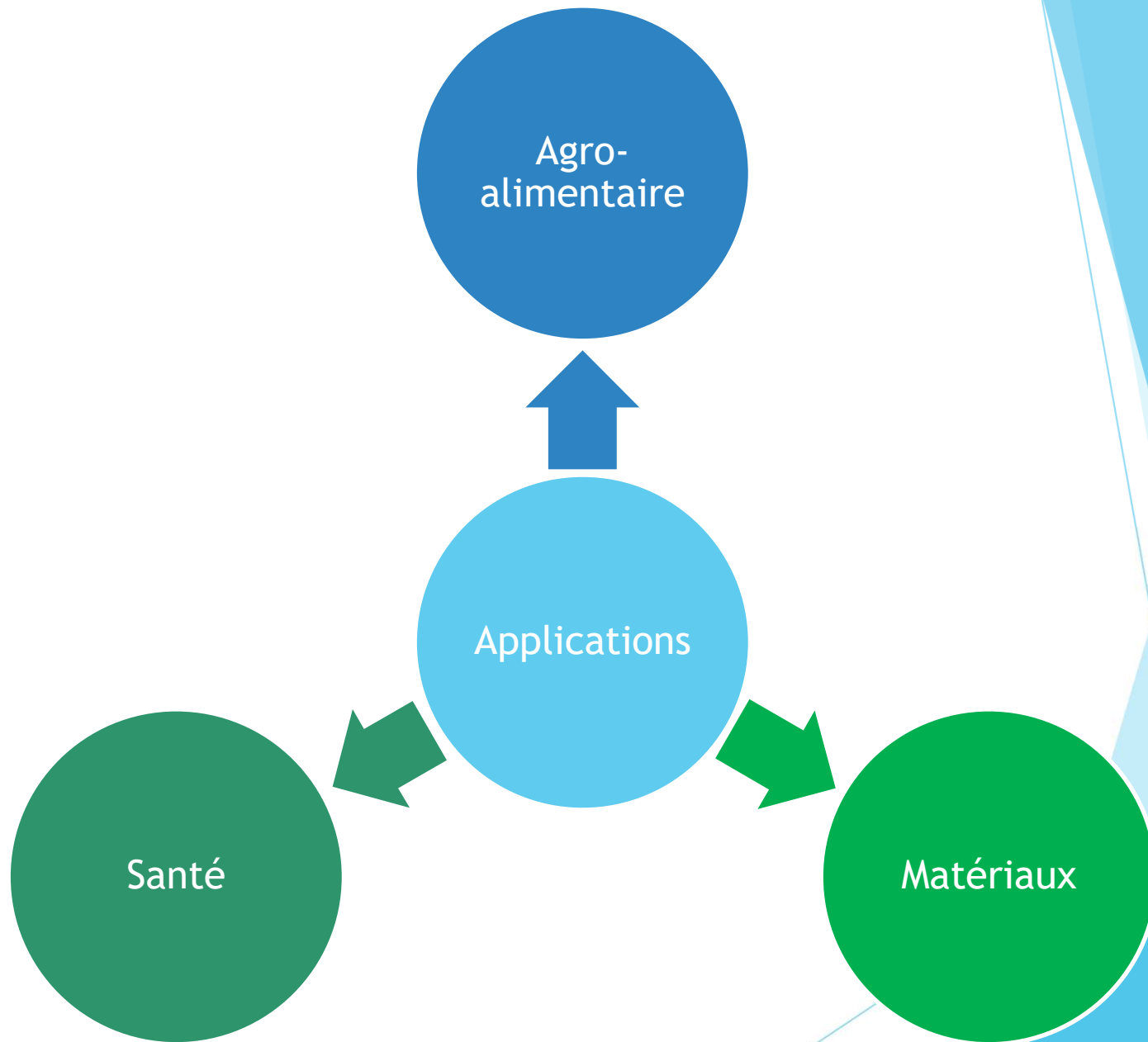
Nota : la masse de l'échantillon changeant pendant l'analyse (courbe 1), le signal calorimétrique n'est pas normalisé à l'unité de masse.

Figure 23. Influence de la fermeture du creuset sur l'ébullition de l'eau (d'après Mettler)

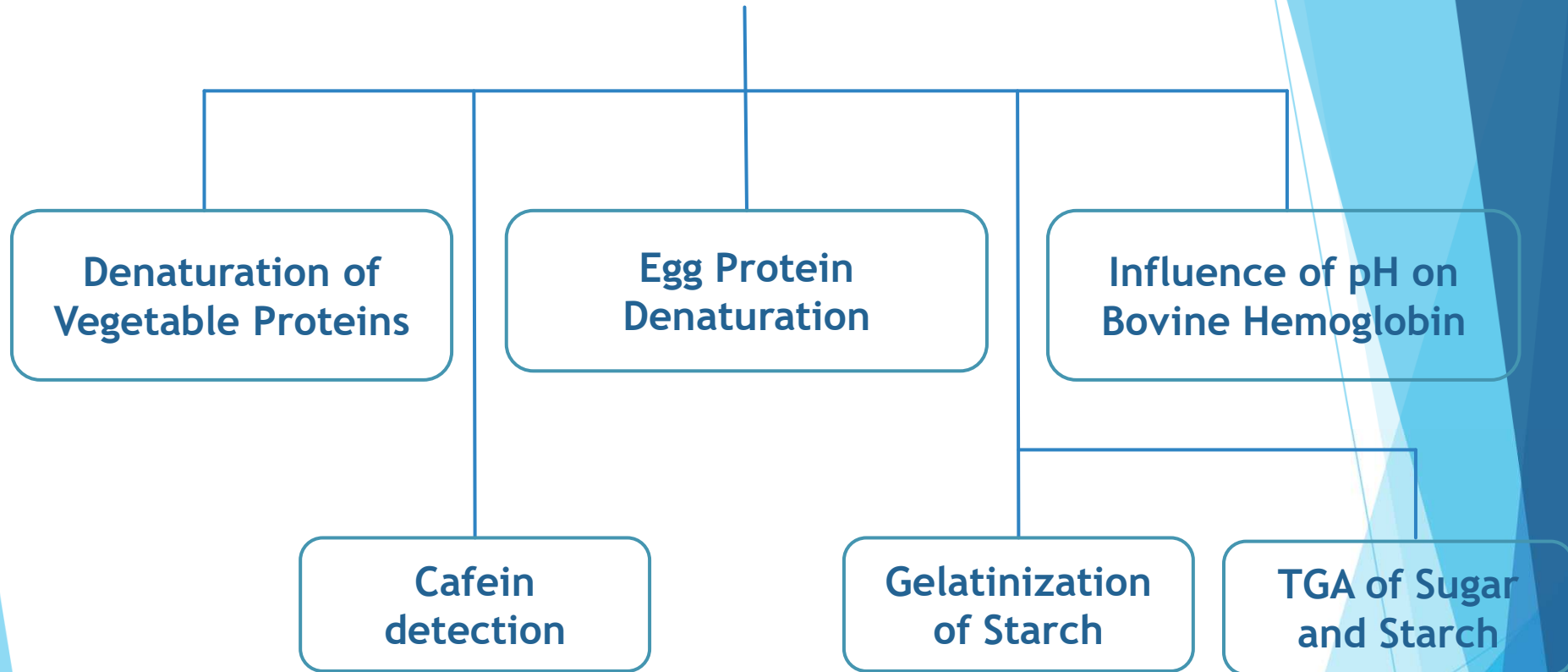


# Application de l'analyse Thermique

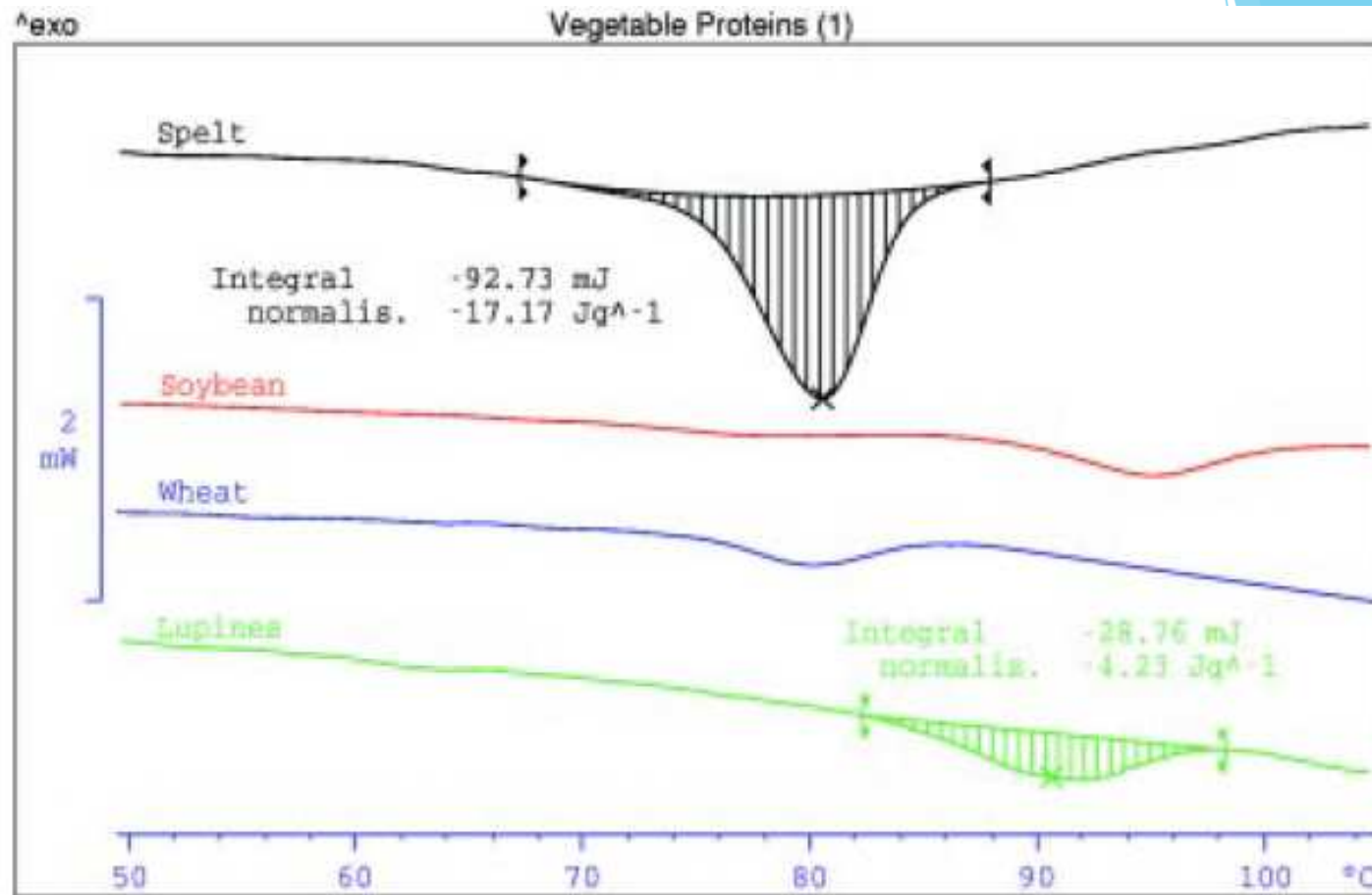
The background features a teal-to-blue gradient with faint technical diagrams. On the right side, there is a large circular scale with numerical markings from 0 to 200. Below it, there are several concentric circles and arrows, suggesting a technical or scientific context. The overall aesthetic is clean and professional.



# Application Agro-alimentaire

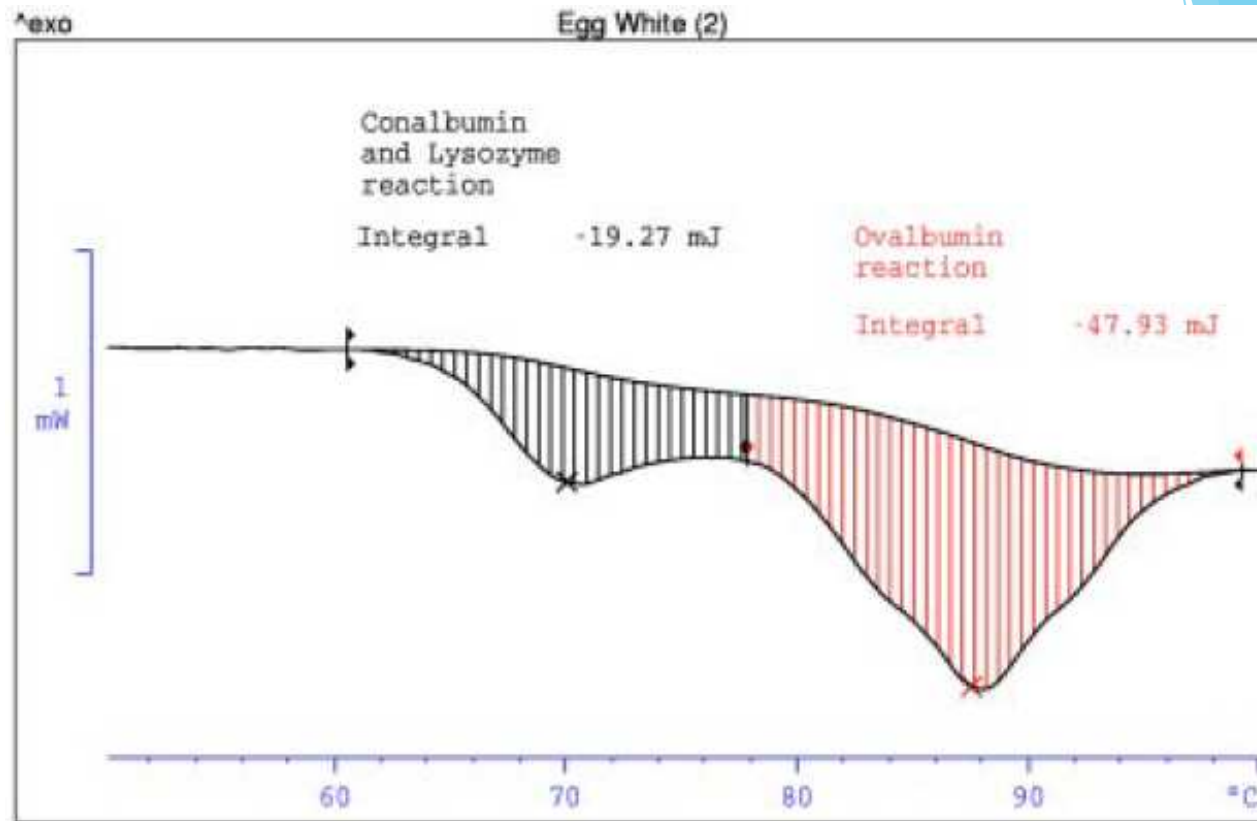


## Denaturation of Vegetable Proteins

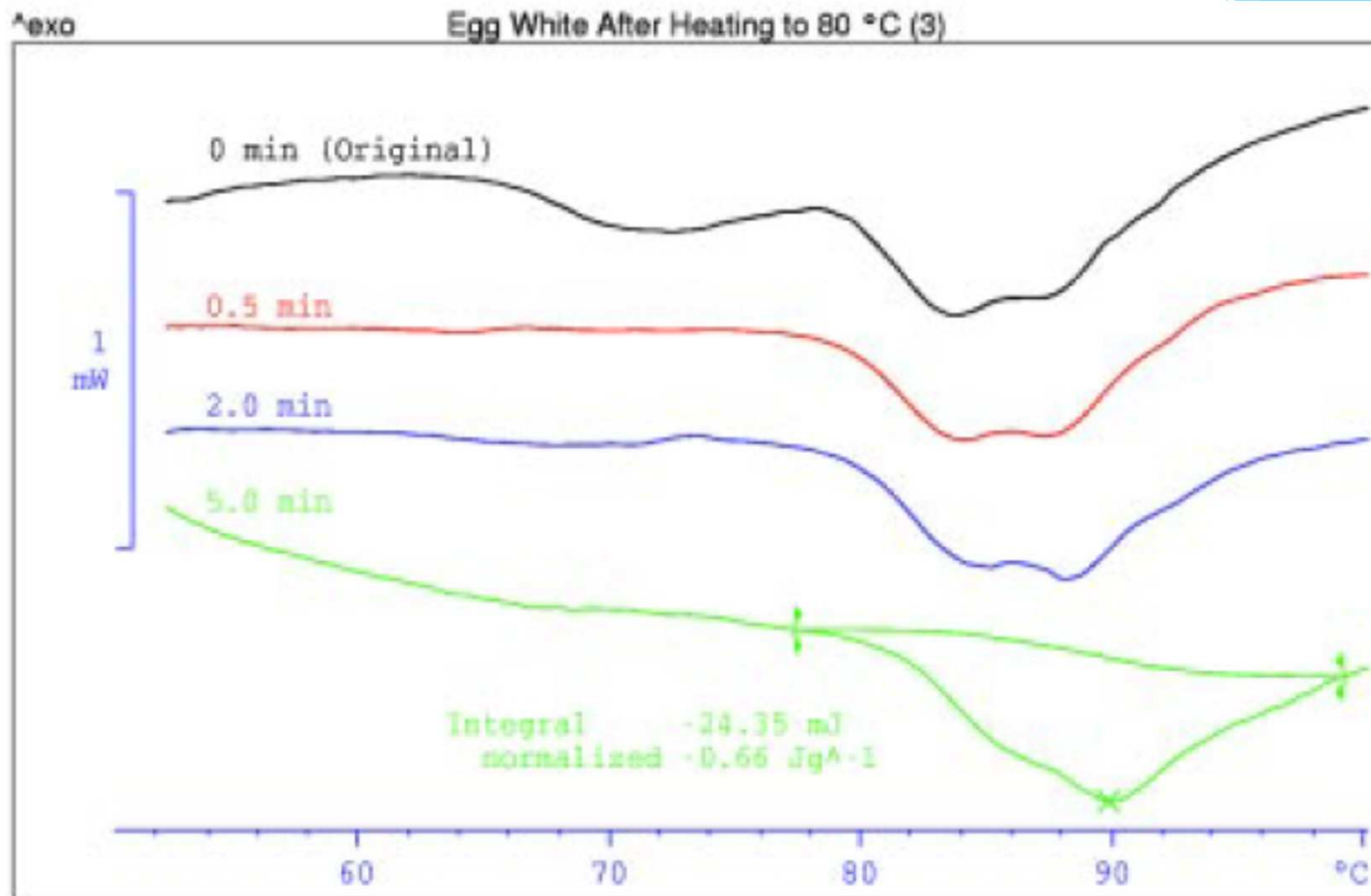


**Conclusion** The measurements discussed show that, in principle, any product which contains protein can be investigated by DSC. This applies all the more to animal proteins (see also egg, blood and muscle protein) owing to the generally higher original protein concentration in animal products (muscle), the greater measurement sensitivity and their occurrence in a aqueous environment.

## Egg Protein Denaturation

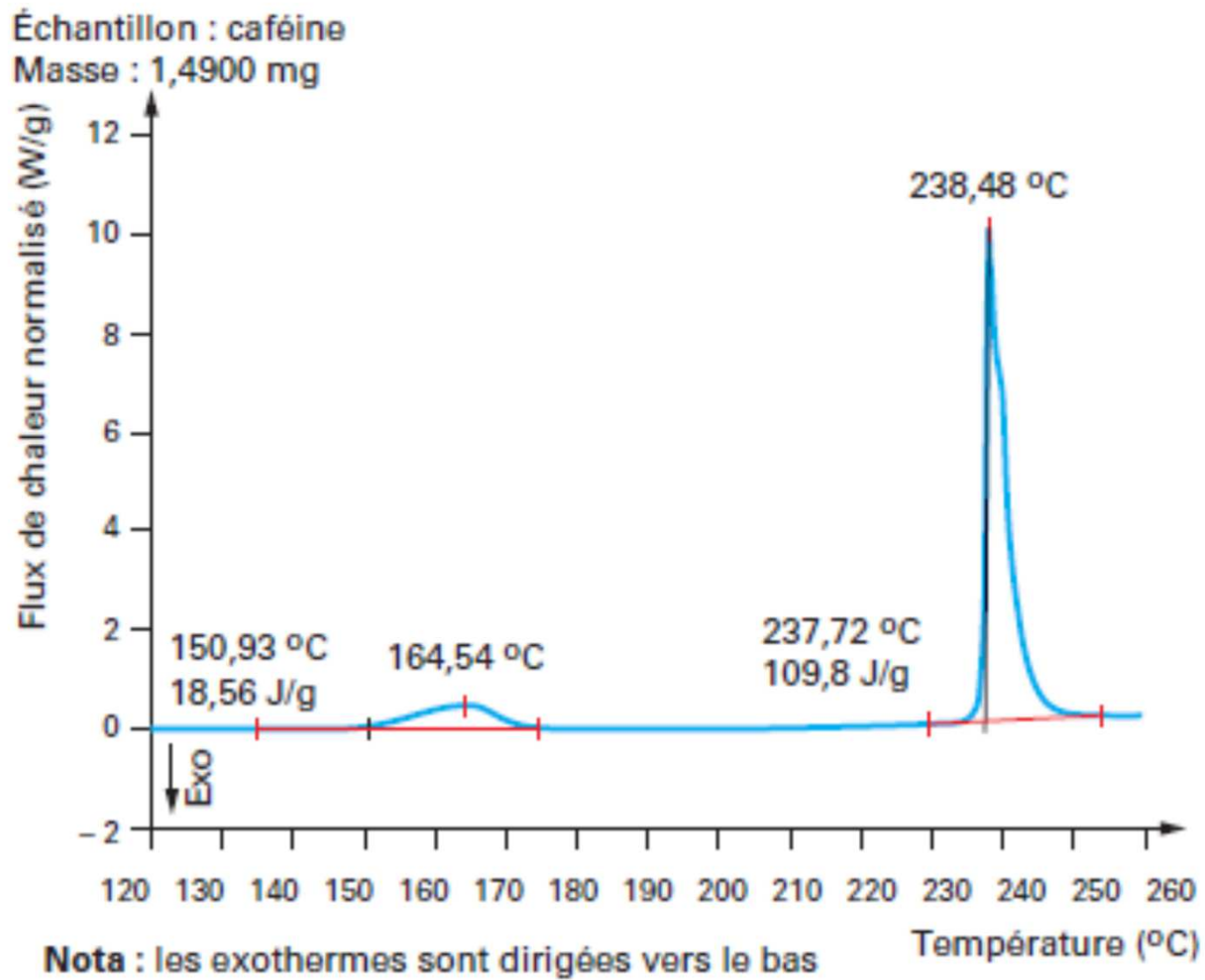


**Interpretation** Heating up the egg white of a fresh hen's egg shows two main endothermic peaks at 70 °C and at 87 °C (double peak). The first peak relates to the denaturation of the conalbumin fraction (13.8% of the total protein, heat of denaturation 19.8 J/g [1]), the second peak represents the denaturation of the ovalbumin fraction (65% of the total protein, heat of denaturation 28.9 J/g[1]). Since the lysozyme fraction (3.4% of the total protein [1]) denatures between the two main peaks, the the first peak is not completely separated from the second peak.



**Conclusion.** The stability of the proteins and the effect of the process conditions are readily shown by DSC.

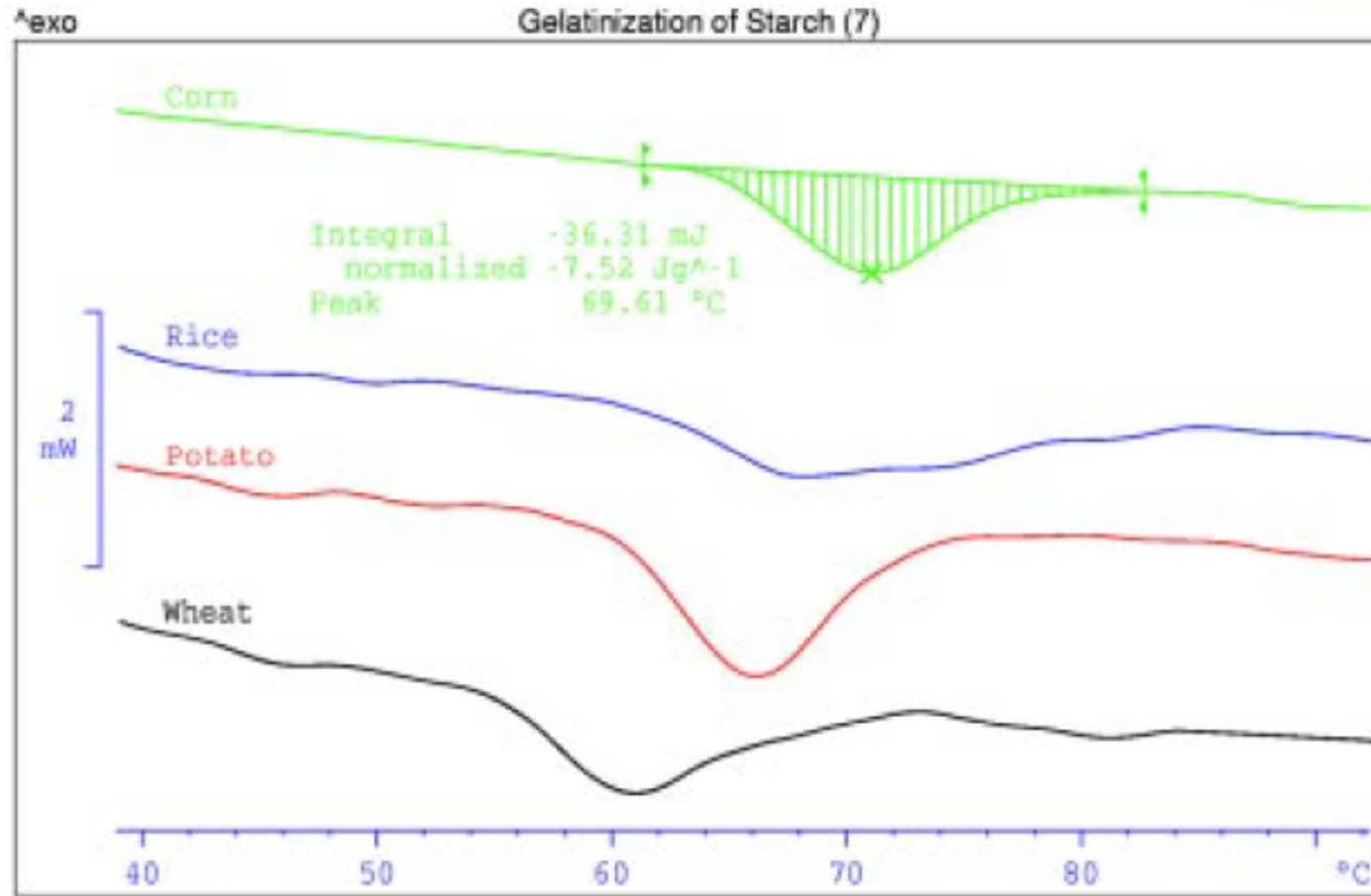
## Cafein detection



**Transition de phase et fusion de la caféine sous une pression de 1 bar** (source : laboratoire Matériaux et Santé, université Paris 11)

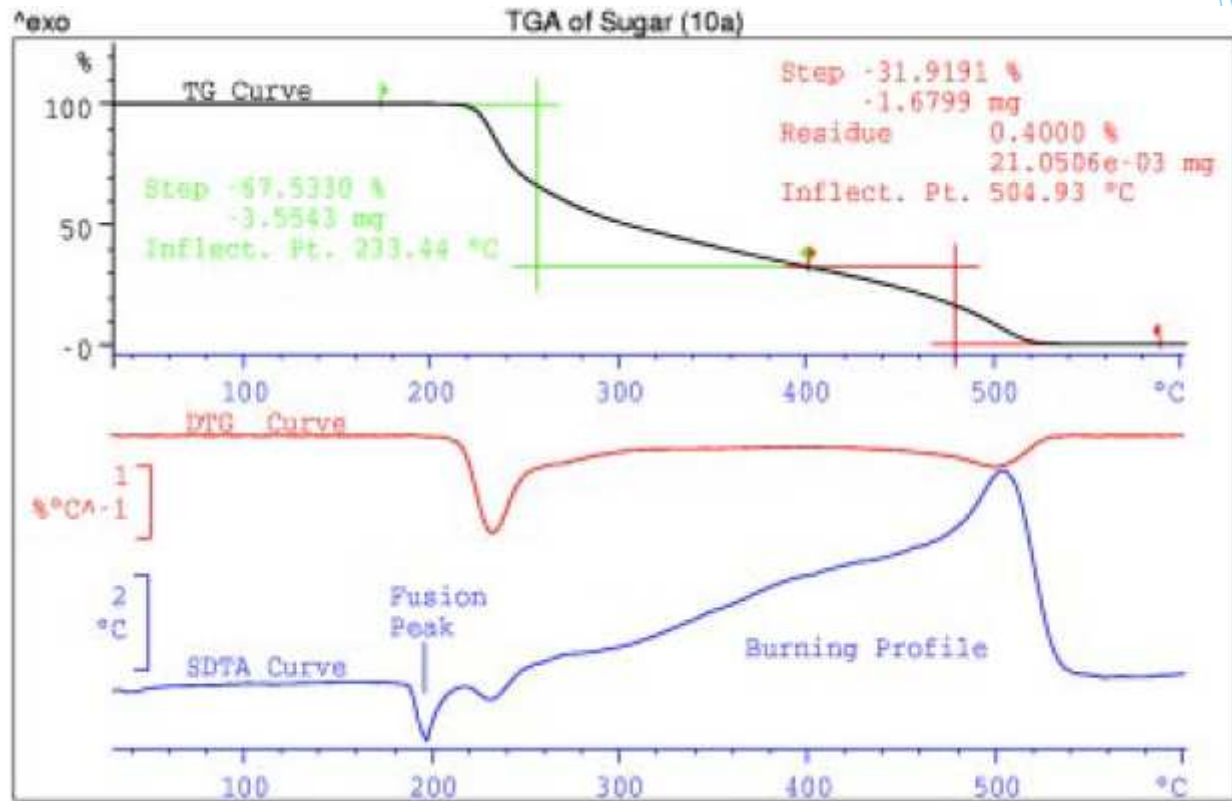


## Gelatinization of Starch

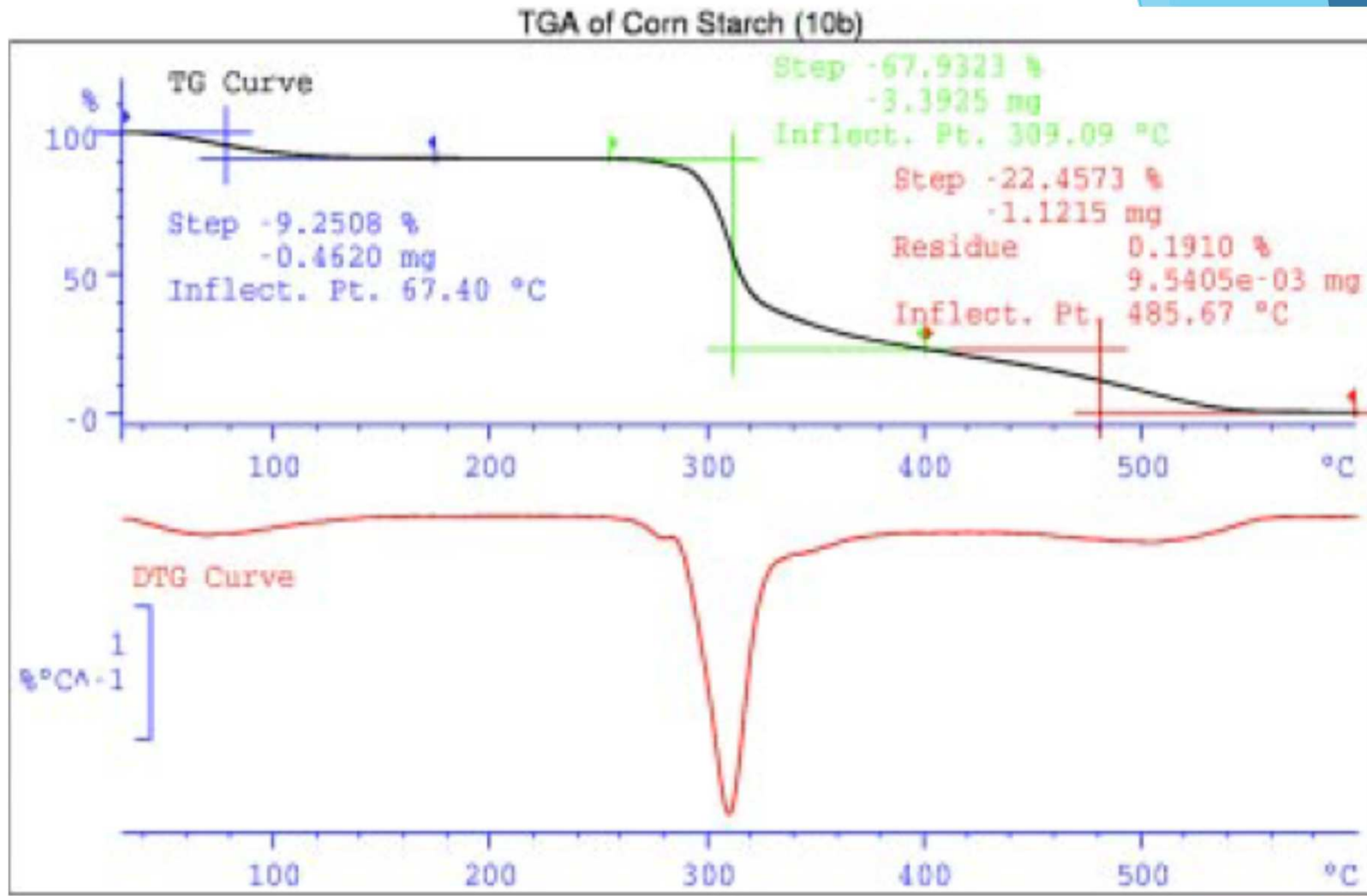


**Conclusion** The DSC curves show the gelatinization temperatures. They are key parameters for processing and serve to identify the different starches.

## TGA of Sugar and Starch

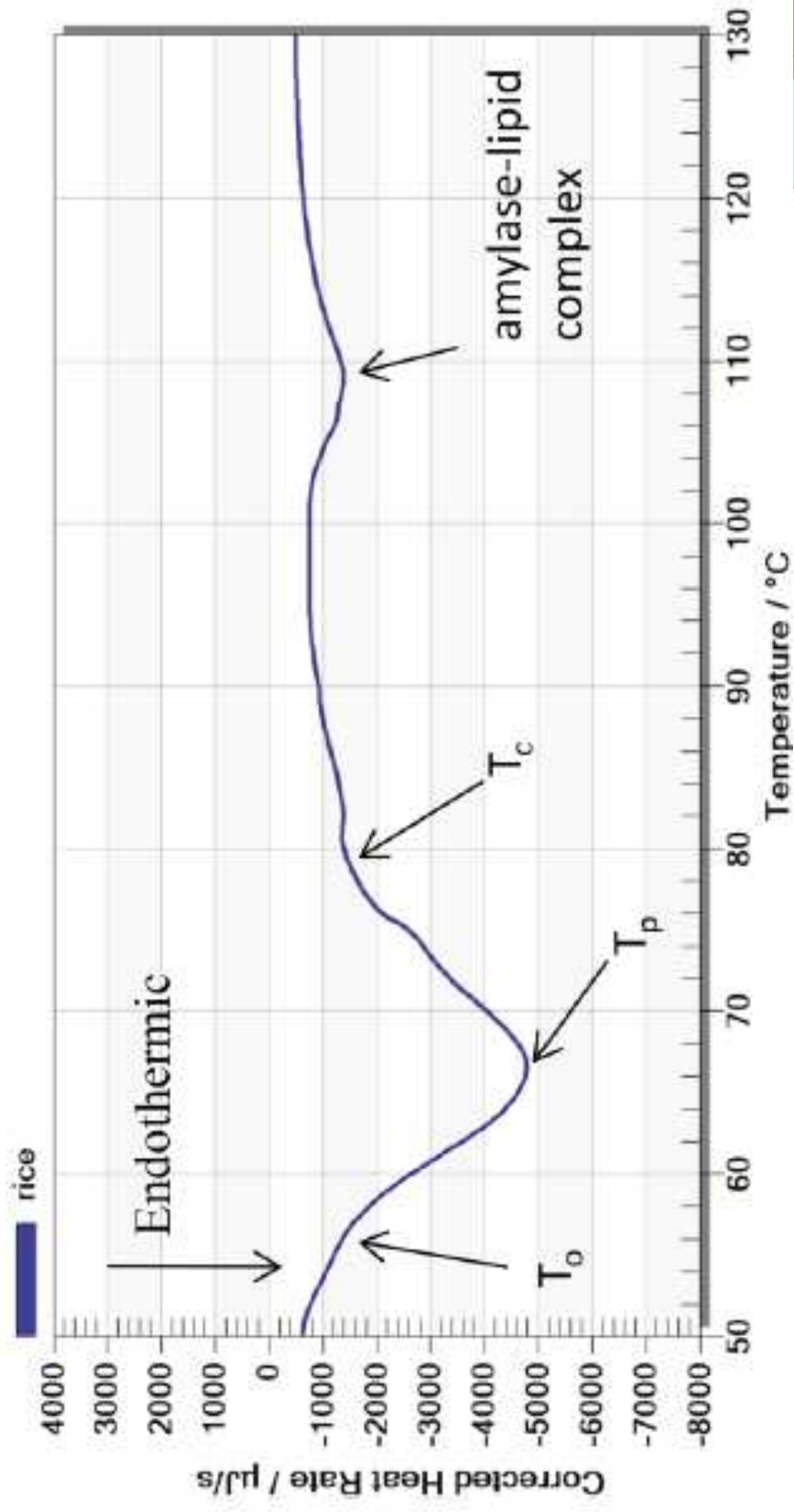


**Conclusion** The flat part of the TGA curve up to 200 °C proves that there is no moisture in the sugar (< 0.1%). The first process that occurs is melting at 190 °C, which is only visible in the SDTA curve. In the liquid phase the carbohydrate loses water and caramelizes. Stoichiometrically, from the formula  $C_n(H_2O)_n$  one expects the formation of 60% water and 40% carbon black. But, there is no distinct dehydration step because of concurrent other reactions.

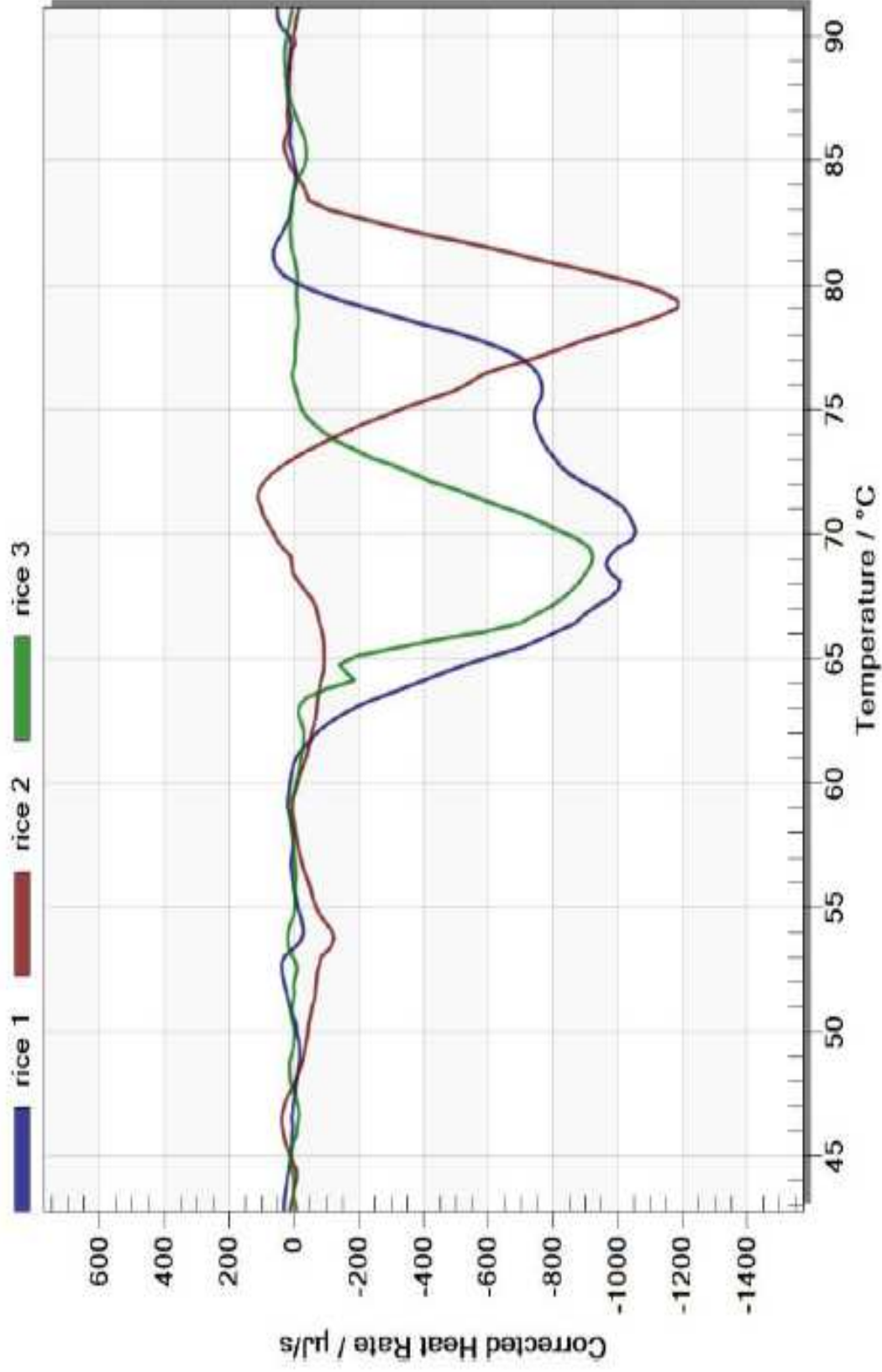


Starch contains several percent moisture depending on the relative humidity of the surrounding air. The moisture is eliminated up to 200 °C. Stoichiometrically from the formula  $C_n(H_2O)_n$  one expects 60% water and 40% carbon black. Again, there is no distinct dehydration step because of concurrent other reactions.

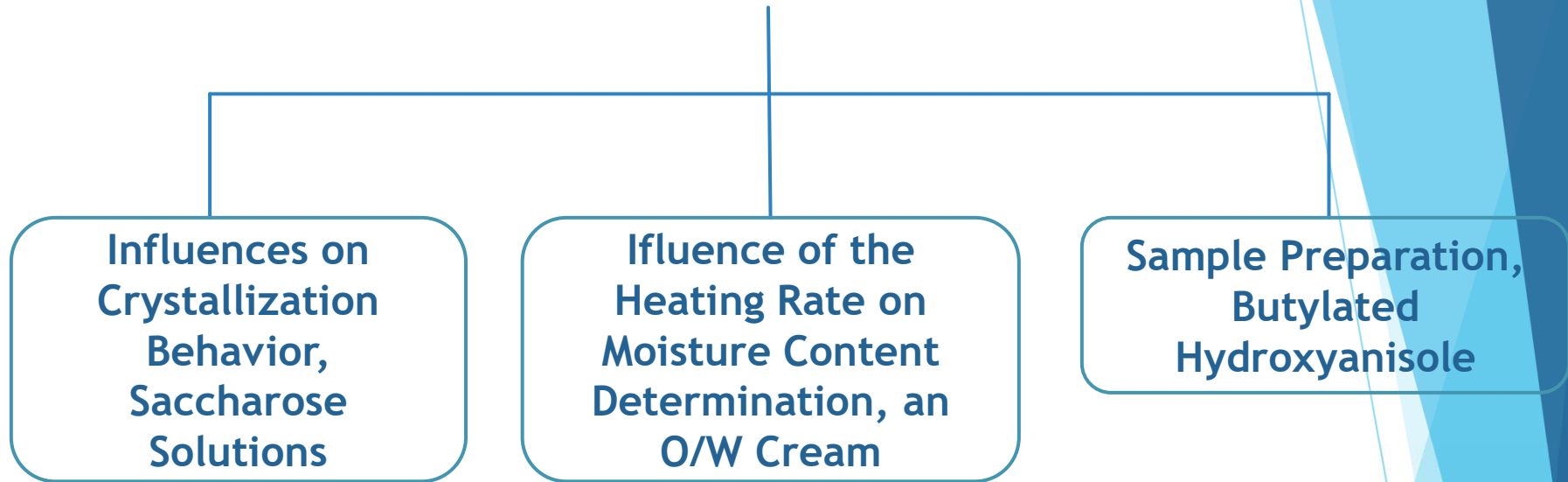
# Starch Gelatinization



# Starch Gelatinization

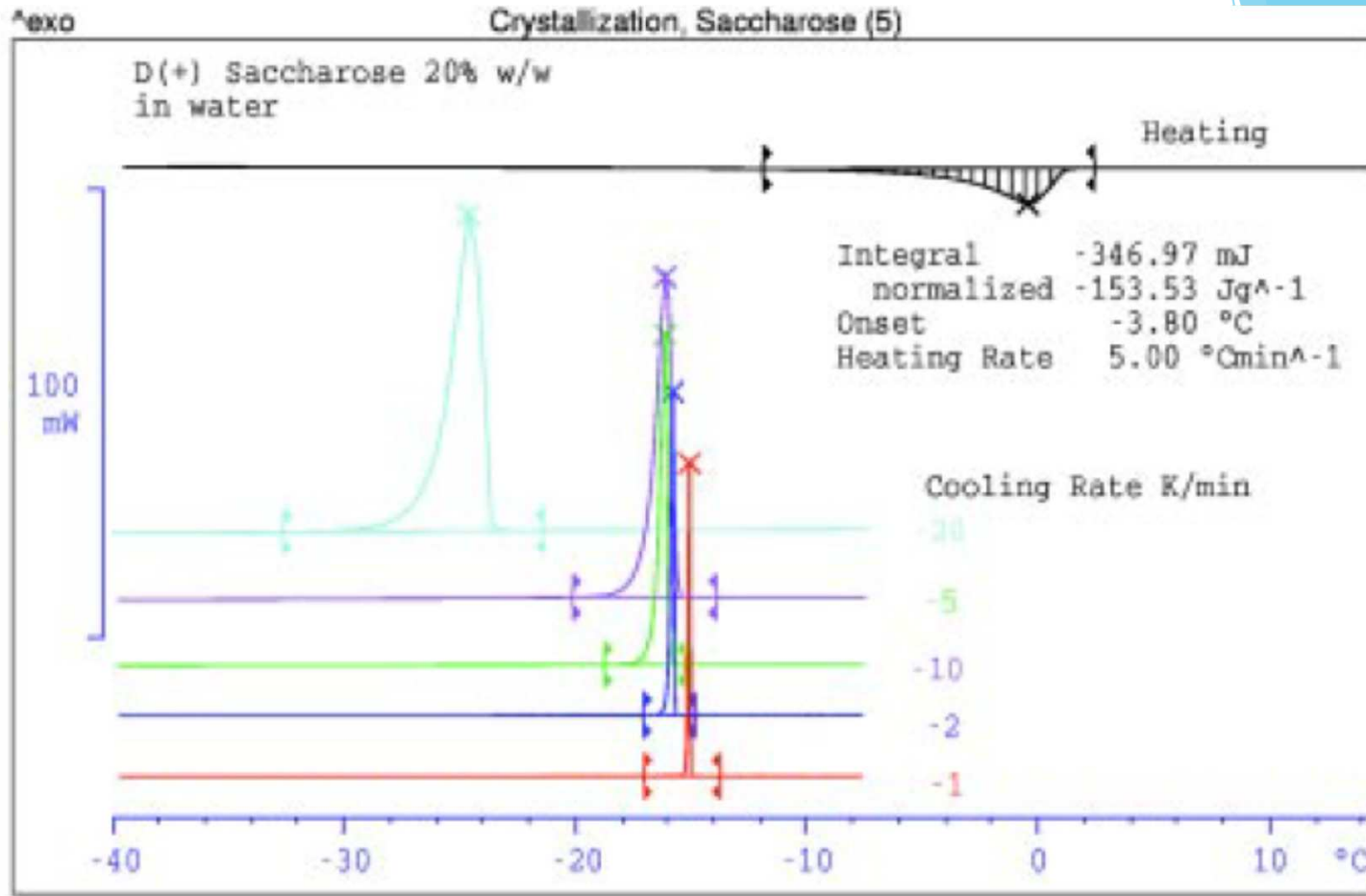


# Application santé





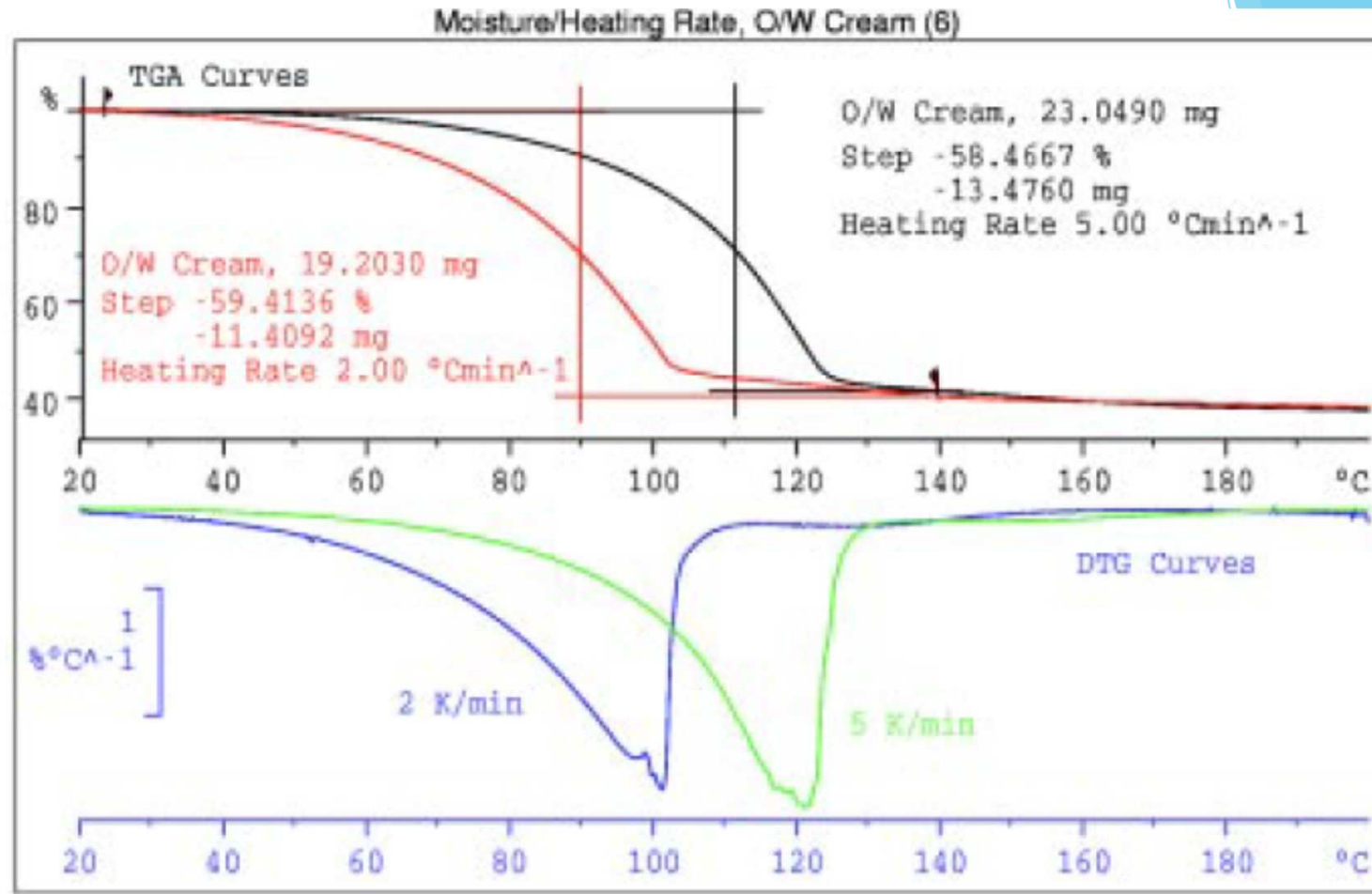
## Influences on Crystallization Behavior, Saccharose Solutions



The curves show that crystallization and melting processes can be measured with the DSC. At low cooling rates, the onset temperatures are almost constant, but are displaced to lower values (supercooling) at higher cooling rates. At very high cooling rates it is even possible that the solution does not crystallize but vitrifies i.e. is transformed to glassy state. The melting point depression and the 'purity' of the water can be calculated from the melting peak.

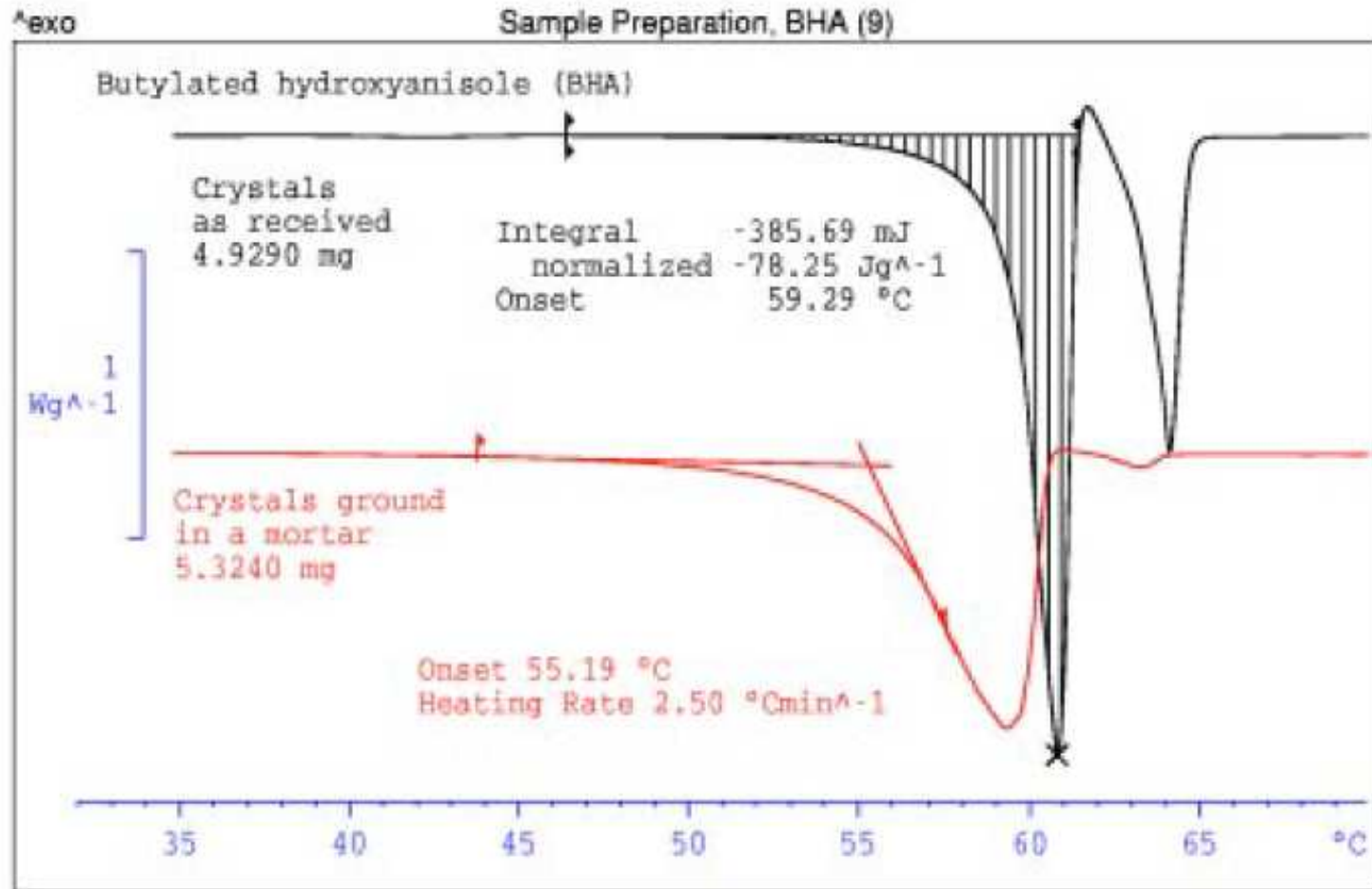


## Influence of the Heating Rate on Moisture Content Determination, an O/W Cream



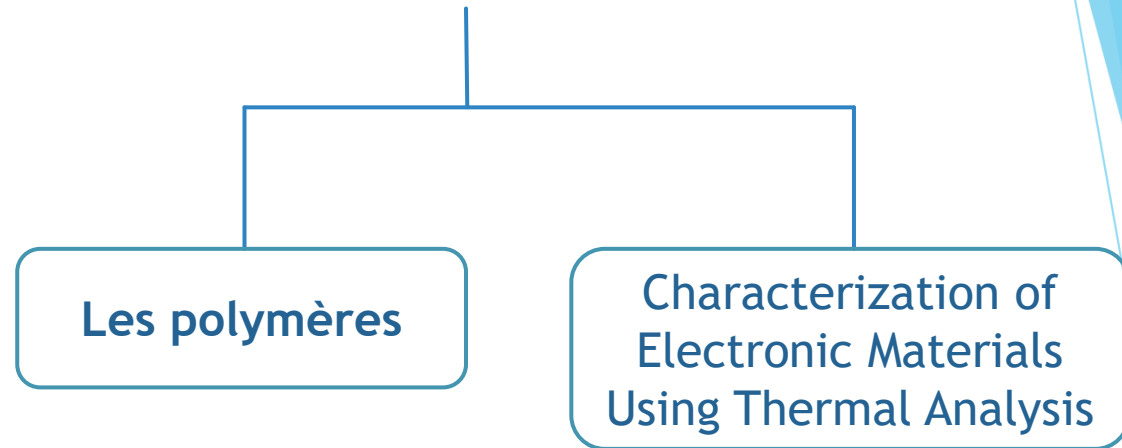
The TGA curves show the evaporation of the volatile components (mainly water) in the region between 40 °C and 140 °C. At higher heating rates the evaporation is displaced to higher temperatures. The first derivative of the TGA curve is helpful for the determination of the final step of the TGA signal.

## Sample Preparation, Butylated Hydroxyanisole

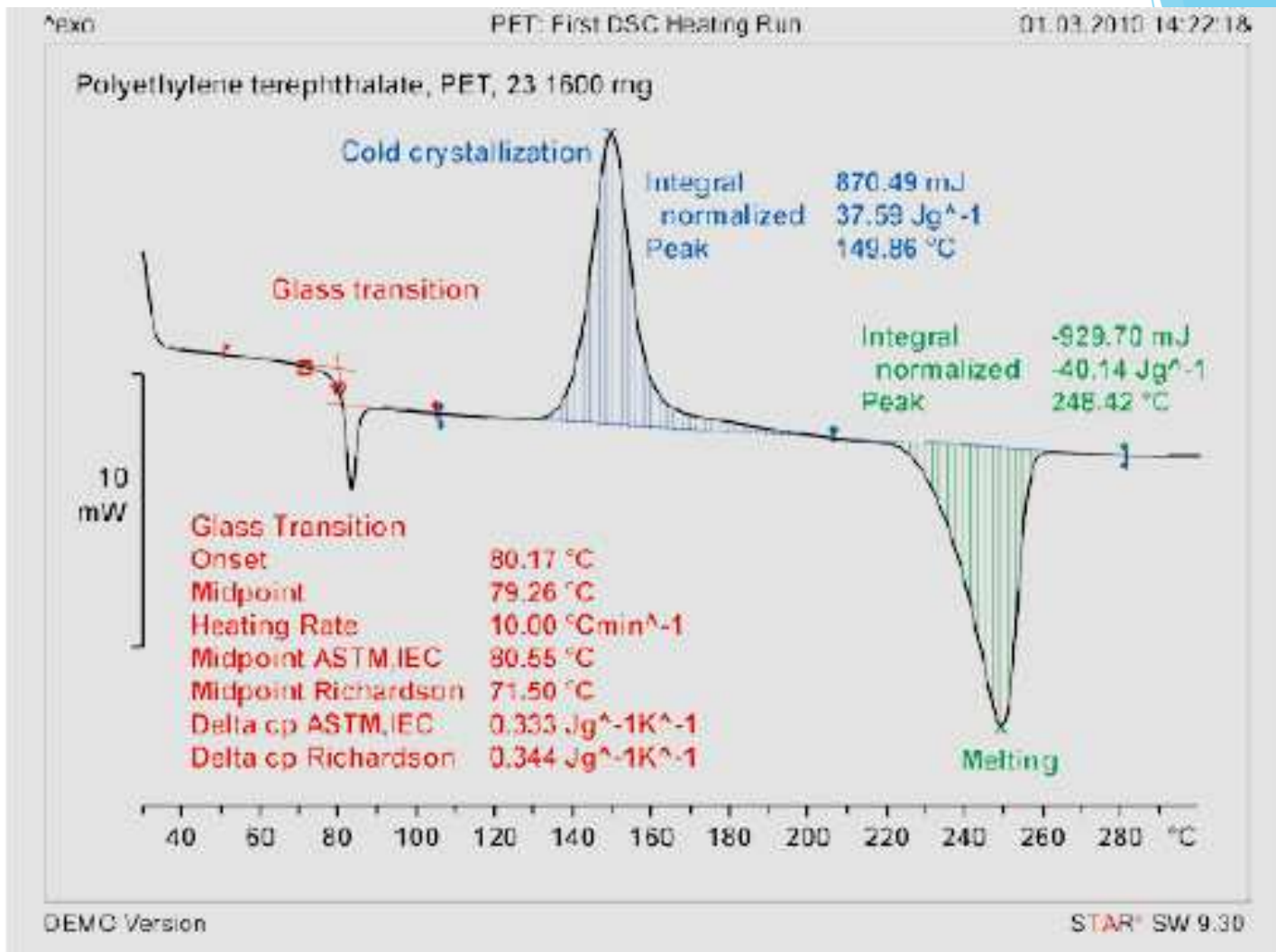


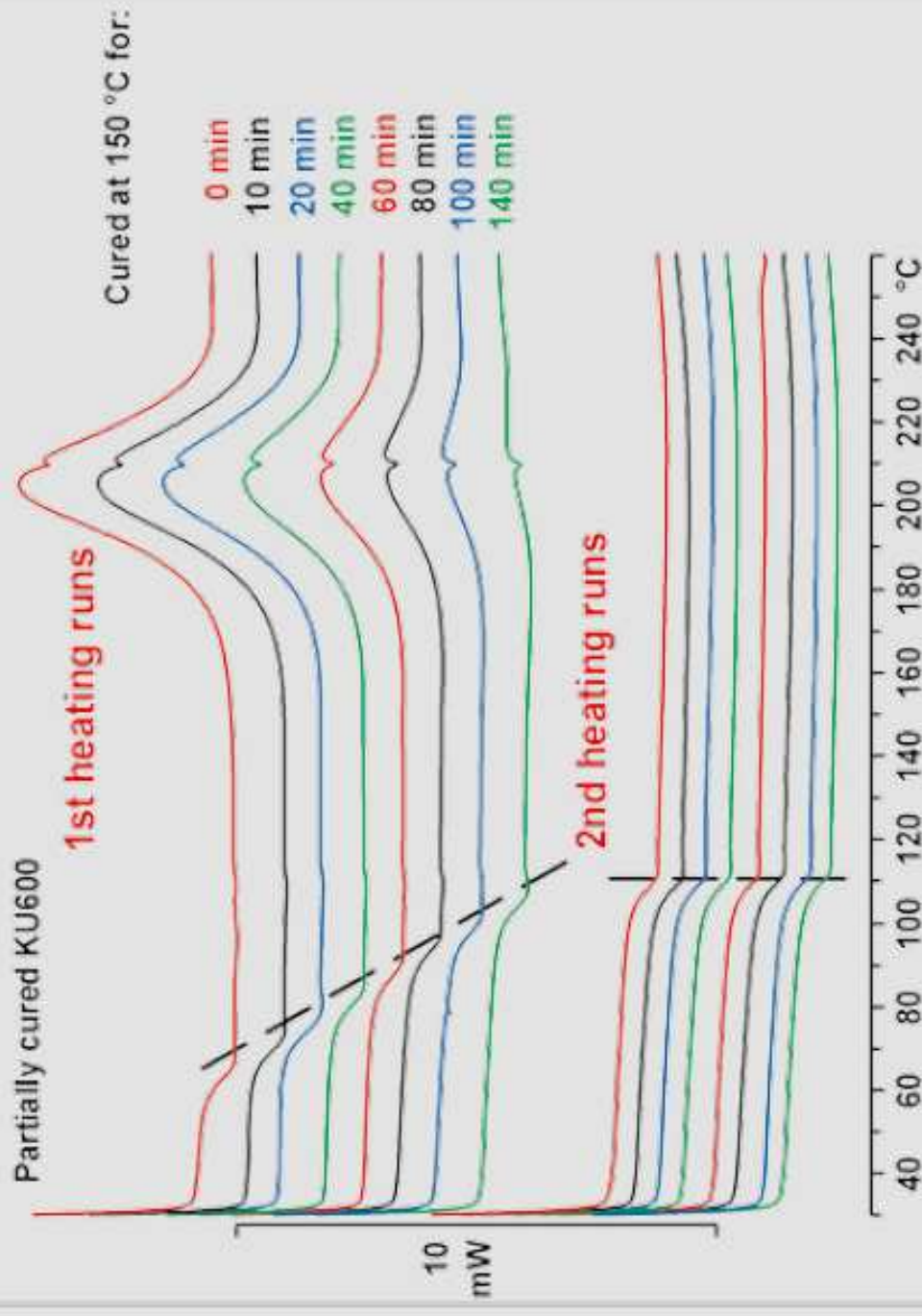
The two curves show the effects that sample preparation can have on the results. In both cases, two melting peaks can be observed that differ noticeably in temperature range and in the heats of fusion. The explanation lies in the polymorphic behavior of butylated hydroxyanisole. The two peaks correspond to the possible crystal modifications.

# Application matériaux



# Les polymères



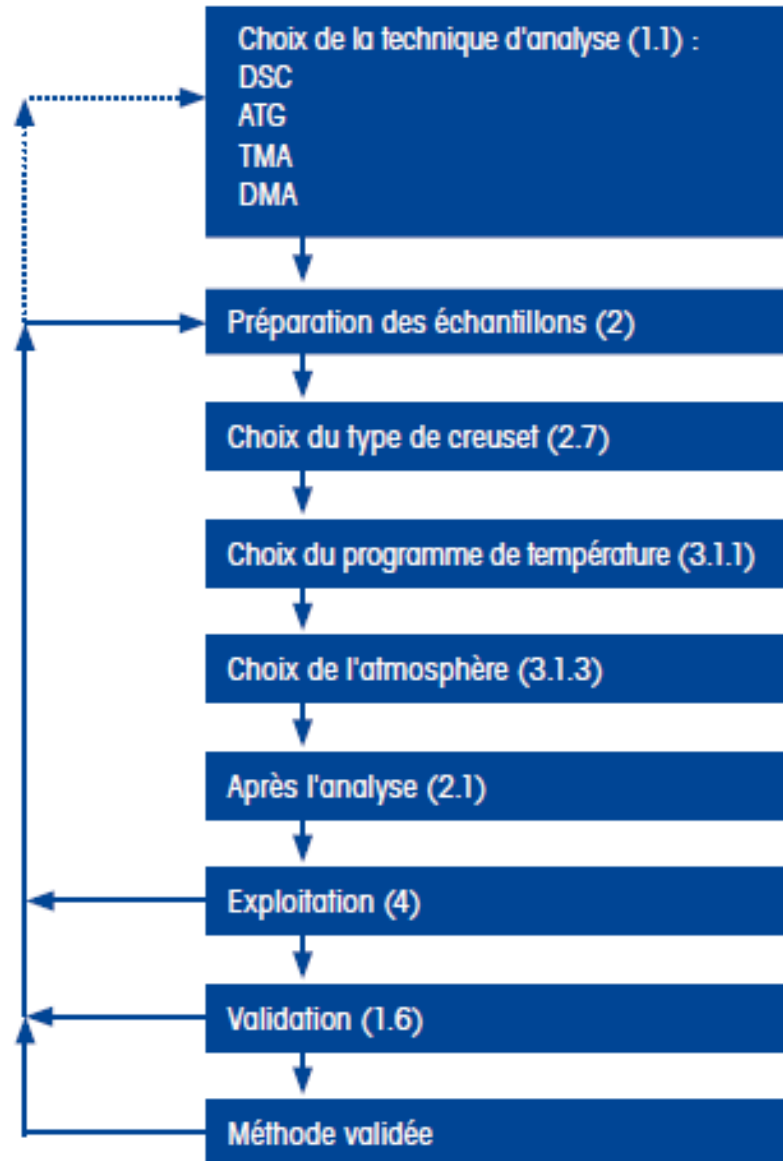




The background is a teal-to-blue gradient with a subtle pattern of small white dots. On the right side, there are faint technical diagrams, including a large circular scale with numerical markings from 0 to 200 and several concentric circles with arrows indicating rotation. In the bottom left corner, there are also faint circular diagrams with arrows.

Astuces !!!

# 1. Concevoir une expérience





## 2. Choix de la technique d'analyse thermique

	DSC	ATG	TMA	DMA
<b>Propriétés physiques</b>				
Chaleur spécifique	■	■	-	-
Coefficient de dilatation	-	-	■	■
Module de Young	-	-	■	■
<b>Transitions physiques</b>				
Fusion et cristallisation	■	-	■	■
Évaporation, sublimation, dessiccation	■	■	-	-
Transition vitreuse	■	-	■	■
Polymorphisme (transitions solide-solide)	■	-	■	-
Cristaux liquides	■	-	-	-
Analyse de pureté	■	■	-	-
<b>Propriétés chimiques</b>				
Décomposition, dégradation, pyrolyse, oxydation, stabilité	■	■	-	-
Composition, teneur (humidité, charges, cendre)	■	■	-	-
Cinétique, enthalpie de réaction	■	■	■	■
Réticulation, vulcanisation (paramètres de procédé)	■	-	■	■

### 3. Validation de méthode

#### **Validation de la méthode d'analyse**

La méthode est conçue dès le début par l'utilisateur et testée en fonction des variables utilisées (ex. opérateur, préparation des échantillons, instrument, environnement, exactitude, répétabilité).

Il peut s'avérer nécessaire de procéder à plusieurs itérations pour optimiser les paramètres de la méthode.

- La méthode doit correspondre précisément aux besoins de l'utilisateur.
- La validation de la méthode peut prendre beaucoup de temps.

# Critères généraux relatifs aux échantillons

## Avant l'analyse

- L'échantillon doit être représentatif du matériau initial [UC 29/1].
- L'échantillon ne doit subir aucune altération thermique ou mécanique.
- La composition de l'échantillon doit rester identique (humidité, impuretés, oxydation).
- L'échantillon ne doit pas réagir au cours de la préparation (polymérisation au cours du stockage, induite par la lumière par exemple).

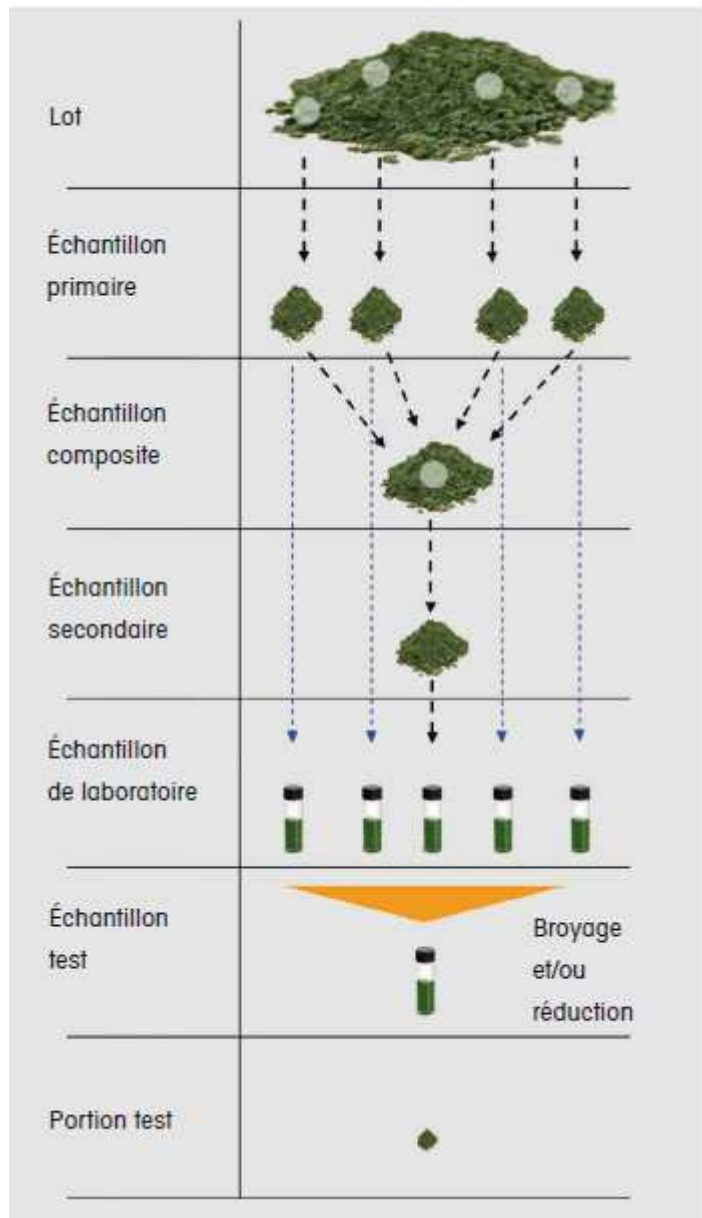
## Pendant l'analyse

- Utilisez une atmosphère adaptée :
  - Gaz inerte : azote, hélium, argon, etc.
  - Gaz réactif : air, oxygène, etc.
  - Veillez à garantir une bonne interaction entre le gaz et l'échantillon.
  - Aucun échange gazeux avec l'échantillon.
  - Interaction limitée : atmosphère autogénérée.
- Des gradients de température peuvent être observés dans l'échantillon.
- Assurez-vous du bon contact thermique entre l'échantillon et son support (échantillon plat, support d'échantillon plat).
- L'échantillon ne doit pas bouger au cours de l'analyse sous peine de provoquer des artefacts.

## Après l'analyse

- Pesez l'échantillon avant et après l'analyse pour confirmer la perte de substances volatiles ou la décomposition. (« ATG hors ligne »).
- Contrôle visuel de l'échantillon :
  - Échantillon fondu : la fusion est-elle visible sur la courbe ?
  - Échantillon décoloré : la décomposition est-elle visible ?
  - Bulles de gaz : sont-elles liées à la décomposition ?
  - Déformation du fond du creuset : est-ce le signe d'une dilatation, d'une explosion ?
- Exploitez à nouveau les résultats et préparez, si nécessaire, une seconde analyse avec des paramètres différents.

# Échantillonnage



Échantillons organiques	De 2 à 10 mg
Échantillons inorganiques	De 5 à 50 mg
Échantillons aux effets exothermiques importants	De 0.5 à 1 mg
Échantillons inconnus	De 0.5 à 1 mg

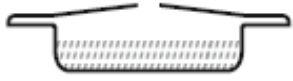

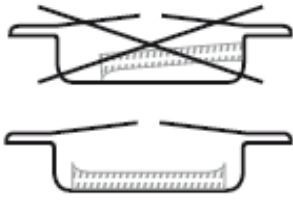
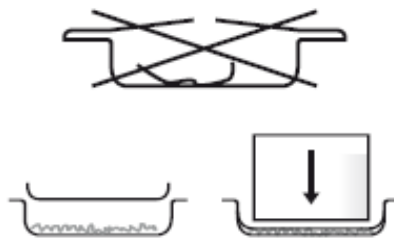
## Utilisez des quantités d'échantillon plus importantes pour :



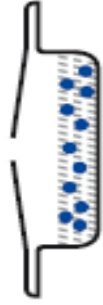
- détecter les effets les plus faibles ;
- analyser des échantillons dilués ou additionnés d'une charge ;
- réaliser des mesures à des vitesses de chauffe réduites.

## Utilisez des échantillons de plus petite taille pour :

- réaliser des mesures à des vitesses de chauffe élevées.





## Comment remplir un creuset

Type d'échantillon	Préparation d'échantillons	Exemple
<b>Poudres fines et liquides</b>	<p>Étalez l'échantillon uniformément dans le fond du creuset.</p> <p>Poudres : utilisez le sabot de pesée fourni avec votre instrument DSC pour éviter que des grains de poudre ne salissent le rebord du creuset.</p> <p>Liquides : versez l'échantillon à l'aide d'une spatule, d'une seringue ou d'une aiguille (agitez les suspensions avant de procéder à l'échantillonnage).</p>	
<b>Disques plats</b>	Placez un disque plat dans le fond du creuset.	
<b>Échantillons à bords rugueux</b>	Placez l'échantillon de sorte que le côté plat soit dirigé vers le bas pour garantir un contact optimal avec le creuset.	
<b>Films Fibres Autres échantillons légers ou mous</b>	Il est possible de restreindre les mouvements d'un échantillon dans le creuset en installant le couvercle d'un creuset en aluminium léger de 20 µL au-dessus de l'échantillon pour le maintenir en place.	



<p><b>Fibres</b> <b>Films</b></p>	<p>Découpez le film ou la fibre en petits morceaux et placez-les au fond du creuset.</p> <p>Enroulez la fibre autour d'une paire de pinces brucelles, emballez l'ensemble dans un morceau de papier aluminium et servez-vous du couvercle d'un creuset en aluminium léger de 20 µL pour maintenir l'échantillon dans le fond du creuset.</p>	
<p><b>Échantillons durs</b> <b>et granuleux</b></p>	<p>Réduire l'échantillon granuleux en poudre fine à l'aide d'un mortier. Assurez-vous que la force mécanique n'induit aucun changement, comme une transition polymorphe de l'échantillon.</p>	
<p><b>Échantillons exothermiques</b> <b>(p. ex. explosifs)</b></p>	<p>Diluez l'échantillon dans une substance inerte, telle qu'une poudre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour éviter tout effet auto catalytique et absorber l'énergie dégagée au cours de la réaction exothermique.</p>	







# Comment remplir un creuset

Type d'échantillon	Préparation d'échantillons	Exemple
<b>Poudres</b>	Répartissez la poudre uniformément dans le fond du creuset et ne le remplissez pas trop. Utilisez juste assez de matière pour observer les effets que vous souhaitez analyser.	
<b>Liquides</b>	<p>Les liquides commencent généralement à s'évaporer au cours de la préparation de l'échantillon. Afin d'éviter que cela ne se produise ou de prendre en compte cet effet :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• utilisez des creusets en aluminium pouvant être scellés hermétiquement et servez-vous du kit de perforation pour percer le creuset juste avant l'analyse.</li><li>• Utilisez des creusets en oxyde d'aluminium dotés d'un couvercle en aluminium et programmez le passeur d'échantillons de sorte qu'il retire le couvercle juste avant l'analyse (le creuset n'est pas aussi hermétique que dans l'exemple précédent).</li><li>• Déterminez la masse de l'échantillon juste avant de lancer l'analyse. Pour ce faire, vous devez connaître la masse du creuset et la balance doit être en mesure de procéder à un équilibrage (l'évaporation de l'échantillon ne doit pas être trop rapide). Le cas échéant, la masse de départ ne sera pas de 100 % !</li></ul>	 
<b>Films et fibres</b>	<p>Vous pouvez les couper en petits morceaux et les placer dans le creuset.</p> <p>Vous pouvez couper de longues bandes de film, les enrouler autour d'une paire de pinces brucelles, avant de les placer dans le creuset. Le film se dilatera vers les parois du creuset.</p> <p>Vous pouvez aussi enrouler la fibre autour d'une paire de pinces brucelles et placer la boule ainsi formée à l'intérieur du creuset.</p>	



<p><b>Matériaux qui moussent</b></p>	<p>Analysez les matériaux qui peuvent mousser en utilisant un couvercle préperçé en oxyde d'aluminium pour éviter que la mousse ne déborde du creuset. S'il reste de la place sur le capteur, vous pouvez, en outre, utiliser un second creuset plus grand dans lequel vous déposerez le premier creuset afin de recueillir le matériau qui aura débordé.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Toute hausse soudaine de la masse observée sur la courbe ATG indique que la mousse est en contact avec le haut du four !</li> <li>◆ En cas de formation de mousse attendue, vous pouvez préparer l'échantillon et le chauffer à l'extérieur à l'aide d'un petit brûleur pour surveiller le procédé et éviter d'endommager la balance.</li> </ul>	
<p><b>Matériaux explosifs</b></p>	<p>Utilisez de petites quantités d'échantillons pour limiter le recul du porte échantillon et éviter d'endommager la balance.          Limitez l'effet auto catalytique de l'échantillon en l'entourant de poudre d'oxyde d'aluminium inerte.</p>	

## Creusets

Type de creuset	Remarques	Image
<p><b>Creuset en aluminium standard</b>  Temp. max. : 640 °C  40 µL (aussi 25/100/160 µL)  (DSC, ATG, TMA, p. ex. pour la polymérisation des liquides)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Il s'agit du creuset le plus courant.</li> <li>• Disponible avec ou sans ergot.</li> <li>• Il peut être scellé hermétiquement, disponible avec un trou de 50 µm ou un trou plus grand (reportez-vous à la section 3.1.3).</li> </ul>	
<p><b>Creuset en aluminium léger</b>  Temp. max. : 640 °C  20 µL  Temp. max. : 640 °C  (DSC, ATG)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ce creuset offre la constante de temps la plus faible.</li> <li>• Il peut être utilisé avec un couvercle pour comprimer les échantillons souples (films, fibres, poudres).</li> <li>• Un couvercle fermé permet de produire une atmosphère autogénérée. Le creuset n'est pas scellé hermétiquement.</li> <li>• Le couvercle peut aussi être perforé pour améliorer le contact avec le gaz.</li> </ul>	
<p><b>Creuset en cuivre</b>  Temp. max. : 750 °C  40 µL (DSC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ce creuset permet d'obtenir un effet catalytique pour les études de l'oxydation. Aucun couvercle n'est disponible.</li> </ul>	
<p><b>Creuset en or</b>  Temp. max. : 750 °C  <b>Creusets plaqués or</b>  Temp. max. : 350 °C  40 µL  (DSC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Il s'agit d'un creuset très inerte.</li> <li>◆ La soudure à froid est plus difficile à réaliser après une longue période de stockage – chauffez-le à 500 °C avant utilisation.</li> <li>◆ Les échantillons métalliques peuvent former des alliages et percer le creuset.</li> </ul>	



### Creuset réutilisable en platine

Temp. max. : 1 600 °C

30, 70, 150 µL  
(ATG, DSC)

- Ce creuset permet de réaliser des mesures de flux de chaleur de bonne qualité à des températures supérieures à 640 °C.
- Il permet aussi de favoriser l'apparition d'effets catalytiques.
- ◆ Utilisez des disques en saphir pour éviter tout contact platine-platine au-dessus de ~1 000 °C (p. ex. capteur ATD d'un instrument ATG/DSC) afin d'éviter toute fusion du matériau.
- ◆ Les métaux lors de leur fusion peuvent former des alliages et percer le creuset. Gardez à l'esprit que le platine est particulièrement sensible à l'empoisonnement, par exemple avec l'étain, le plomb, le zinc, l'aluminium, l'argent, l'or, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le silicium, le bore, le carbone libre et les sels ou oxydes de métaux lourds (réduction des sels de métaux à température élevée).



### Creuset moyenne pression en acier

Inoxydable

Temp. max. : 250 °C

### Creuset haute pression en acier plaqué or

Temp. max. : 400 °C  
25, 40 µL  
(DSC)




- Requiert un support spécial (mâle-femelle) pour la presse.
- Il peut être fermé sans utiliser de joint torique pour des mesures sous atmosphère autogénérée.



- Ils permettent de réaliser des mesures de sécurité et de supprimer les effets superposés (p. ex. vaporisation).
- Une presse spéciale à genouillère, ainsi qu'un support spécifique sont nécessaires.
- Le couvercle est pressé sur le creuset avec une force d'environ 1 tonne métrique, de sorte qu'une membrane, qui sert aussi bien de joint que de disque de rupture, ferme hermétiquement le creuset (pesez le creuset avant et après l'analyse pour vérifier son étanchéité).

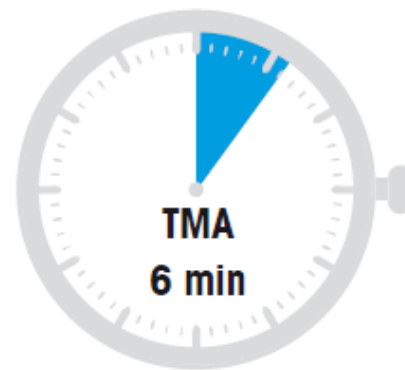
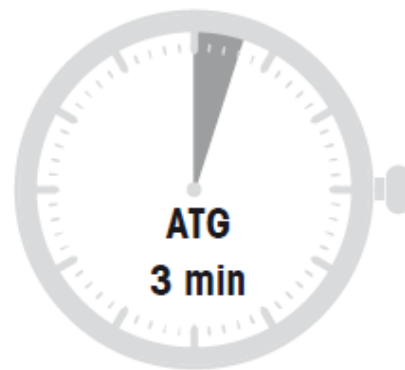


Différents creusets haute pression  
sont disponibles.

Type de creuset	Remarques	Image
<p><b>Creuset en oxyde d'aluminium</b> Temp. max. : 2 000 °C</p> <p><b>30, 70, 150, 300, 600, 900 µL</b></p> <p><b>(ATG, DSC)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Creuset le plus courant pour les mesures ATG disponible dans différentes tailles.</li> <li>• Il peut être utilisé avec un couvercle perforé en alumine.</li> <li>• Des couvercles en aluminium sont disponibles pour les échantillons instables.</li> <li>• Réutilisable.</li> <li>• Bien que vous puissiez l'utiliser sur une vaste plage de température, faites attention aux interactions susceptibles de se produire à des températures très élevées.</li> </ul>	
<p><b>Creuset en saphir/PCA</b> Temp. max. : 2 000 °C</p> <p><b>70 µL</b></p> <p><b>(ATG, DSC)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pour les métaux en fusion (Fe, Ni).</li> <li>• Non poreux.</li> <li>• Réutilisable.</li> </ul>	
<p><b>Support en céramique à 3 points résistant à l'oxydation</b> Temp. max. : 2 000 °C</p> <p><b>[UC 34/9] (ATG)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uniquement destiné à recevoir des échantillons solides.</li> <li>• Idéal pour exposer une grande surface d'échantillon à l'atmosphère du four (p. ex. dans les études d'oxydation).</li> </ul>	

# Expériences

Température initiale (exemple DSC)	Température finale (exemple DSC)
<p>L'analyse doit commencer environ 3 minutes avant que les premiers effets étudiés ne se produisent afin de laisser le temps à l'instrument de se stabiliser. Si la vitesse de chauffe appliquée (<math>\beta</math>) est de 10 K/min, cela donne une température initiale de</p> <p>3 (min) x 10 (K/min), soit 30 K</p> <p>en dessous de la température du premier effet thermique. Cela permet d'obtenir une ligne de base plate avant que l'effet ne se produise.</p>	<p>L'analyse doit prendre fin environ 2 minutes après l'apparition des derniers effets thermiques. Si la vitesse de chauffe appliquée est de 10 K/min, cela donne une température finale de</p> <p>2 (min) x 10 (K/min), soit 20 K</p> <p>au-dessus de la température du dernier effet thermique. Cela permet d'obtenir une bonne ligne de base en vue de l'exploitation.</p>



# Vitesses de refroidissement et de chauffe

DSC	ATG	TMA	DMA
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesses de chauffe standards : 10–20 K/min</li> <li>• Pour les matériaux très exothermiques : 1 K/min</li> <li>• Pour les techniques à modulation de température :</li> <li>• 1–2 K/min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesses de chauffe standards : 10–30 K/min</li> <li>• Vitesses de chauffe supérieures ou inférieures pour les applications spéciales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesses de chauffe standards : 2–10 K/min, 5 K/min en général</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesses de chauffe standards : 2–5 K/min, 3 K/min en général</li> </ul>

## Influence des vitesses de chauffe :

Grandes vitesses de chauffe	Faibles vitesses de chauffe
<ul style="list-style-type: none"> <li>• La résolution est de moins bonne qualité.</li> <li>• Le rapport signal-bruit est meilleur.</li> <li>• Les gradients de température des échantillons sont plus importants.</li> <li>• De plus petits échantillons peuvent être mesurés.</li> <li>• Le temps de mesure est plus court.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La résolution est de meilleure qualité.</li> <li>• Le rapport signal-bruit est moins bon.</li> <li>• Les gradients de température sont plus faibles.</li> <li>• De plus gros échantillons peuvent être mesurés.</li> <li>• Le temps de mesure est plus long.</li> </ul>



## Effet

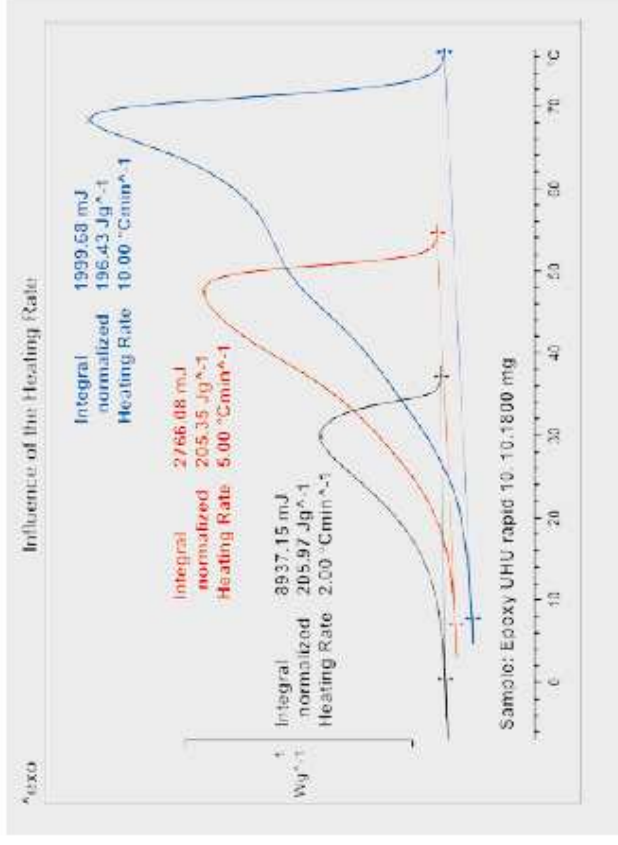
### Réactions chimiques

Les réactions chimiques se déclenchent à des températures plus élevées en cas d'augmentation de la vitesse de chauffe.

L'exemple montre les courbes DSC d'une réaction de polymérisation d'une résine époxy analysée à trois vitesses de chauffe différentes.

La largeur du pic et le rapport signal-bruit augmentent avec la vitesse de chauffe.

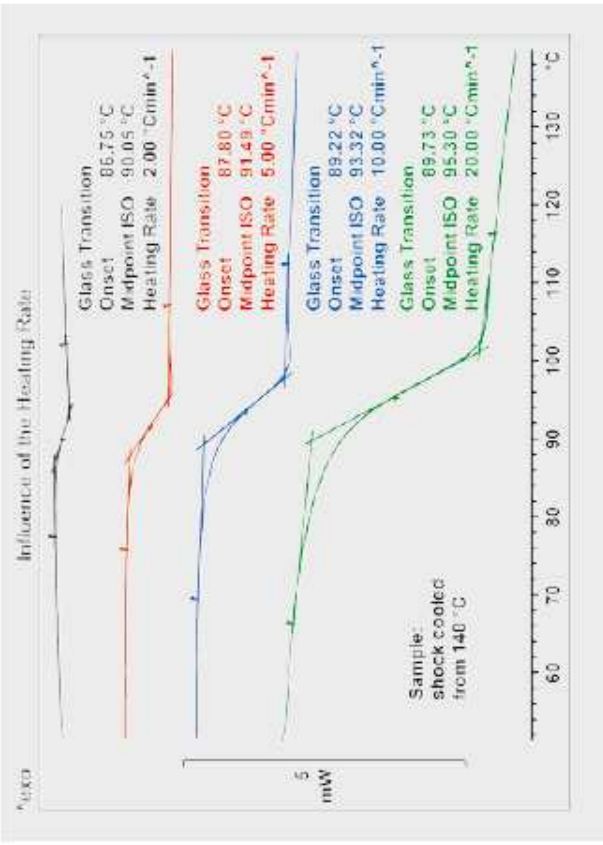
## Exemple



### Transition vitreuse

La température de transition vitreuse augmente avec la vitesse de chauffe.

L'exemple montre les courbes DSC d'une transition vitreuse de polystyrène analysée à quatre vitesses de chauffe différentes. Le rapport signal-bruit augmente avec la vitesse de chauffe.







# Atmosphères

DSC	ATG	TMA	DMA
<ul style="list-style-type: none"> <li>En général : gaz N<sub>2</sub> inerte.</li> <li>Pour les études d'oxydation (OOT ou OIT) : O<sub>2</sub> ou air.</li> <li>Pour les applications spéciales ou la DSC haute pression : CO<sub>2</sub>, He, Ar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>En général : N<sub>2</sub> inerte à basse température, air ou O<sub>2</sub> au-dessus de 600 °C</li> <li>Pour les applications spéciales : He, Ar, CO<sub>2</sub> ou un gaz d'une teneur en H<sub>2</sub>O définie.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>En général : gaz N<sub>2</sub> inerte.</li> <li>Pour les études de la décomposition (non usuelles) : O<sub>2</sub> ou air.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>En général : N<sub>2</sub> ou air.</li> <li>Pour les études sous humidité : un gaz d'une teneur en H<sub>2</sub>O définie.</li> </ul>

Pas de couvercle – creuset ouvert	Trou de 50 µm dans le couvercle	Creuset hermétiquement scellé
<ul style="list-style-type: none"> <li>La pression est constante dans l'échantillon.</li> <li>Des échanges gazeux s'effectuent librement avec l'environnement.</li> <li>Utilisé pour mesurer des systèmes réactifs, comme le temps d'induction à l'oxydation (OIT), par exemple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ce système crée une atmosphère dite autogénérée.</li> <li>Cela réduit les échanges gazeux.</li> <li>La température de vaporisation se rapproche du point d'ébullition.</li> <li>Les réactions de décomposition se déclenchent à des températures plus élevées.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>La mesure est réalisée à un volume constant.</li> <li>Aucun échange gazeux n'a lieu.</li> <li>Ce système élimine la vaporisation et déplace les réactions de décomposition vers les hautes températures.</li> </ul>
<p>Courbe noire de l'illustration : l'eau dans le creuset s'est déjà évaporée à une température bien en deçà du point d'ébullition.</p>	<p>Courbe bleue de l'illustration : l'eau s'évapore au point d'ébullition de l'eau (NB. cette mesure a été réalisée à environ 440 mètres au-dessus du niveau de la mer).</p>	<p>Courbe rouge de l'illustration : la température n'a aucune importance ; le creuset explose sous l'effet de l'augmentation de la pression.</p>

## Courbes à blanc/de référence

DSC	ATG	TMA	DMA
<p>En général, les courbes à blanc ne sont pas utilisées hormis pour certaines applications spécifiques. La courbe DSC est en fait une courbe différentielle : le creuset « échantillon » contient l'échantillon, tandis que le creuset de « référence » est vide ou contient un matériau de référence.</p>	<p>Les courbes à blanc sont requises dès lors que la correction automatique de poussée d'Archimède est désactivée ou indisponible. Des capteurs DSC sont disponibles avec une position référence pour mesurer le signal du flux de chaleur (ATG/DSC uniquement).</p>	<p>Des courbes à blanc sont requises pour mesurer avec précision les changements de longueur ou de faibles CTE.</p>	<p>Les courbes à blanc ne sont pas utilisées en temps normal.</p>

# Chauffe–refroidissement–chauffe

## Effet

Afin de différencier les phénomènes liés à la fabrication ou au stockage et les véritables propriétés des matériaux :

Le profil de fusion du matériau au cours du premier chauffage est différent de celui qui apparaît au cours du second chauffage.

Le matériau était stocké à température ambiante et a subi une réorganisation. Les véritables propriétés du matériau s'observent uniquement lors du second chauffage.

[UC 38/1]

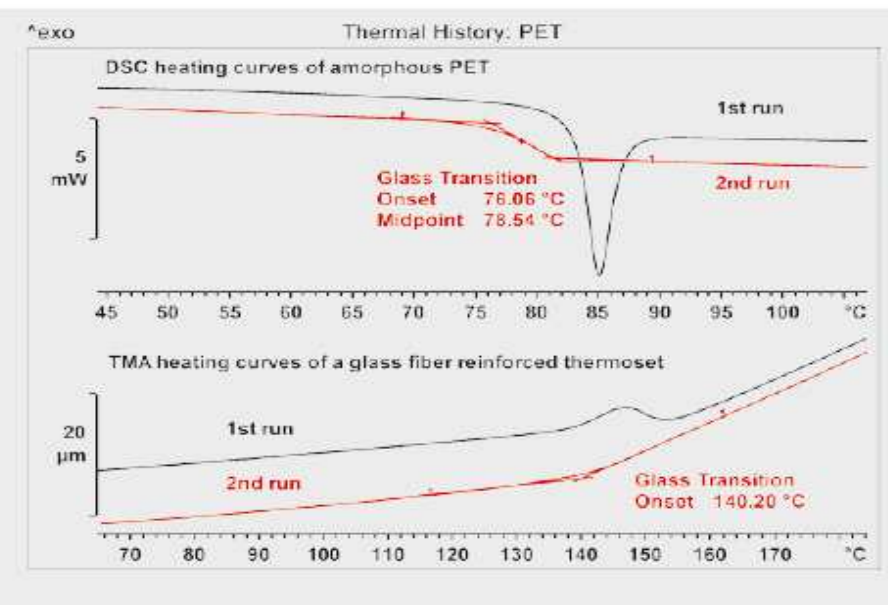
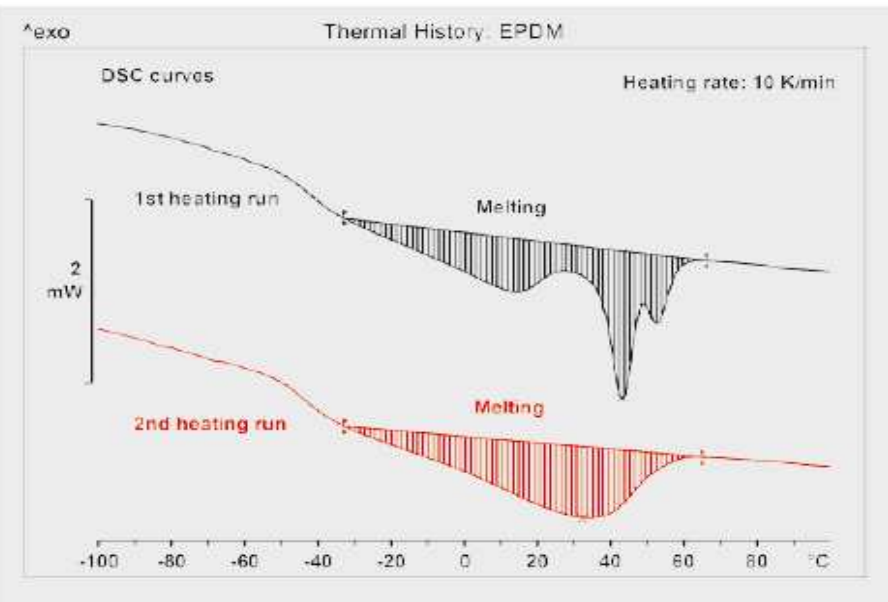
Afin de supprimer l'histoire thermomécanique :

Le premier chauffage permet d'éliminer les contraintes internes ou l'histoire thermique. Cela permet d'observer le phénomène recherché au cours du second chauffage.

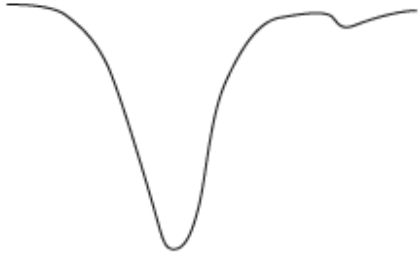
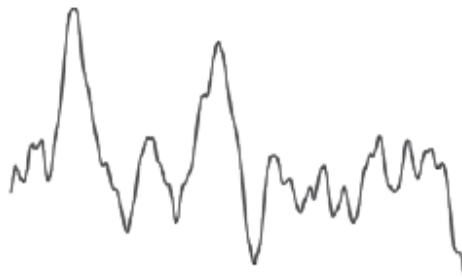
Dans cet exemple, les premiers chauffages en DSC et TMA présentent chacun un phénomène de relaxation lors de la transition vitreuse. Il est possible d'évaluer correctement la transition vitreuse uniquement lors du second chauffage.

[UC 38/1]

## Exemple



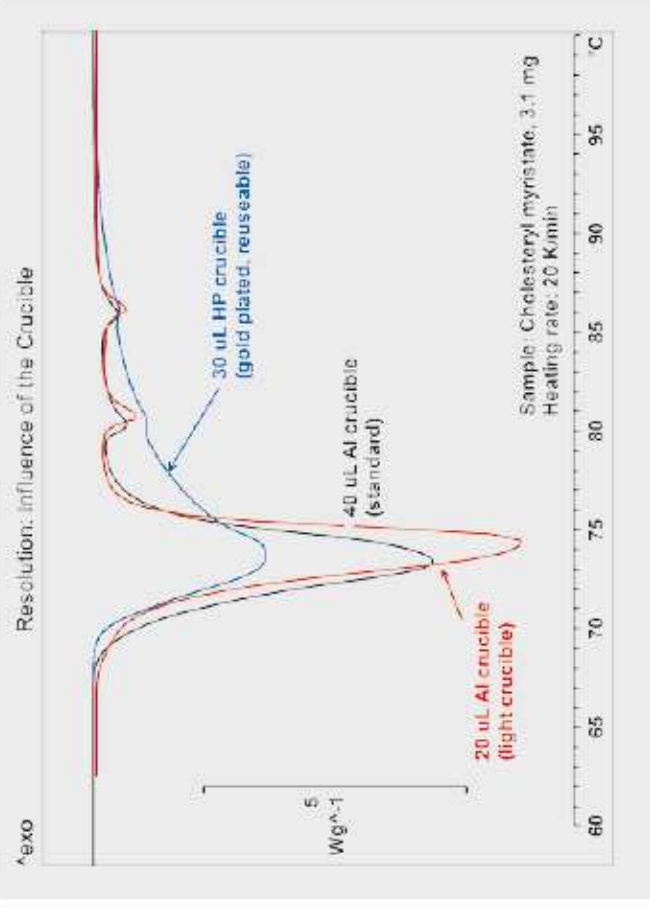
## Résolution et sensibilité

	Résolution	Sensibilité
		
<b>Définition</b>	La résolution est la capacité à séparer des effets proches.	La sensibilité est la capacité à détecter des effets faibles de manière fiable.
<b>Expression technique</b>	Constante de temps du signal (rapport hauteur-largeur de pic)	Rapport signalbruit (SNR)
<b>Comment améliorer la résolution ou la sensibilité</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisez des vitesses de chauffe plus faibles.</li> <li>• Utilisez des creusets plus légers.</li> <li>• Utilisez une plus faible masse d'échantillon.</li> <li>• Améliorez le contact entre l'échantillon et le creuset.</li> <li>• Choisissez des gaz avec une conductivité thermique élevée.</li> <li>• (p. ex. hélium) comme atmosphère.</li> <li>• Utilisez une vitesse d'acquisition plus importante.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisez des vitesses de chauffe plus importantes.</li> <li>• Utilisez une plus grande masse d'échantillon.</li> <li>• Compensez la capacité calorifique de l'échantillon à l'aide d'un matériau inerte, tel que de la poudre de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le côté référence.</li> <li>• Utilisez une vitesse d'acquisition plus importante.</li> </ul>



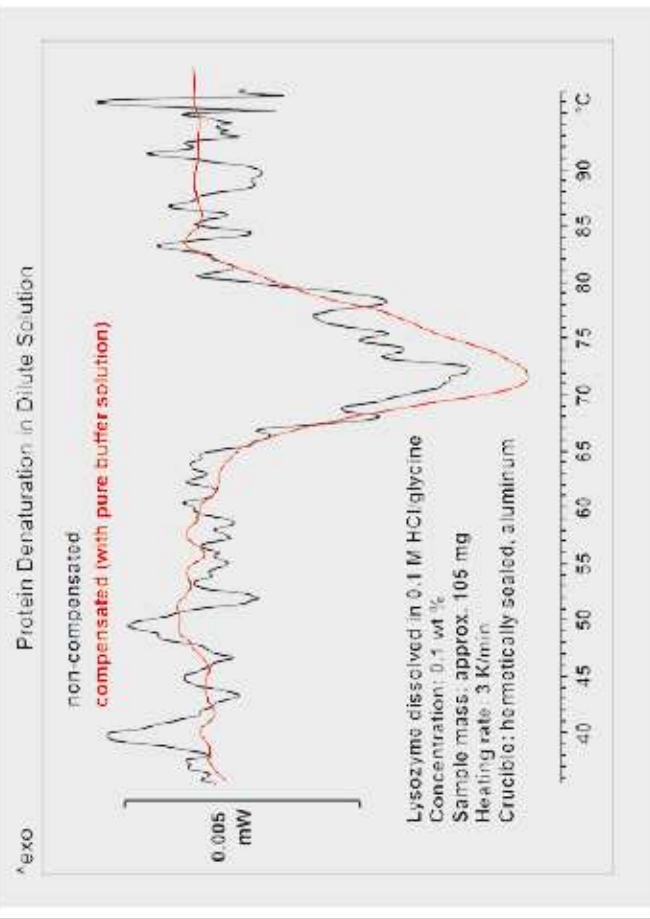
## Résolution

L'exemple ci-dessous montre l'influence de la masse thermique sur la résolution. La fusion et les transitions liquide-liquide de cristaux liquides ont été mesurées à l'aide de trois types de creuset de différentes masses. La courbe rouge a été mesurée avec le creuset le plus léger, la courbe bleue avec le creuset en aluminium standard de 40 µL et la courbe bleue avec un creuset haute pression.

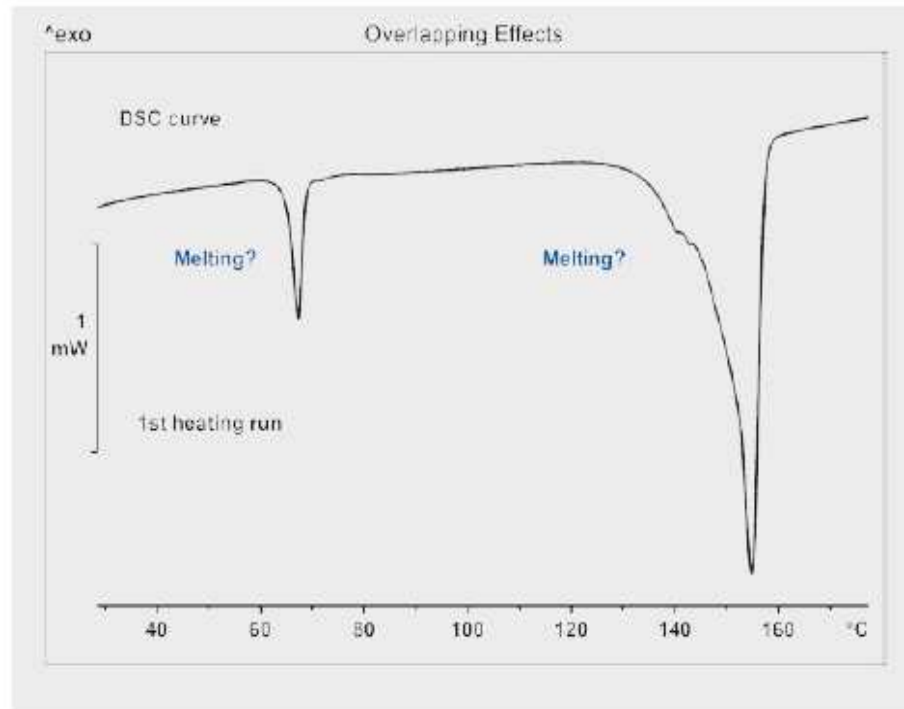


## Sensibilité

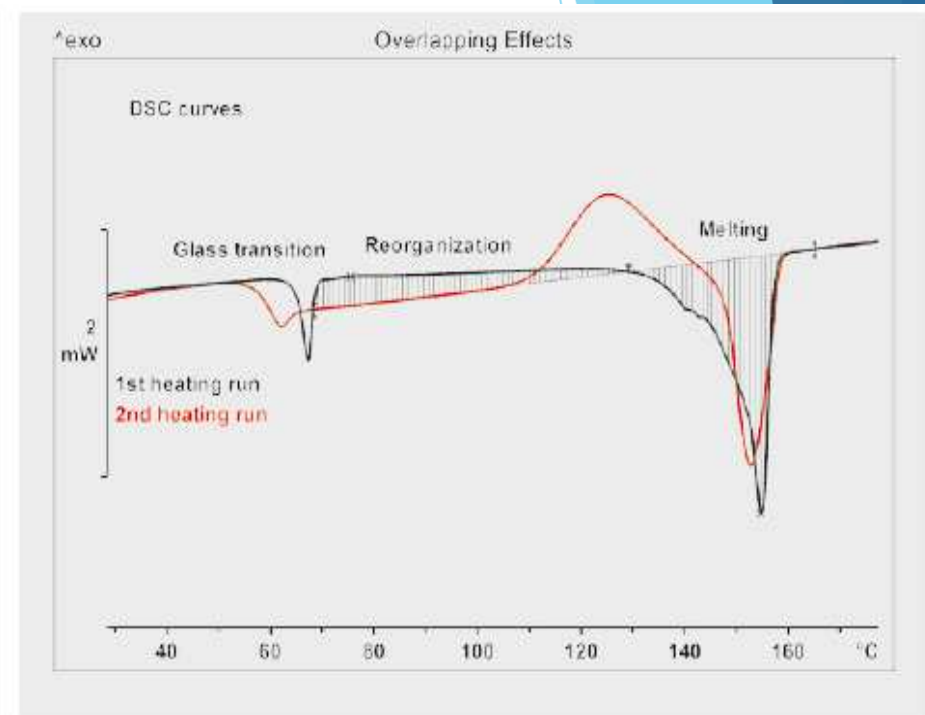
En cas d'analyse de systèmes dilués, le creuset de référence peut être rempli d'une substance inerte pour compenser la réponse de la matrice échantillon. La quantité de substance inerte (p. ex. oxyde d'aluminium) placée dans le creuset de référence doit produire le même flux de chaleur que la matrice échantillon [UC25/2].



## Effets superposés



Le premier chauffage d'un échantillon de bécier biodégradable en PLA semble indiquer deux pics de fusion.



Le second chauffage (courbe rouge) montre que le pic du premier chauffage n'était pas dû à la fusion, mais était provoqué par la superposition d'une transition vitreuse et d'un procédé de réorganisation. La ligne de base du second chauffage permet d'évaluer correctement les courbes (zones hachurées).



The background features a teal-to-blue gradient with faint technical graphics, including circular gauges with numerical scales (0-200) and arrows, and a dotted circular path with an arrow. The text is centered in a white serif font.

# Utilisation du logiciel TA Instrument et traitement des Thermogrammes

# **Méthodes chromatographiques**



## Introduction

Bien que certains historiens fassent remonter l'origine de la chromatographie jusqu'à l'Antiquité, on retient, généralement, les travaux du botaniste russe Tswett, qui, en séparant les pigments de la chlorophylle sous la forme d'anneaux colorés sur une colonne remplie de carbonate de calcium, a donné le nom de chromatographie (séparation selon les couleurs) à la méthode (1903).

Ont été rassemblées ici quelques grandes dates de l'évolution de la chromatographie :

1903 - Séparation de pigments (Tswett)

1931 - Séparations préparatives (Kuhn et Lederer)

1938 - Chromatographie sur couche mince (Ismailov et Shraiber) 1939 - Chromatographie par échange d'ions (Samuelson)

1941 - Chromatographie de partage (Martin et Synge)

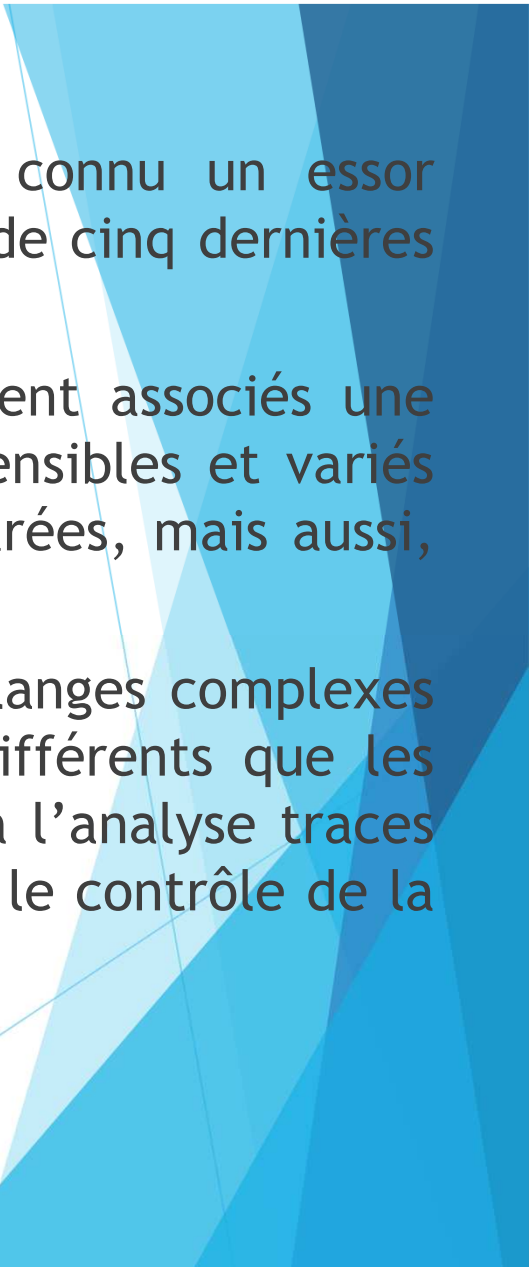
1952 - Chromatographie en phase gazeuse sur colonnes remplies (James et Martin)

1954 - Séparation des acides aminés par chromatographie d'échange d'ions (Moore et Stein)

1959 - Chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires (Golay)

1962 - Chromatographie en phase supercritique (Klesper)

1968 - Chromatographie en phase liquide à haute performance (Giddings et Kirkland)



Comme on le constate, peu de techniques analytiques ont connu un essor comparable ni aussi diversifié que la chromatographie au cours de cinq dernières décennies.

Ce succès tient, dans une large mesure, au fait que se trouvent associés une méthode séparative rapide et performante et des détecteurs sensibles et variés permettant non seulement, une quantification des espèces séparées, mais aussi, pour certains d'entre eux, une identification des espèces.

De ce fait, la chromatographie se prête bien à l'analyse de mélanges complexes tels ceux que l'on peut rencontrer dans des domaines aussi différents que les produits pétroliers, les polymères ou les fluides biologiques et à l'analyse traces dans des milieux aussi variés que l'étude de l'environnement ou le contrôle de la pureté optique de molécules thérapeutiques.

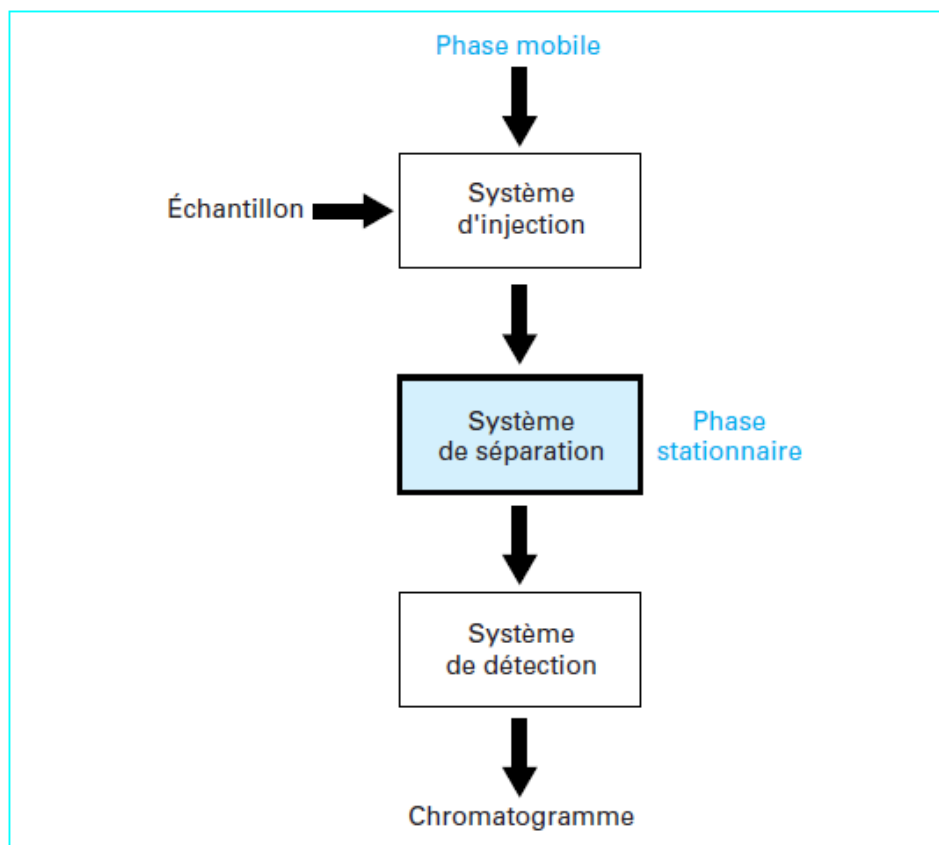
Abréviations et sigles couramment utilisés avec les méthodes chromatographiques		
Général		
HEPT	Hauteur équivalente à un plateau théorique	HETP
CGV	Chromatographie à grande vitesse	HSC
Chromatographie en phase gazeuse		
CPG	Chromatographie en phase gazeuse	GC
CGS	Chromatographie gaz-solide	GSC
CGL	Chromatographie gaz-liquide	GLC
Chromatographie en phase liquide		
CPL	Chromatographie en phase liquide	LC
CLHP	Chromatographie en phase liquide à haute performance	HPLC
CLS	Chromatographie liquide-solide	LSC
CLL	Chromatographie liquide-liquide	LLC
CPPI	Chromatographie de partage à polarité de phases inversée	RPC
		NPC
		BPC
		IEC
CEI	Chromatographie d'échange d'ions	IC
CI	Chromatographie ionique	IIC
CII	Chromatographie d'interactions ioniques	SEC
CES	Chromatographie d'exclusion stérique	GPC
CPG	Chromatographie de perméation sur gel	GFC
CFG	Chromatographie de filtration sur gel	LEC
CEL	Chromatographie d'échange de ligands	FFF
FFF	Fractionnement flux force	PC
CP	Chromatographie planaire	TLC
CCM	Chromatographie sur couche mince	CPC
CPC	Chromatographie de partage centrifuge	CCC
CCC	Chromatographie à contre-courant	CLLC
CLLC	Chromatographie liquide-liquide centrifuge	CSP
PSC	Phase stationnaire chirale	

## Abréviations et sigles couramment utilisés avec les méthodes chromatographiques

### Chromatographie en phase supercritique

CPS	Chromatographie en phase supercritique	SFC	Supercritical fluid chromatography
<b>Traitement de l'échantillon</b>			
EPS	Extraction en phase solide	SPE	Solid-phase extraction
MEPS	Microextraction en phase solide	SPME	Solid-phase microextraction
EPS	Extraction en phase supercritique	SFE	Supercritical fluid extraction
<b>Méthodes électrophorétiques</b>			
EC	Électrophorèse capillaire	CE	Capillary electrophoresis
ECZ	Électrophorèse capillaire de zone	CZE	Capillary zone electrophoresis
		HPCE	High performance capillary electrophoresis
CEM	Chromatographie électrocinétique micellaire	MEC	Micellar electrokinetic chromatography

## Principe



**Figure 1 - Schéma d'un système chromatographique**

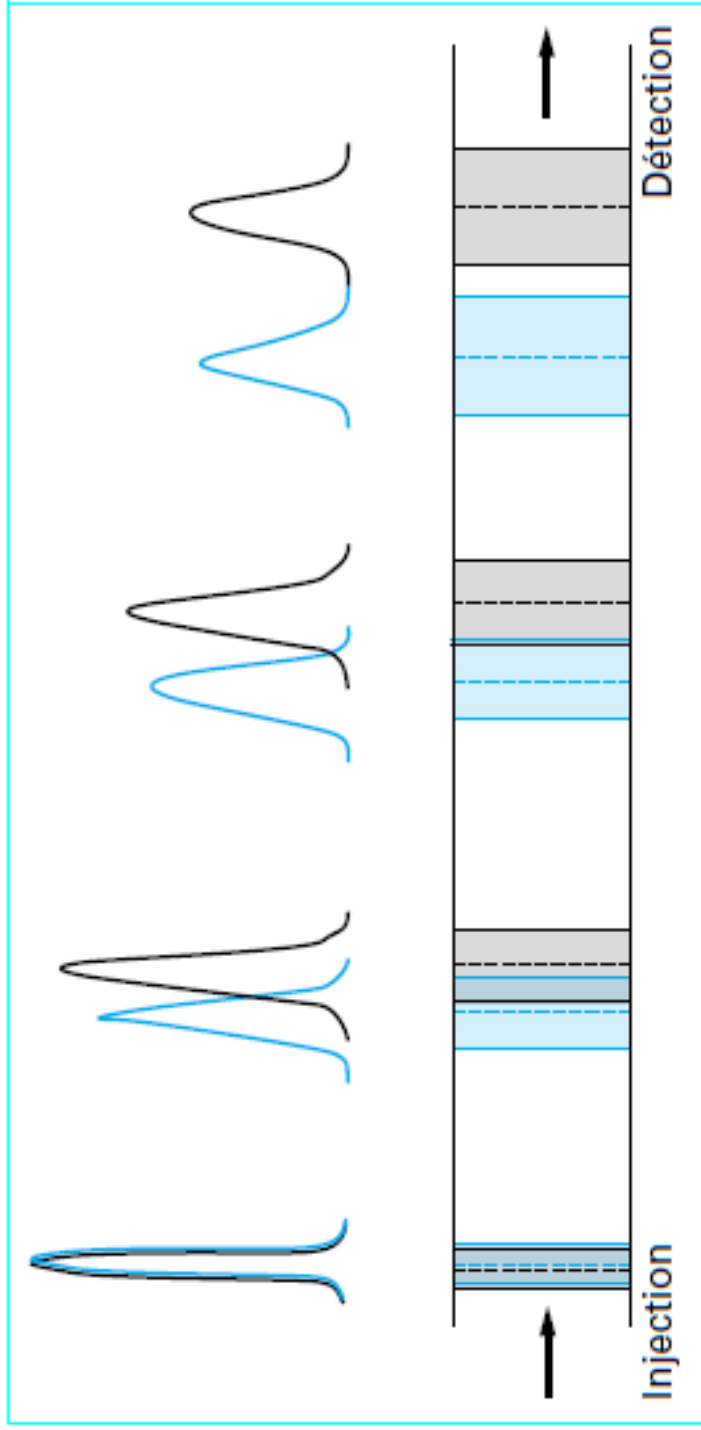


## Classification selon finalité

### Chromatographie analytique

Dans l'optique d'une mise en oeuvre à des fins analytiques (séparation, identification et/ou quantification de tout ou partie des constituants d'un mélange plus ou moins complexe), on procède par **développement par élution** : le système de phases est choisi de façon à ce que les espèces d'intérêt aient plus d'affinité pour la phase stationnaire que les constituants de la phase mobile et l'on n'injecte qu'une très petite quantité de l'échantillon ; les différentes espèces migrent dans la colonne (ou sur la plaque) à des vitesses différentes, sous l'influence de la phase mobile agissant par action de masses, et il en résulte, après un parcours sur une longueur suffisante, une séparation complète, dans des conditions bien choisies, des bandes de solutés. Chaque espèce apparaît dans l'effluent de la colonne chromatographique sous la forme d'un pic de concentration de forme sensiblement gaussienne ; la concentration au maximum du pic est inférieure à celle dans l'échantillon injecté et cet effet est d'autant plus prononcé que la rétention dans la colonne est plus prononcée : c'est l'effet de dilution dû au processus chromatographique.

L'aire du pic observé est proportionnelle, pour chaque soluté, à la quantité injectée ; partant, une dilution croissante entraîne un élargissement du pic. En définitive, les conditions opératoires retenues doivent permettre aux différentes bandes des constituants du mélange à analyser de se séparer entre elles plus vite qu'elles ne s'évalent lors de leur progression dans la colonne (figure 2).



**Figure 2 – Schéma d'une séparation en développement par élution : évolution des bandes de solutés entre leur injection et leur passage dans le détecteur**

## Chromatographie préparative

L'objectif assigné à la méthode chromatographique peut être la séparation et la récupération, après fractionnement, de quantités plus importantes des espèces :

- pour permettre la mise en oeuvre de méthodes physico-chimiques d'identification (RMN, spectrométrie de masse, détermination de la masse molaire) ce qui correspond à une échelle de quelques milligrammes à quelques dizaines de milligrammes (échelle semi-préparative) ;

- pour permettre des tests cliniques dans le cas de principes actifs de médicaments (échelle préparative). Deux possibilités s'offrent alors à l'analyste :

- soit toujours opérer par **élution**, mais en injectant des quantités plus importantes ; on dit provoquer une **surcharge** de la colonne chromatographique laquelle peut être **volumique** (on augmente le volume injecté), **massique** (on augmente la concentration de l'échantillon injecté) ou les deux simultanément ;

- soit opérer par **développement par déplacement** : le déplacement des espèces à séparer initialement fixées en tête de colonne est effectué par phase mobile ayant une affinité pour la phase stationnaire supérieure à celle des constituants du mélange. Il résulte, après un parcours suffisant, un état stationnaire où ces derniers migrent à vitesse constante, régie par le déplaceur, sous la forme de bandes adjacentes.

L'intérêt principal de cette technique réside dans le fait que contrairement au développement par élution, elle permet de recueillir les solutés à séparer sans dilution, par le choix adéquat de la concentration du déplaceur.

# SPECTROPHOTOMETRIE ATOMIQUE D'ABSORPTION où EMISSION ATOMIQUE (SAA) où (SEA)

## I) Introduction

**Spectroscopie** : est l'étude de l'interaction entre le rayonnement et la matière par un spectre électromagnétique.

**Spectrométrie** : est l'étude de l'interaction entre le rayonnement et la matière par une mesure.

### Émission et absorption

Il peut se produire des échanges énergétiques entre la matière et un rayonnement dans deux sens :

- Émission : dans certaines conditions, la matière peut émettre du rayonnement. C'est le cas, par exemple, de toutes les sources lumineuses : soleil, ampoule à incandescence, flammes, tubes « fluos », vers luisants, etc.

- Absorption : l'énergie d'un rayonnement peut être absorbée par la matière. L'échauffement d'un objet au soleil, l'absorption des rayons X par les parties denses de notre corps, le phénomène de la couleur, ... en sont autant d'exemples. Cette absorption peut avoir des effets chimiques en déclenchant des réactions chimiques.

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectrométrie d'émission atomique (SEA) sont deux techniques largement utilisées pour l'analyse de plus de 70 éléments de la classification périodique parfois à l'état de traces. Elle met en jeu des atomes libres à l'état de vapeur (ne faisant plus partie d'une molécule)

## II) Généralité

### II-1 Bref historique

L'historique de la spectroscopie d'absorption atomique est lié aux observations du spectre solaire au début du 19ème siècle. En 1802, Wollaston découvrit des raies « noires » dans le spectre brillant de la lumière solaire. Ce phénomène, étudié plus en détails par Fraunhofer (1814), fut partiellement interprété par Brewster (1832) et élucidé par Kirchoff (1860) qui montra que les raies noires étaient dues à l'absorption par divers éléments (H, O, Ca, Na, etc.) présents dans l'atmosphère solaire. Avec Bunsen et Kirchoff (1861) ont mis des bases d'une nouvelle méthode d'analyses chimique.

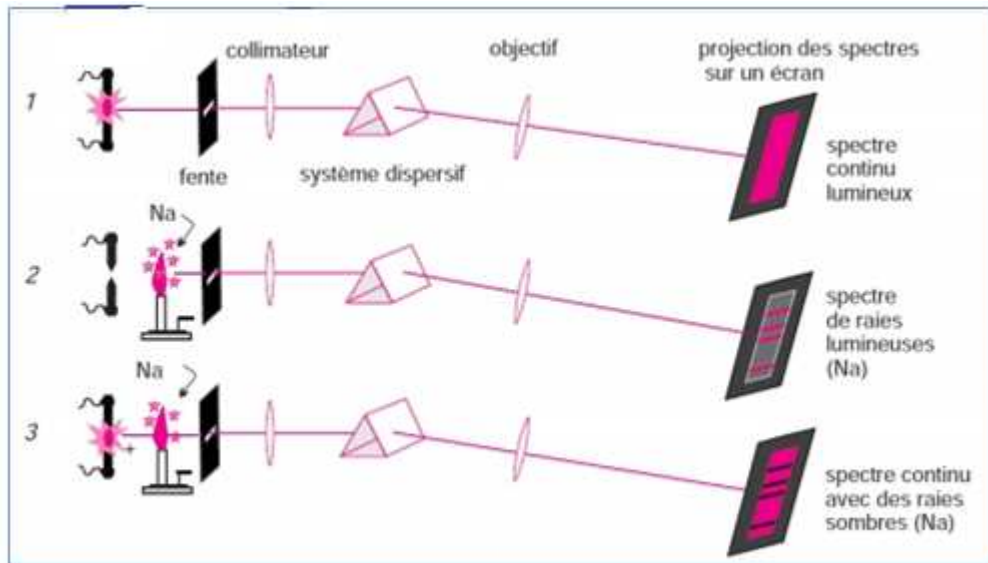


Figure 01: Expérience de reversement des raies de Kirchhoff

### Expérience 1

Source de lumière d'un arc électrique dont le rayonnement est dispersé avec un prisme

=> On obtient un spectre continu

### Expérience 2

Substitution de la source précédente par un bec Bunsen dans lequel on projette un sel de sodium.

=> On obtient le spectre d'émission du sodium formé de raies claires sur un fond noir.

=> Manifestation de l'émission atomique.

### Expérience 3

Association sur le même trajet optique des deux sources précédentes : arc électrique puis flamme du bec Bunsen.

=> On obtient un spectre comportant des raies sombres sur un fond noir. Ces raies sombres se situent à l'endroit des raies d'émission du sodium. Le « renversement des raies » résulte de la présence dans la flamme d'une large proportion d'atomes de sodium restés à l'état fondamental qui absorbent aux mêmes longueurs d'ondes d'émission de ces mêmes atomes.

=> Manifestation de l'absorption atomique

Lorsqu'on disperse la lumière d'un arc électrique (servant à l'époque de source de lumière blanche), avec un prisme, on obtient un spectre continu (fig. 13.1-1). Si on substitue à la source précédente un bec Bunsen dans lequel on projette un peu de chlorure de sodium, on obtient le spectre d'émission de cet élément formé de raies (images de la fente d'entrée) dont le doublet jaune bien connu et situé à 589 nm (fig. 13.1-2 et 13.2). Cette partie de l'expérience illustre l'*émission de flamme*. En fin, si on associe sur le même trajet optique les deux sources précédentes, arc électrique puis flamme du bec Bunsen, on obtient un spectre qui, contrairement à la figure 13.1-1, comporte des raies sombres à l'endroit des raies d'émission du sodium (fig. 13.1-3). Ce « renversement des raies » résulte de la présence dans la flamme d'une large proportion d'atomes de sodium restés à l'état fondamental qui absorbent les

mêmes fréquences que les atomes de sodium excités émettent. C'est une manifestation de l'*absorption atomique*.

## II-2) PHÉNOMÈNES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION ATOMIQUES

### 1. Absorption atomique

L'absorption atomique est le phénomène observé lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité. Il en résulte un spectre de raies noires sur fond clair (**Spectre d'absorption**).

### 2. Émission atomique

L'émission atomique est le phénomène observé lorsqu'un rayonnement électromagnétique est émis par des atomes ou des ions excités qui retournent à l'état fondamental. Il en résulte un spectre de raies claires sur fond noir (**Spectre d'émission**).

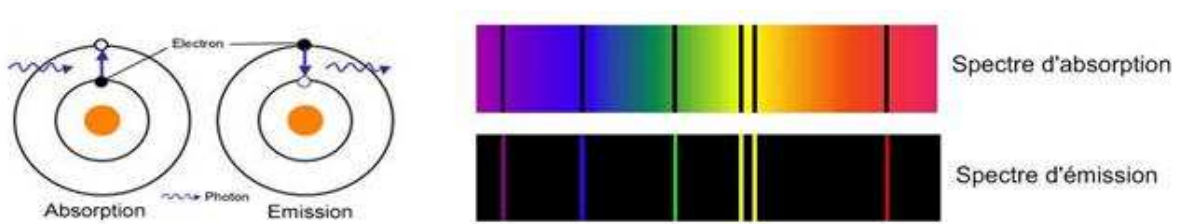


figure 02 : Phénomènes d'absorption et d'émission atomiques

### NB

Les deux techniques mettent en jeu des atomes libres à l'état de vapeur. L'appareillage va donc produire une vapeur atomique à partir de l'échantillon ce qui induit la destruction de la molécule à analyser, il est ainsi possible de doser simultanément toutes les formes d'un même élément.

## II -3). ASPECTS THÉORIQUES DE L'ABSORPTION ET DE L'ÉMISSION ATOMIQUES

### a. Loi de Beer-Lambert

✓ En spectrométrie d'absorption atomique, on mesure l'absorbance :

$$A = K.c$$

**A** : Absorbance (sans unité)

**c** : Concentration de l'élément

**k** : Coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

✓ En spectrométrie d'émission atomique on mesure l'intensité du rayonnement émis :

$$I_e = K.c$$

**I<sub>e</sub>** : Intensité du rayonnement émis

**c** : Concentration de l'élément

**k** : Coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

### b. la loi de kirchoff

« Un corps, soumis à certaines conditions d'excitation, ne peut émettre que des radiations qu'il est susceptibles d'absorber dans les même conditions ».



Tout corps chimique peut absorber certaines radiations qu'il émet lui-même. C'est-à-dire : lorsque un atome à l'état libre est porté à une température élevée ou irradié avec une source lumineuse du domaine du proche UV-visible, on favorise le passage d'un électron externe de l'état fondamental à l'état excité. D'où l'absorption de l'énergie.

Inversement, lorsque l'atome revient spontanément à son état fondamental, il peut réémettre cet excédent d'énergie sous forme des photons.

### c. Loi de distribution de Maxwell-Boltzman

Permet de calculer l'effet de la température sur chaque transition :

$$(N_n/N_0) = (P_n/P_0) \exp(-E_n/kT)$$

Avec :

$N_n$ : nombre d'atomes sur l'état excité  $n$ ;

$N_0$ : nombre d'atomes sur l'état fondamental  $0$ ;

$P_n$  et  $P_0$ : poids statistiques de l'état excité et de l'état fondamental;

$E_n$ : énergie de l'état  $n$  par rapport à l'état fondamental ou potentiel d'excitation;

$k$ : constante de Boltzman ( $1,380\ 658\ 10^{-23}\ \text{J.K}^{-1}$ )

$T$ : température absolue de Kelvins.

Soit les données du tableau suivant :

Tableau 01 : Evolution de  $N_n/N_0$  de quelques éléments en fonction de la température

Elément	Energie d'excitation (eV)	Longueur d'onde (nm)	$N_n/N_0$		
			2000 K	3000 K	4000 K
Na	2,11	589	$1,0\ 10^{-5}$	$6,0\ 10^{-4}$	$4,5\ 10^{-3}$
Ca	2,93	423	$1,2\ 10^{-7}$	$3,6\ 10^{-5}$	$6,1\ 10^{-4}$
Cu	3,82	325,0	$4,8\ 10^{-10}$	$3,7\ 10^{-7}$	$3,1\ 10^{-5}$
Zn	5,80	214	$7,3\ 10^{-15}$	$5,7\ 10^{-10}$	$1,5\ 10^{-7}$

En SAA, l'absorbance dépend de  $N_0$  (Proportion de la population d'atomes à l'état fondamental):

La SAA est réalisée à des températures moins élevées.

En SEA, l'absorbance dépend de  $N_n$  (Proportion de la population d'atomes excités):

La SEA est réalisée à des températures plus élevées.

### III. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLONS

Afin de simplifier la composition des échantillons à analyser, il est nécessaire de procéder à une minéralisation pour éliminer les composés organiques du moment où il s'agit d'analyses élémentaires.

Tableau 02 : Procédés de minéralisation – Avantages et inconvénients

Procédé	Avantages	Inconvénients
Minéralisation par voie sèche (four à moufle)	- Peu coûteuse - Le poids de l'échantillon peut être augmenté	- Perte d'éléments volatils (Cl, As, Hg ...). - Contaminations. - Formation de silicates non solubles.

Minéralisation par voie humide (Acides forts)	- Moins de pertes et moins de contaminations	- Acides dangereux - Très longue
Minéralisation assistée à micro-ondes	- Rapide - Pas de pertes volatiles - Contamination minimisée	- Equipement coûteux

## DEUXIÈME PARTIE : SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

### I. DÉFINITION

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et/ou quantitative basée sur le phénomène d'absorption du rayonnement électromagnétique UV-Visible par les vapeurs atomiques dans un domaine énergétique de l'ordre des transitions électroniques.

### II. PRINCIPE

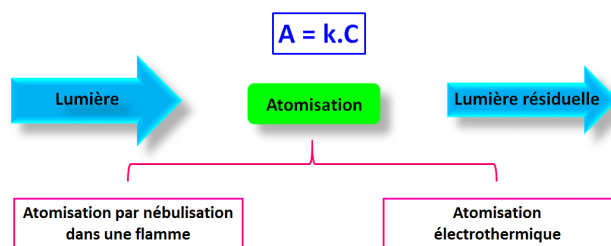


Figure 03 : Principe de la spectrométrie d'absorption atomique

- L'échantillon est réduit en vapeur atomique.
- Les atomes à l'état fondamental absorbent le rayonnement spécifique.
- L'absorbance est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément à doser.

### III. APPAREILLAGE : (figure 4)

En SAA, on obtient les vapeurs atomiques par :

- Atomisation par nébulisation dans une flamme
- Atomisation électrothermique

#### a) Atomisation par nébulisation dans une flamme :

##### 1. L'atomiseur

- L'atomiseur est un bruleur à fente laminaire, alimenté par un mélange combustible/comburant.
- L'échantillon est aspiré et fragmenté en fines gouttelettes par un nébuliseur pneumatique.
- L'aérosol formé arrive dans une chambre de nébulisation où les gouttelettes les plus grosses sont éliminées.

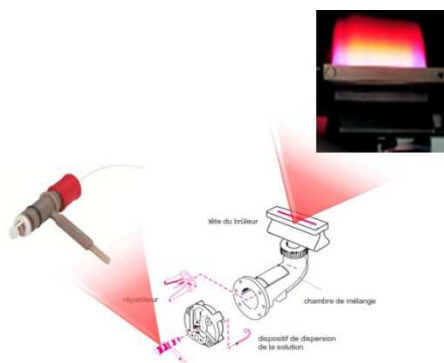


Figure 05 : Bruleur à fente laminaire

## 2. La flamme

La flamme produite est laminaire, sa température dépend de la nature du mélange combustible/comburant.

Tableau 03 : Températures limites de quelques mélanges combustible/comburant

Mélange combustible/comburant	T° maximale (°C)
Butane/air	2200
Acétylène/air	2600
Acétylène/oxyde nitreux (N <sub>2</sub> O)	3000
Acétylène/O <sub>2</sub>	3400

**NB**

Selon la nature du mélange combustible/comburant, certains éléments se prêteront mieux à l'analyse comparés à d'autres.

### b) Atomisation électrothermique :

L'atomiseur est un four graphite.

#### 1. Le four

Il s'agit d'un tube cylindrique de 2 à 3 cm de long et de 0.5 cm de diamètre, en graphite de conductibilité thermique uniforme chauffé par effet Joule (Cycles de chauffage).

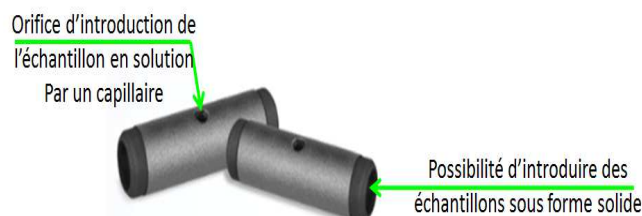


Figure 6 : Four graphite

#### 2. Programme de température

Le chauffage du four se fait selon un programme spécifique pour l'analyte en 04 étapes.

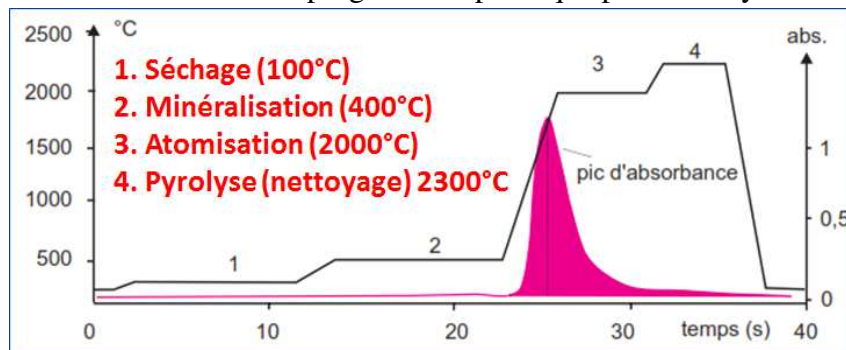


Figure 7 : Programme de température en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

**NB**

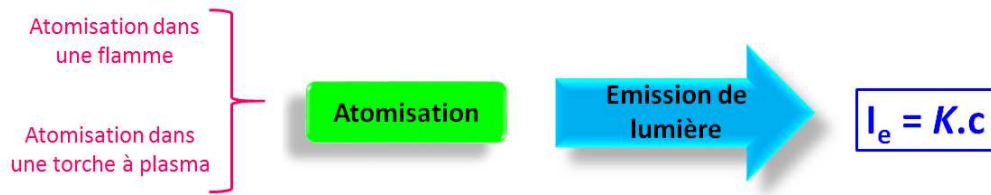
Comme le cycle de chauffage comprend une étape de minéralisation, les échantillons solides peuvent être analysés directement sans traitement préalable et/ou mise en solution, ce qui présente un avantage pour l'analyse des éléments volatils.

## PARTIE III : SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE

### 1. DÉFINITION

La spectrométrie d'émission atomique est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et quantitative basée sur le phénomène d'émission du rayonnement électromagnétique UV-Visible par les vapeurs atomiques dans un domaine énergétique de l'ordre des transitions électroniques.

## 2. PRINCIPE



**Figure 8: Principe de la spectrométrie d'émission atomique**

- L'échantillon est introduit au niveau de l'atomiseur, ce dernier joue un double rôle :
  - Production de vapeurs atomiques.
  - Excitations des atomes.
- Après excitation, le retour à l'état fondamental est accompagné d'émission de rayonnements spécifiques de l'élément à doser (ou des éléments à doser).
- L'intensité du rayonnement émis est proportionnelle à la concentration de l'analyte considéré.

### NB

- La SEA permet une analyse élémentaire qualitative de composition, c'est-à-dire, qu'il est possible d'identifier les éléments d'un échantillon de composition inconnue contrairement à la SAA, où on ne dose que l'élément pour lequel le spectromètre a été préparé par le choix de la lampe de l'élément à analyser.
- Après excitation, pour chaque atome, il existe une centaine de possibilités de retour à l'état fondamental et pour chacune un rayonnement de longueur d'onde spécifique est émis. Ainsi, le spectre de l'émission atomique présente plusieurs raies d'émission, qui constituent une empreinte de l'élément à doser tandis qu'en SAA, les mesures se font sur une longueur d'onde, sélectionnée par la bande passante (le spectre présente une seule bande d'absorption).

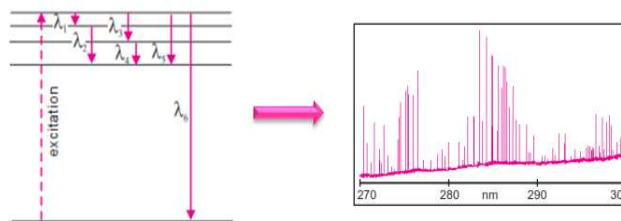


Figure 9 : Transitions énergétiques pendant l'émission atomique

### III. APPAREILLAGE :

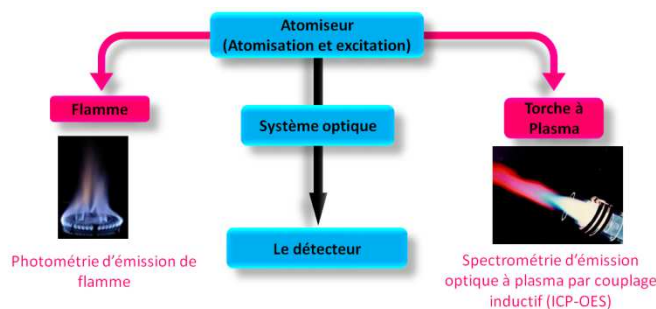


Figure 10 : L'appareillage en spectrométrie d'émission atomique

En SEA, il existe deux types d'atomiseurs :

- La flamme (Photométrie d'émission de flamme).
- La torche à plasma (Spectrométrie d'émission optique à plasma par couplage inductif = Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ICP-OES).

- La flamme : Atomisation de l'échantillon et excitation des atomes réduit en vapeurs.

- Le filtre interférentiel : Permet de sélectionner la raie de résonance de l'élément à doser.
- Raie de résonance : Il s'agit de la raie la plus intense du spectre d'émission atomique qui correspond à la transition la plus facile et la moins énergétique.
- Photomultiplicateur : Permet la conversion des rayonnements émis en courant électrique qui sera amplifié et mesuré par un ampèremètre.

**NB**

- La photométrie de flamme est une technique très ancienne dont l'appareillage n'est pas très sophistiqué.
- Comme la température de la flamme n'est pas très élevée (environ 2000 °K), les photomètres les plus courants permettent surtout le dosage des métaux alcalins: Potassium, Sodium, Lithium ...

## V. SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION OPTIQUE A PLASMA PAR COUPLAGE INDUCTIF (ICP-OES) :

- **La torche à plasma** : La torche à plasma est l'atomiseur qui permet aussi l'excitation et/ou l'ionisation des atomes.

- Le polychromateur** : Permet la dispersion des raies émises.
- Le capteur CCD** : Permet de convertir les rayonnements émis en spectre 3D.

**Le plasma :**

Le plasma est le quatrième état de la matière.

Il s'agit d'un gaz ionisé où les électrons ont arrachés de leurs orbitales atomiques.

Le plasma est constitué d'atomes isolés à l'état d'équilibre entre leur forme neutre et forme ionisée (1 à 2 %) et d'électrons (10<sup>8</sup>/cm<sup>3</sup>) assurant la neutralité du milieu.

2. L'ICP (Induced Coupled Plasma = Plasma à Couplage Inductif)

L'ICP est un plasma d'argon confiné par un champ magnétique créé par radiofréquence :

- La température atteint 10 000 °K.
- A cette température, il y a excitation et/ou ionisation des atomes.
- L'ionisation permet le couplage de l'ICP à la SM (Spectrométrie de masse).

## **: APPLICATIONS**

### I. DOMAINES D'APPLICATION : ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

- Analyse environnementales : Sols, plantes ...
- Analyse des denrées alimentaires : Métaux dans le poisson, les céréales.
- Métallurgie et pétrochimie : La céramique, le verre, les alliages, le pétrole ...
- Médecine : Métaux lourds dans les cheveux, les ongles ...
- Industrie pharmaceutique : Matière première et produit finis.

## 2. APPLICATIONS PHARMACEUTIQUES : ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

- Identification et dosage des substances actives ou des principes actifs lors du contrôle des matières premières ou des produits finis pharmaceutiques à base de minéraux (fortifiants, tonifiants, anti-stress ...).
- Contrôle des impuretés élémentaires et des métaux lourds qui ont pour origines :
  - Les catalyseurs et les réactifs métalliques utilisés dans la voie de synthèse des substances actives et excipients.
  - Les lignes de production et de transfert
  - Le conditionnement du vrac

### CONCLUSION

Tableau 05: Tableau comparatif entre les différentes techniques spectrométriques atomiques d'absorption et d'émission

	Nature de l'élément	Sensibilité	Vitesse de l'analyse	Coût
SAA-flamme	Métaux de transition (Fe, Cu, Mn, Co...)		La plus longue	+
SAA-four	Mg, Al, Si Métaux de transition et métaux lourds	++		++
SEA-flamme	Alcalins Li, Na, K, Rb, Cs			-
SEA-ICP	Tout les éléments du tableau périodique sauf les non métaux.	++ ++		++++