

Licence Science de la Mer et de l'Environnement

Physique Générale

Chapitre 6 : Analyse non destructive par voie optique

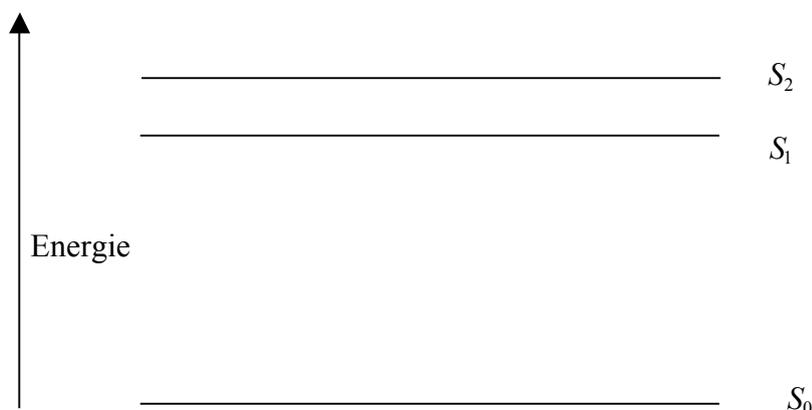
1 – Introduction

Les méthodes d'analyse chimique traditionnelles sont destructives et lentes. Il faut utiliser par exemple des réactifs chimiques qui détruisent le matériau à analyser. Depuis quelques décennies des méthodes physiques ont été développées pour faire des analyses plus rapides, plus automatisées, et en général plus précises et sensibles. En particulier les méthodes optiques sont largement utilisées avec les avantages cités ci-dessus.

2 – Principe des méthodes optiques

Un atome est composé d'un noyau positif autour duquel tournent des électrons. Ceux-ci sont à des niveaux quantiques bien définis. A température ambiante, les électrons sont principalement au niveau fondamental. Plus la température d'un corps est élevée, plus les électrons montent à des niveaux supérieurs. Ils retombent rapidement au niveau fondamental. Dans une ampoule à incandescence, le fil de tungstène du filament est chauffé par effet Joule à haute température. Les électrons du métal sont excités, et montent à des niveaux quantiques d'énergie plus élevés, mais retombent en émettant de la lumière. On peut également faire monter un électron du niveau fondamental à un niveau supérieur en envoyant une onde lumineuse dont l'énergie est supérieure à la différence entre les deux niveaux.

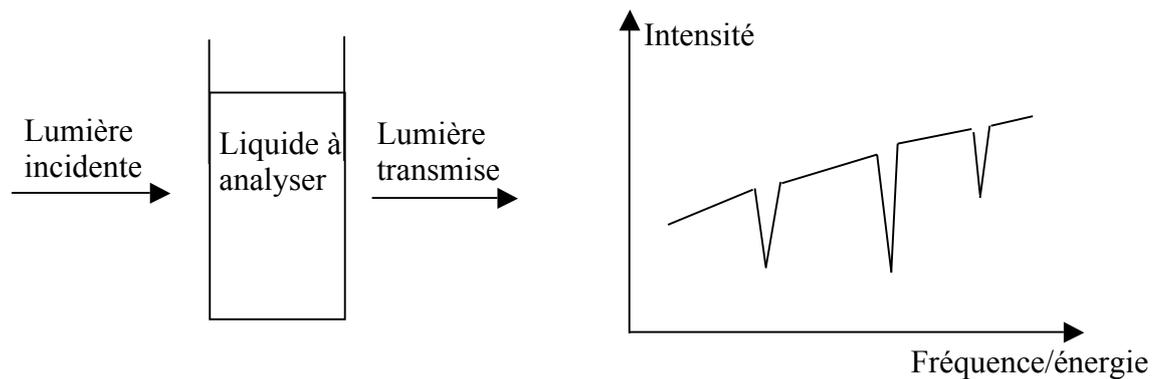
Sur la figure sont représentés trois niveaux d'énergie : le niveau fondamental S_0 , et deux états excités S_1 et S_2 . Si on envoie une excitation optique, c'est à dire des photons ayant une énergie supérieure à $S_2 - S_0$, un électron pourra être enlevé du niveau S_0 , et être amené au niveau S_2 . L'électron situé au niveau S_2 , va retomber soit directement au niveau S_0 , soit va transiter par le niveau intermédiaire S_1 avant de retomber sur le niveau S_0 . Dans chacun de ces cas, une onde électromagnétique sera émise ayant une énergie $h\nu = S_2 - S_0$ ou $h\nu = S_1 - S_0$.



3 – Analyse chimique par absorption de lumière

Les différentes transitions dont nous venons de parler ont des valeurs qui dépendent de l'atome ou de la molécule considérée. On peut donc, en connaissant précisément les spectres de fréquence mesurés déterminer la composition chimique de l'élément analysé.

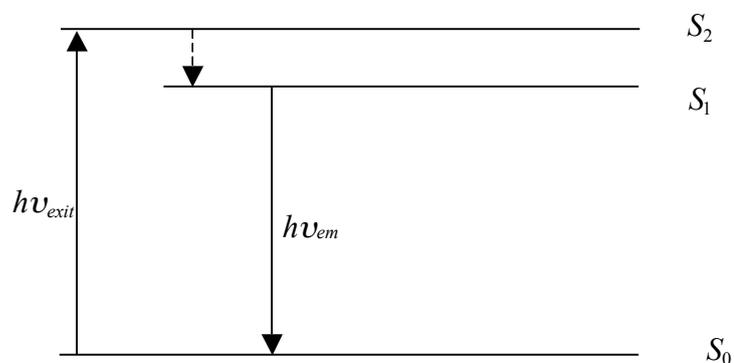
En pratique on peut utiliser une méthode d'absorption optique, où en faisant varier la longueur d'onde de la lumière émise, donc de l'énergie des photons, observer des pics d'absorption dans la lumière transmise. Chaque pic correspond à l'énergie nécessaire pour exciter un électron d'un niveau électronique donné à un autre niveau. Sur la figure, on représente schématiquement un tel dispositif.



Avec cette méthode d'absorption, on peut identifier une molécule avec précision en regardant le pic d'absorption. La hauteur du pic est proportionnelle à la quantité de matière de cet élément. On peut obtenir des résultats quantitatifs en calibrant la cellule avec un composé de composition connue.

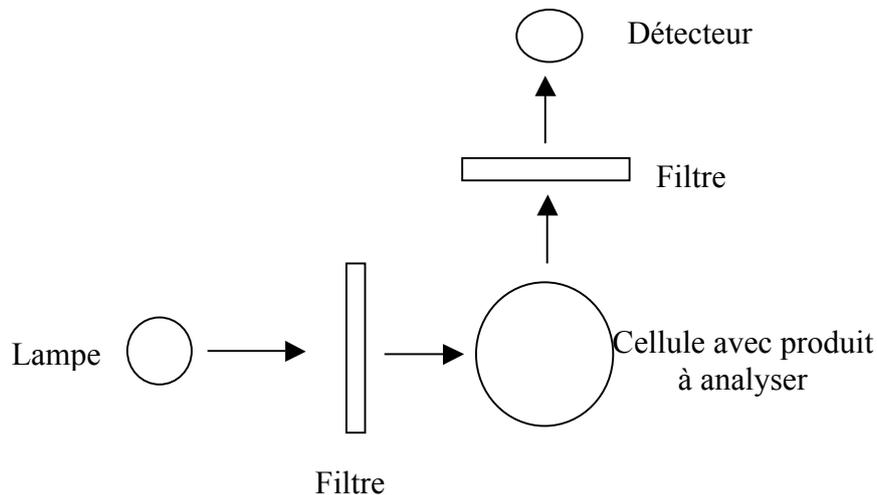
4 – Analyse chimique par fluorescence

dans le cas de l'absorption atomique, on regarde la quantité de lumière utilisée pour exciter des électrons d'un niveau bas vers un niveau plus élevé. Dans le cas de la fluorescence, on regarde la lumière ré-émise lorsque l'électron retourne à son niveau fondamental comme décrit sur la figure. C'est le diagramme de Jablonski.



Un électron du niveau fondamental S_0 est excité par une lumière de fréquence d'excitation ν_{excit} . Cet électron atteint le niveau S_2 , tombe au niveau S_1 , et redescend au niveau S_0 en émettant une lumière de fréquence $\nu_{em} < \nu_{excit}$. Les électrons ne restent sur les niveaux excités pendant des périodes variables de l'ordre de 1 à 10ns.

Sur la figure nous montrons un schéma simplifié d'un tel dispositif.



Description de l'appareillage

La lampe

Différentes lampes sont utilisées :

- Lampes au xénon avec une longueur d'onde comprise entre 190 et 1200nm
- Lampes à vapeur de mercure, en mettant un revêtement fluorescent on peut obtenir d'autres longueurs d'onde.
- Les lasers, permettent de nombreuses possibilités
- Les LED, Diodes Electro Luminescentes sont très pratiques

Le filtre incident

Il permet d'éliminer les longueurs d'onde qui ne sont pas utilisées dans l'analyse quand la lumière est poly chromatique, comme dans le cas de l'utilisation de lampes comme source de lumière.

La cellule

Elle contient le produit à analyser. En général, elle a un diamètre d'une dizaine de millimètres.

Le filtre de détection

Il sert à éliminer la lumière parasite, en particulier la lumière incidente pour ne pas saturer le détecteur.

Le détecteur

Le plus souvent c'est un photo multiplicateur. On utilise aussi des photos diodes au silicium.