

Université de Marne la Vallée

Année 2002-2003

LICENCE DE CHIMIE PHYSIQUE

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE MINERALE

R. Losno

SOMMAIRE

SOMMAIRE	3
TP N° 1: DOSAGES COLORIMETRIQUES. SILICE (SiO₂) ET PHOSPHATES (PO₄³⁻, HPO₄²⁻, ...)	4
LA SILICE	4
RÉACTIFS UTILISÉS:	5
MÉTHODE D'ÉTALONNAGE:	5
DOSAGE DES PHOSPHATES	7
PRÉPARATION DU RÉACTIF COMBINÉ:	7
RÉFÉRENCES:	8
PRINCIPE DU COLORIMÈTRE:	8
TP N° 2: LES COMPLEXES SYNTHÈSE ET ANALYSE, SPECTRES	9
SYNTHÈSE ET ANALYSE D'UN COMPLEXE: CHLORURE D'HEXAAMINE NICKEL (II) Ni(NH ₃) ₆ Cl ₂	9
PREMIÈRE PARTIE: SYNTHÈSE.....	9
<i>Mode opératoire</i>	9
DEUXIÈME PARTIE: DOSAGE COMPLEXOMÉTRIQUE.....	9
<i>Principe</i>	9
<i>Mode opératoire</i>	10
TROISIÈME PARTIE: DOSAGE ACIDO-BASIQUE	10
<i>Principe</i>	10
<i>Mode opératoire</i>	10
SPECTRES ÉLECTRONIQUES	11
<i>Complexes à étudier</i> :	11
TP N° 3: ANALYSE DE MÉTAUX EN ABSORPTION ATOMIQUE	14
PRÉSENTATION GÉNÉRALE	14
LA SOURCE DE RAIES ATOMIQUES	15
LE DISPOSITIF D'ATOMISATION	15
LE DÉTECTEUR.....	16
L'ENREGISTREMENT DU SIGNAL	17
ÉMISSION ATOMIQUE.....	17
MANIPULATION PROPOSÉE:	17

Principes et organisation de ces travaux pratiques

Les manipulations proposées sont prévues pour durer une journée entière, la pause de midi devant être mise à profit pour laisser se produire des séchages, attaques lentes ou autre. Il ne sera pas possible de rendre un travail satisfaisant sans une réelle préparation du sujet. Pour pouvoir rédiger un compte rendu correct, il sera nécessaire de prendre des notes le plus détaillé possible de toutes les étapes, difficultés et résultats de la journée. Il vous faut donc vous munir d'UN CAHIER servant à enregistrer l'ensemble des événements de ces trois journées.

Le compte rendu sera un rapport scientifique de 8 pages maximum, accompagné des graphiques commentés nécessaires. Il devra faire apparaître la manière dont le sujet a été compris, les difficultés rencontrés et les moyens employés pour les surmonter. Enfin, les résultats numériques seront rassemblés dans des tableaux et abondamment commentés et surtout argumentés. C'est de cette façon que vous apprendrez à communiquer vos travaux scientifiques.

**TP N° 1: DOSAGES COLORIMÉTRIQUES.
SILICE (SiO₂) ET PHOSPHATES (PO₄³⁻, HPO₄²⁻, ...)**

Le but de ce TP est de mesurer les teneurs en silicium et en phosphore de différentes substances.

La silice

Le silicium, Si, est un élément très abondant à la surface de la terre, sous forme de silice SiO₂ cristallisé en quartz, parfois amorphe, et aussi de silicates de magnésium, d'aluminium, de fer, etc... A température ambiante et aux pH habituels, l'eau peut dissoudre assez bien la silice amorphe et certains silicates, mais n'attaque le quartz qu'en milieu basique et à température élevée. Il faut en effet un million d'années pour enlever 1 mm d'épaisseur à une paroi de quartz avec de l'eau pure à 20°C. En revanche, de grandes quantités de quartz peuvent être dissoutes plus rapidement dans des couches plus profondes de l'écorce terrestre, à des température et donc des pressions très élevées proche du point critique de l'eau, et en milieu basique. De tels écoulements géothermiques s'acidifiant lentement donnent en quelques dizaine de milliers d'années de beaux cristaux de quartz que l'on peut exposer dans des musées s'ils sont très purs ou bien fondre (vers 1600°C) pour en faire des instruments divers pour la chimie ou encore l'industrie de l'éclairage (ampoules halogènes par exemple). Contrairement au verre qui possède un large domaine de température où il se ramollit et où on peut le souffler facilement, le quartz n'est malléable que dans un domaine de température très étroit. C'est cette difficulté de travail qui en fait un matériau coûteux (un bécher en quartz de 150 ml coûte 10 fois le prix du même en Pyrex™).

Les torrents et les rivières érodent la surface de la terre, entraînant la roche des reliefs vers les embouchures des fleuves. Cette érosion n'est transportée que pour les 2/3 sous forme de granulats (érosion mécanique) solides bien visibles, alors qu'environ 1/3 des matériaux est dissout pendant son transport (érosion chimique). L'érosion mécanique appauvrira la surface des montagnes en ses composantes les plus friables, alors que l'érosion chimique le fera pour ses composant les plus solubles, ou les moins insolubles. Mis à part les halogènes, alcalins et les alcalino-terreux largement transportés vers les océans, avec un faible espoir de retour sur les hauteurs, le silicium sous forme de silice est parmi les éléments les moins insolubles. En effet, il s'hydrate pour former l'acide orthosilicique Si(OH)₄ qui est sa forme prédominante en solution aqueuse. Si la concentration augmente (au delà de 100 mg/L), alors on peut voir apparaître des dimères par déshydratation : (OH)₃Si-O-Si(OH)₃ qui évoluent rapidement vers de longues chaînes colloïdales qui précipitent en gels (gels de silice) par réticulation. Ces gels sont fortement hygroscopiques et servent de desséchants. On y rajoute parfois des sels de cobalt, bleus quand ils sont secs et roses quand le gel se sature en molécules d'eau. Si on augmente l'alcalinité de l'eau jusqu'à un pH supérieur à 9, l'acide s'ionise et la solubilité de l'oxyde de silicium croit alors fortement. Les polymères n'y sont plus stables et on observe en solution des ions silicate Si(OH)₃O⁻, Si(OH)₂O₂²⁻, etc... On utilise aussi parfois le silicate de sodium ou de potassium comme base, dans les lessives ou dans les décapants de peinture par exemple.

Sa solubilité moyenne dans l'eau permet à l'élément silicium d'être présent partout sur terre, à la fois sur les continents et dans les océans. Les végétaux l'ont alors largement utilisé et il participe activement à la structure ligneuse des plantes, et aussi au squelette du plancton marin. Entre autre, la dureté de l'oxyde de silicium protège les herbes de la voracité herbivores en usant régulièrement leur dents. On trouvera donc davantage de silice dans les herbes que dans les feuilles.

Dans ce TP, on va utiliser une méthode de dosage de l'acide orthosilicique ou des silicates, en exploitant la coloration bleu d'un complexe obtenu par réduction de la combinaison de cet acide

avec l'ion heptamolybdate. On pourra ainsi mesurer par exemple la concentration en silice dissoute dans des eaux minérales (rarement indiquée sur les bouteilles, si ce n'est de manière allusive "résidu sec"), l'eau du robinet (pas beaucoup à Paris) et, après une préparation adéquate, dans différents végétaux: bois, feuille, herbe ou encore d'autre matière (os, viande, insecte, etc...).

Réactifs utilisés:



ATTENTION: ne pas utiliser d'ustensiles en verre !!!

La plupart de ces solutions seront prêtes à l'emploi.

Solution acide de molybdate d'ammonium: dissoudre 89 g de molybdate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4, 7\text{H}_2\text{O})$ dans environ 800 mL d'eau, verser 62 mL d'acide sulfurique 98% dans 80 mL d'eau, dans un bain d'eau froide pour éviter une élévation de température trop forte. Verser cet acide dans la solution précédente et compléter à 1 L. On peut stocker cette solution plusieurs mois.

Solution de tartrate de sodium: 280 g.L⁻¹, stable au moins 3 mois.

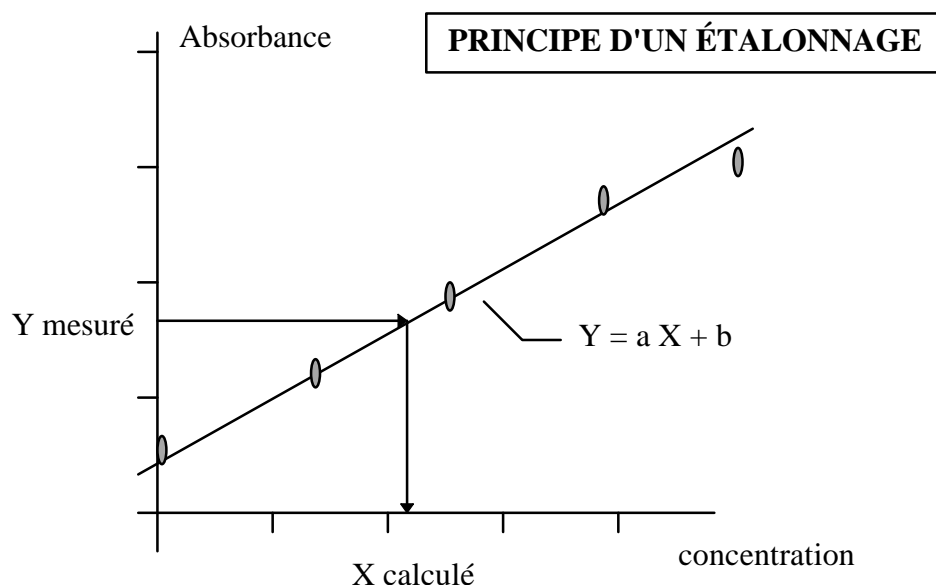
Solution réductrice: dissoudre 2,5 g de sulfite de sodium, 0,2 g de Photorex[®] et 14 g de metabisulfite de potassium dans 100 ml d'eau. Cette solution n'est stable qu'une semaine.

Protocole: mettre 20 mL d'échantillon à analyser dans une fiole de 100 mL, compléter à l'eau pour avoir 80 mL environ. Ajouter 2,5 mL de solution de molybdate acidifié, puis 10 mn après 2,5 mL de tartrate. 5 mn après, ajouter 2,0 mL de solution réductrice, puis compléter immédiatement à 100 mL en agitant bien à chaque fois. Porter à 60°C au bain-marie pendant 1/2 heure, refroidir dans la glace et mesurer l'absorbance (820 nm) de l'acide β -silicomolybdique $\text{H}_4\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ réduit ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5.6+}$). On peut adapter ce protocole en mettant de 1 à 80 mL d'échantillon avant d'y ajouter les réactifs colorants. Pour un même échantillon, l'intensité de la coloration obtenue peut alors varier d'un facteur 80. On mettra cette possibilité à profit pour effectuer l'étalonnage décrit dans la suite du texte.

Méthode d'étalonnage:

Il faut trouver la relation entre l'intensité de la coloration et la concentration en silice dissoute. Pour cela, on dispose de silice pure très divisée (à usage chromatographique). Pour préparer une solution étalon, on met au bain de sable (100°C) dans un flacon en Téflon 100 mg de silice avec 4 g de soude en pastille, et on rajoute juste assez d'eau pour déliter l'ensemble. A cette température, on obtient au bout d'une heure ou deux un gel de silicate que l'on porte à 1 L (dans une fiole en plastique). Quelle est la réaction qui a eu lieu? On peut donc utiliser cette solution à 100 ppm (100 mg.L⁻¹) de silice SiO_2 . La première opération consiste à cerner le domaine d'applicabilité de la méthode, c'est à dire la gamme de concentration où on pourra appliquer la loi de Beer-Lambert, généralement pour une absorbance inférieure à 1. Pour cela, préparer des solutions colorées correspondant à 50 ppm, 5 ppm, 0,5 ppm et 0,05 ppm. En déduire un ensemble de 5 concentrations régulièrement espacées qui permettront d'établir une relation linéaire entre l'absorbance A et la concentration C de la silice pour 20 ml d'échantillon. Faire aussi une solution où C= 0. Pour effectuer cette gamme d'étalonnage, on ne préparera pas des solutions de concentration variées, mais on utilisera la possibilité offerte de mettre de 1 à 80 ml d'échantillon. On appelle cela une gamme d'étalonnage. Prendre un point à une

absorbance moyenne (entre 0,3 et 0,6) et en faire un spectre complet ($A = f(\lambda)$). Préparer également par une voie indépendante une solution de silice pure à une concentration connue comprise dans la gamme de mesure et tester la valeur de l'étalonnage avec cette solution. Faire de même avec une solution de soude pure pour vérifier l'absence de contamination par la silice dans la soude et/ou le matériel ayant servi à effectuer les préparations.



Mesurer alors directement la silice dissoute dans l'eau du robinet, et différentes eaux minérales. Attention, pour les eaux "riches" il faudra faire une dilution. Discuter de ces valeurs avec la provenance de l'eau (nature du sol et des roches de la région de production). Peser un grand bécher propre, y mettre 50 ml d'eau et laisser évaporer à sec (étuve à 105°C). Peser le bécher refroidi et en déduire le "résidu sec". En déduire la part de la silice dans ce résidu.

Pour obtenir des valeurs de concentration dans les végétaux, il faut d'abord les laver et les sécher pour pouvoir ramener le % de silice à la matière sèche. Peser environ 1 g de feuilles, de bois, d'herbe ou d'autre matériau. Passer à l'étuve à 105°C pendant 1 heure jusqu'à un bon séchage après les avoir rapidement nettoyés pour en enlever les particules de poussière ou de terre. Peser alors les végétaux asséchés: on obtient la perte en eau. Piler les végétaux secs, puis en choisir environ 200 mg (peser avec précision) et l'attaquer à la soude comme il a été décrit pour fabriquer l'étalon de silice. La soude a aussi l'avantage de détruire le squelette de cellulose des cellules. Porter le tout à 100 ml en évitant d'y mettre les morceaux de végétaux restant. Doser la silice dissoute dans cette solution. Si celle-ci est naturellement colorée (tannins du bois, chlorophylle des parties vertes), en mesurer l'absorbance en la diluant dans les mêmes proportions que pour l'analyse, mais sans mettre les réactifs colorants. On pourra alors la soustraire à la mesure finale pour obtenir l'absorbance due au complexe de silice. Attention, il faut aussi tenir compte de l'absorbance des réactifs. Donner alors le pourcentage massique de silice SiO_2 dans la plante ou la substance. Comparer aux valeurs publiées dans la littérature.

Afin de tester la **répétabilité** de la méthode, effectuer plusieurs mesures indépendantes pour un même échantillon et aussi pour une même solution étalon. L'écart type expérimental σ sur les teneurs en silice mesurées donne alors une valeur de la **répétabilité** de la mesure et donc de

l'incertitude sur la valeur de la teneur en silice des échantillons: $\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - m)^2}{n-2}}$. m est la valeur

moyenne, n le nombre de mesures et x_i la valeur de la concentration mesurée pour la détermination i .

Si on a le temps et le matériel, on pourra brûler une quantité connue de plante dans un têt à combustion, au four à 600°C et en peser les cendre. On a alors transformé tout le carbone organique en dioxyde gazeux. On obtiendra alors la part de silice dans ce qui est appelé le résidu inorganique.

Dosage des phosphates

On emploiera la méthode du complexe au molybdate d'ammonium décrite par Murphy et Riley (1962). Dans certaines conditions, la réaction du molybdate d'ammonium et des phosphates produit quantitativement un complexe bleu.

Le phosphore est un élément indispensable à la vie, en combinaison avec des protéines dans diverses bio-molécules, et particulièrement l'Adénosine-TriPhosphate (ATP) et Adénosine-DiPhosphate (ADT) qui stockent l'énergie dont ont besoin les cellules pour vivre. Il peut être aussi un poison violent sous forme de phosphines (l'équivalent des amines en remplaçant l'atome d'azote par un atome de phosphore) ou d'autres organo-phosphorés utilisés comme pesticides ou malheureusement comme neurotoxiques pour la guerre chimique. Indispensable à la vie, il n'est pas toujours présent en quantités satisfaisantes pour l'agriculture et fait partie, sous forme de phosphates, de la composition des engrais. Il forme des sels très stables avec les métaux bivalents, donc particulièrement les alcalino-terreux. A l'état naturel, on le trouve dans divers minéraux sous la forme de phosphates, par exemple dans la fluoroapatite $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2]$. Ce minéral est un constituant de l'émail dentaire et des os.

En chimie, on s'en sert sous la forme du pentachlorure PCl_5 comme agent chlorurant de molécules organiques, ou de decaoxyde de tétraphosphore (P_4O_{10}) comme desséchant extrêmement efficace. Les polyphosphates obtenus par déshydratation intermoléculaire de l'acide phosphorique sont des agents chélatants en solution aqueuse. Ils sont très efficaces avec les alcalino-terreux et particulièrement le calcium Ca^{2+} . On en a donc beaucoup mis dans les lessives, les anti-calcaire et les adoucissants de linge où ils ont montré leur efficacité. Malheureusement, le phosphore étant assez rare dans l'environnement, c'est souvent un facteur limitant dans la croissance des biotopes lacustres qui ont développé toutes sortes de procédés pour le conserver. Un apport massif de phosphate dilué dans les rejets domestiques va complètement désorienter ces écosystèmes et peut aboutir à leur destruction rapide par un large excès de croissance végétale qui va finir par consommer tout l'oxygène dissout dans l'eau en pourrissant. On parle alors de l'eutrophisation du lac dans lequel tous les animaux vont mourir par manque d'oxygène, qui va dégager une odeur putride (phosphines, sulfures organiques), et où ne vont subsister que les quelques rares espèces végétales de surface.

Préparation du réactif combiné:

Un réactif dit combiné est préparé le jour même, en mélangeant d'abord 10 mL d'acide sulfurique à 50% avec 50 mL d'eau. Puis, après avoir refroidi l'ensemble dans la glace pour combattre l'échauffement dû à la dissolution de l'acide sulfurique, nous rajoutons 1 g de molybdate d'ammonium et 40 mg de tartrate double d'antimoine et de potassium, l'antimoine catalysant la formation du phospho-molybdate. On porte ensuite à 100 mL avec de l'eau. Nous préparons en même temps 100 mL d'une solution d'acide ascorbique à 20 g.L^{-1} .

Nous mesurons, à 885 nm, la coloration bleue du phospho-molybdate d'ammonium 30 mn après avoir porté à 25 mL, 15 ml d'échantillon additionné de 1 ml d'acide ascorbique et de 4 ml de réactif combiné. Cette durée de 30 mn correspond, à température ambiante, au compromis entre les vitesses

de formation et de destruction du complexe coloré. La gamme étalon est fabriquée par dilution d'une solution mère de phosphate de sodium.

On procédera comme pour la silice aussi bien pour la gamme d'étalonnage que pour le dosage des échantillons. Contrairement à la silice, les phosphates sont bien plus solubles en milieu acide qu'en milieu basique. On procédera donc à une attaque acide des échantillons, en rajoutant 5 mL d'eau et 15 ml d'acide nitrique concentré à 200 mg de matière sèche. Bien chauffer à ébullition. On pourra aussi doser cet élément dans deux lessives, un anti-calcaire, un adoucissant ou un engrais pour les plantes.

Références:

Morrison I.R. and Wilson A.L., "The Absorptimetric Determination of Silicon in Water, Part I: Formation, Stability and Reduction of α - and β -Molybdosilicic Acids", *Analyst*, **88**, 88-99, Février 1963.

Morrison I.R. and Wilson A.L., "The Absorptimetric Determination of Silicon in Water, Part II: Method for determining "Reactive" Silicon in Power Station Waters", *Analyst*, **88**, 100-104, Février 1963.

Morrison I.R. and Wilson A.L., "The Absorptimetric Determination of Silicon in Water, Part III: Method for determining the total silicon content", *Analyst*, **88**, 446-455, Juin 1963.

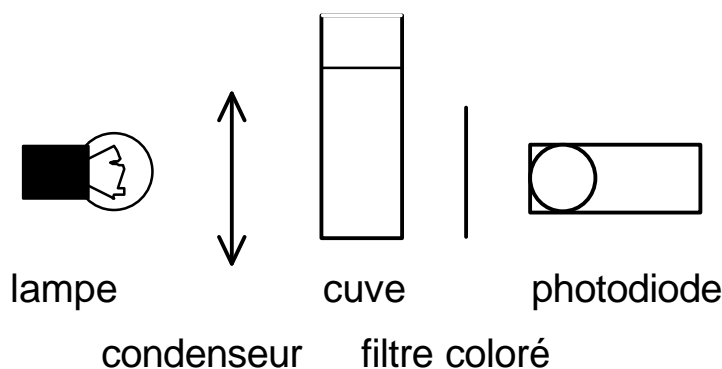
Morrison I.R. and Wilson A.L., "The Absorptimetric Determination of Silicon in Water, Part IV: Method for determining "Reactive" Silicon in Power Station Waters Containing Phosphate", *Analyst*, **88**, 100-104, Octobre 1963.

E.Merck™, Darmstadt, "Silicon, Application Note for Aquaquant® 14410, Microquant® 14792 and Spectroquant® 14794", 1989.

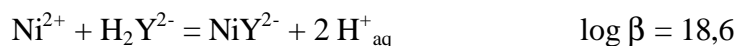
Pascal P.; "Nouveau traité de Chimie Minérale, Le silicium", Masson et Cie, 1963.

Murphy J. and Riley J.P., "A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water", *Analytical Chimica Acta*, 27, 31-36, 1962.

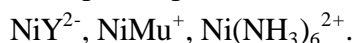
Principe du colorimètre:



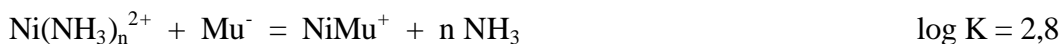
La photodiode délivre un courant proportionnel à l'intensité lumineuse, c'est à dire à la lumière transmise. Pour utiliser cet appareil, il est nécessaire de "faire le zéro" de temps en temps avec une cuve remplie d'eau. On fixe ainsi la valeur de I_0 . L'appareil affiche alors $\log(I_0/I)$. On évitera soigneusement la présence de bulles et de traces sur les parois transparentes de la cuve.



Il apparaît ainsi que le classement des complexes par stabilité décroissante est:

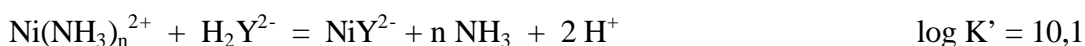


Le dosage consiste à ajouter progressivement une solution titrée d'EDTA à une solution tamponnée de pH = 10 contenant l'ion $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ et de la murexide qui sera utilisée comme indicateur coloré pour repérer la fin du dosage. Avant d'ajouter l'EDTA, une première réaction donnant le complexe NiMu^+ s'est produite.

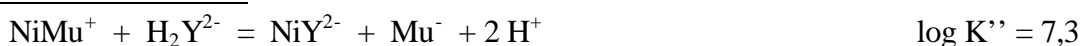


La totalité de la murexide est complexée et la quantité ayant réagi est suffisante pour que l'on voie la couleur orangée du complexe NiMu^+ . En ajoutant l'EDTA, on enchaîne deux réactions :

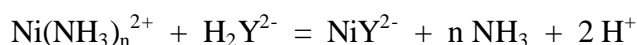
la destruction des ions $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ n'ayant pas réagi avec la murexide:



la destruction des ions NiMu^+ :



La destruction de ce complexe libère l'ion Mu^- de couleur violette. L'apparition de cette couleur est indicatrice de la fin du dosage. Globalement, le bilan du dosage consiste donc à remplacer les n ligands NH_3 par le ligand Y^{4-} .



Les ions H^+ formés sont aussitôt neutralisés par l'alcalinité de la solution (pH 10).

Mode opératoire

Dissoudre 1 g de complexe dans 100 mL de solution tamponnée. Dans un bécher de 50 mL, introduire 20 mL de cette solution et 20 gouttes de murexide. Verser dans la burette une solution d'EDTA de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Faire un premier dosage (rapide), en dépassant l'équivalence de façon à obtenir une solution violette que vous conserverez comme témoin de couleur. Reprendre le dosage dans les mêmes conditions et noter le volume équivalent (V_e) à partir duquel la coloration violette précédente apparaît. En déduire la masse molaire du complexe et donc n.

Troisième partie: Dosage acido-basique

Principe

On veut doser l'ammoniac contenu dans le complexe pour déterminer n. Le complexe est dissous dans un volume donné d'acide chlorhydrique ou nitrique de concentration connue. Lors de sa mise en solution, il est détruit et l'ammoniac libéré réagit avec l'acide qui se trouve initialement en faible excès. Le dosage consiste donc à déterminer la quantité d'acide nitrique n'ayant pas réagi avec l'ammoniac, et éventuellement les ions NH_4^+ formés. Il sera aisé de calculer ensuite la quantité d'acide ayant réagi avec une quantité égale d'ammoniac libérée par le complexe; nous remontrons finalement à la valeur de n.

Mode opératoire

Dissoudre 0,3 g de complexe dans 100 mL d'acide nitrique à la concentration $C = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Prélever à la pipette, $V = 20 \text{ cm}^3$ de cette solution dans un bécher de 50 cm^3 et doser au pH-mètre avec de la soude $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. On pourra introduire quelques gouttes de rouge de méthyle pour servir d'indicateur coloré. Quelle est la réaction de dosage ? Calculer le pH à l'équivalence. Pourquoi utilise-t-on le rouge de méthyle ?

Spectres électroniques

On va tout d'abord fabriquer des solutions contenant les complexes à observer, mais on commencera par prendre le spectre du complexe synthétisé en ayant récupéré une partie de la liqueur filtrée.

Complexes à étudier:

$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$,
 $\text{Fe}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Fe}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{FeBr}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ et $\text{FeI}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$.
 Et aussi $\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}$, $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$.

Pour les différents complexes $\text{Fe}(\text{Cl})_i(\text{H}_2\text{O})_{6-i}^{(3-i)+}$, fabriquer des solutions à concentration en chlorure variable pour déconvoluer les spectres. Préparer les complexes en solution aqueuse à partir de solutions à 1 g.L^{-1} du métal et de ligands: chlorhydrique (Cl⁻), ammoniac, EDTA et soude. Diluer les solutions à la bonne absorbance en conservant une concentration suffisante à l'anion complexant. Détailler les calculs qui ont déterminé les concentrations choisies. Interpréter les spectres à l'aide des diagrammes d'Orgel ou de Tanabé-Sugano pour en déduire le Δ° et éventuellement le paramètre B des différents complexes formés. Mesurer aussi la valeur de ϵ_λ pour les maxima des bandes d'absorption.

Constantes de stabilité des complexes (en $\log K_i$):

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}$: 4,27; 3,55; 2,90; 2,18; -0,55 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_i^{2+}$: 2,80; 2,05; 1,66; 1,3; 1,2
 $\text{Fe}(\text{Cl})_i^{3-i+}$: 1,48; 0,65; -1,0 FeBr^{2+} : 0,6; FeI^{2+} : 1,88
 $\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}$: 18,6 $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$: 18,8

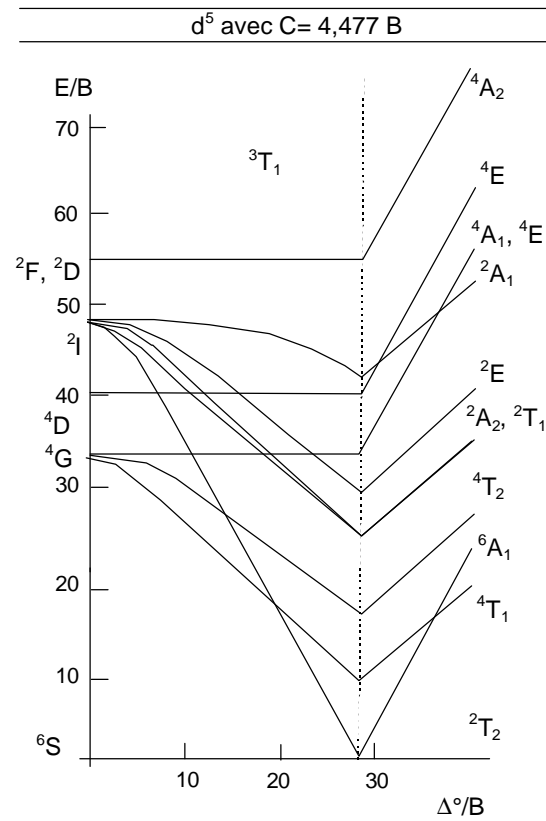
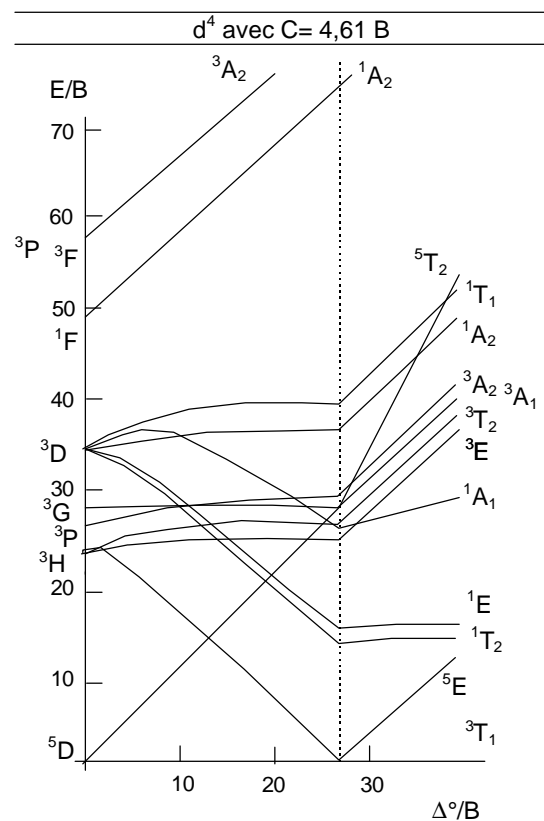
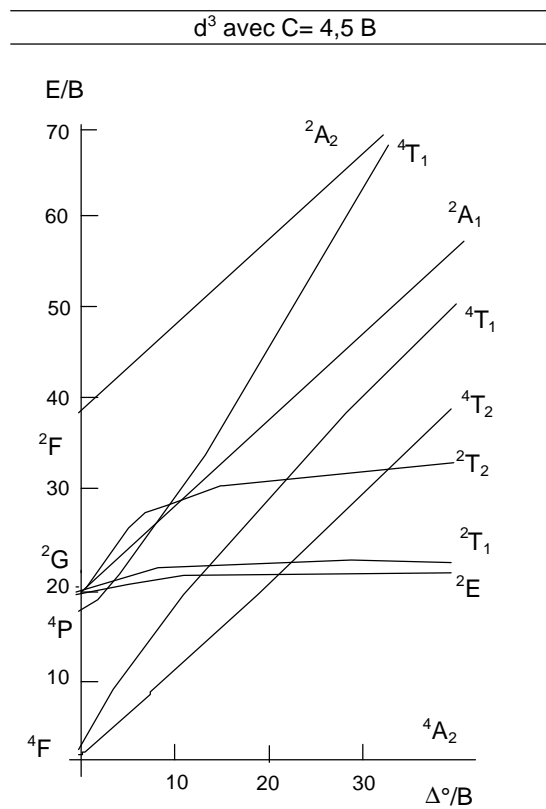
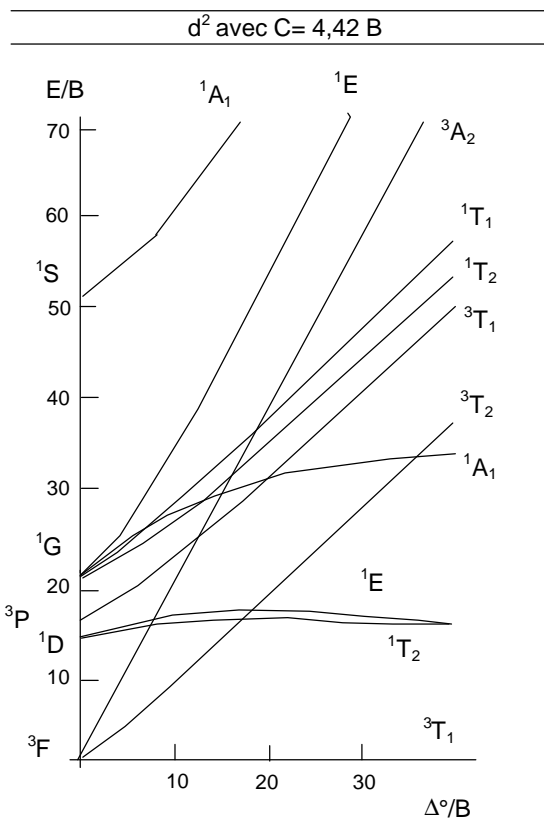
les pK_a successifs de l'EDTA sont: 1,0; 1,5; 2,0; 2,7; 6,2; 10,3.

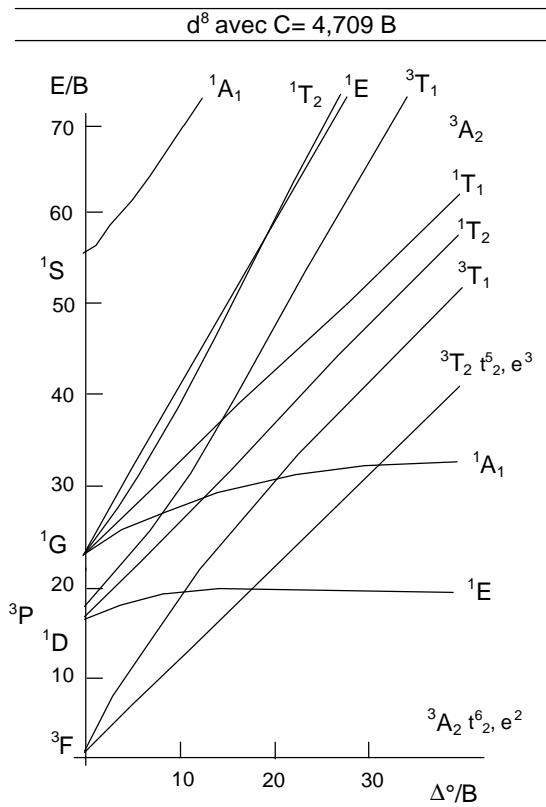
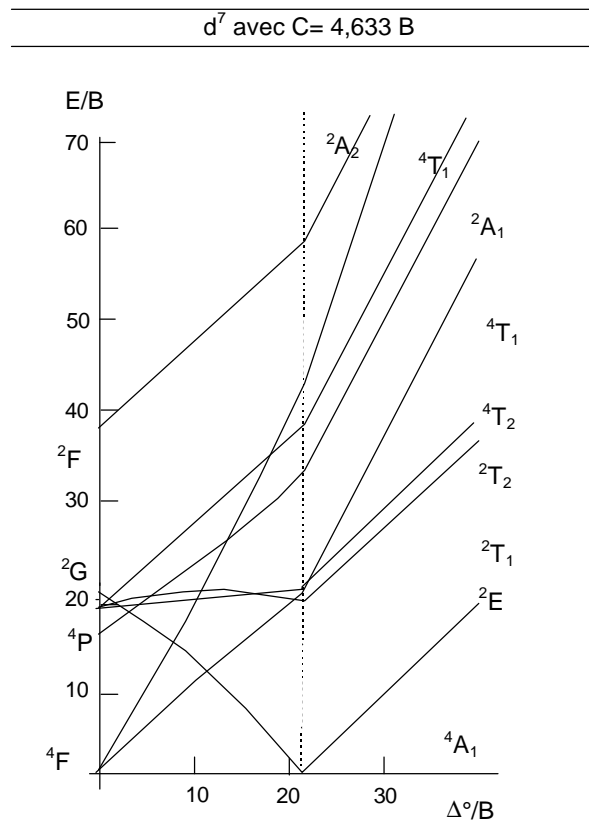
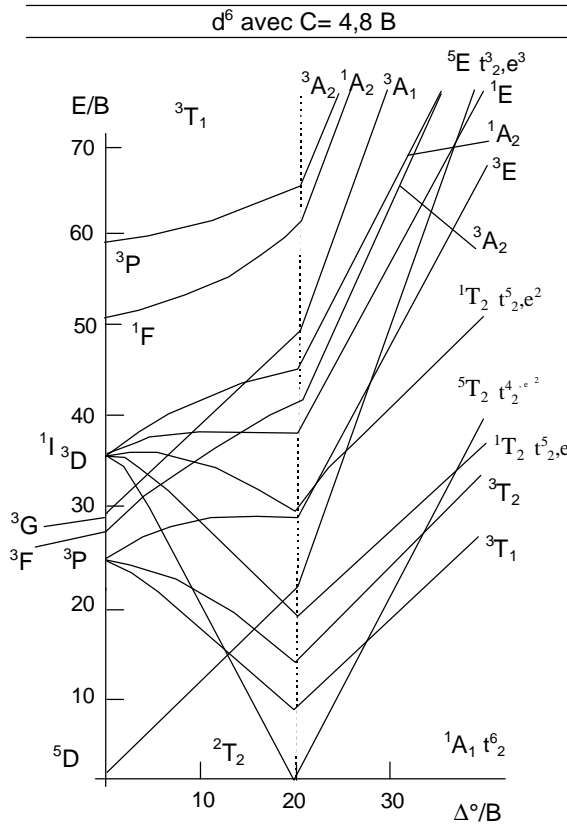
On pourra aussi vérifier l'équation de Jørgensen: $\Delta^\circ = f \cdot g$

Br^-	SCN^-	Cl^-	F^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	H_2O	NCS^-	NH_3	CN^-
0,72	0,73	0,78	0,9	0,99	1,00	1,02	1,25	1,7

Mn^{II}	Ni^{II}	Co^{II}	V^{II}	Fe^{III}	Cr^{III}	Co^{III}	Mn^{IV}	Mo^{III}
8000	8700	9000	12000	14000	17400	18200	23000	24600

(d'après Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, Elsevier, 1971, Chap.26)

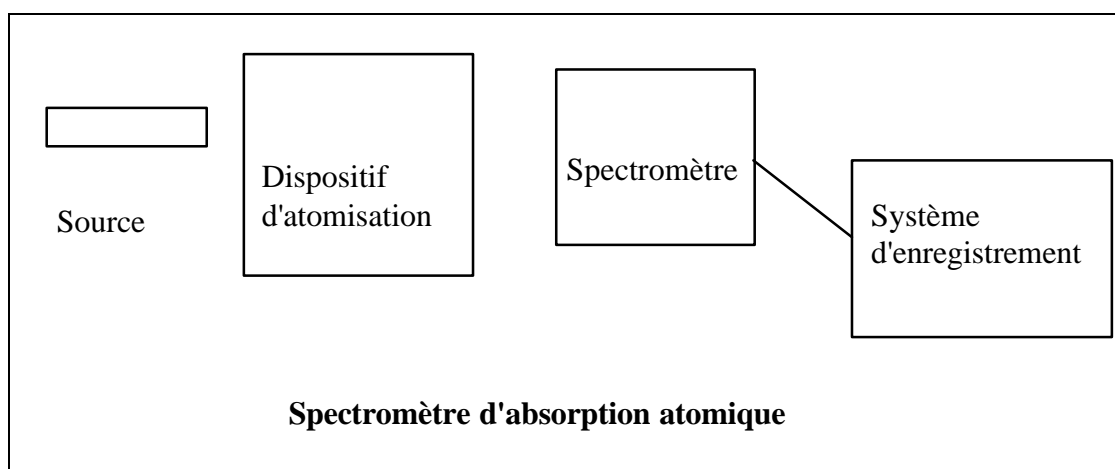




TP N° 3: ANALYSE DE MÉTAUX EN ABSORPTION ATOMIQUE

Présentation générale

L'absorption atomique est une méthode générale d'analyse élémentaire. On utilise l'absorption résonnante des atomes avec leur propre radiation d'émission. Lorsque l'on chauffe suffisamment un échantillon contenant le métal étudié sous forme dissoute, celui-ci se vaporise et une partie des éléments constitutifs de cet échantillon se retrouve sous forme d'un gaz d'atome. On mesure la concentration d'un atome d'un élément particulier de ce gaz par l'absorption qu'il induit sur un rayonnement d'une longueur d'onde caractéristique. La figure suivante est un schéma synoptique d'un spectromètre d'absorption atomique:



La source est constituée du métal que l'on désire analyser. Lorsque celui-ci est convenablement excité, il émet une série de raies très fines dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément chimique, celles-ci ne sont en général absorbées que par un atome du même élément. Le terme "en général" signifie seulement qu'il y a parfois des coïncidences entre une raie d'un élément A et une raie d'un autre élément B. Si on a choisi d'analyser l'élément A sur cette raie particulière, alors la présence de B sera détectée comme étant du A. On appelle cette coïncidence une interférence, de B sur A si c'est A que l'on mesure, ou de A sur B si c'est l'inverse.

L'absorbance obéit à la loi de Beer-Lambert:

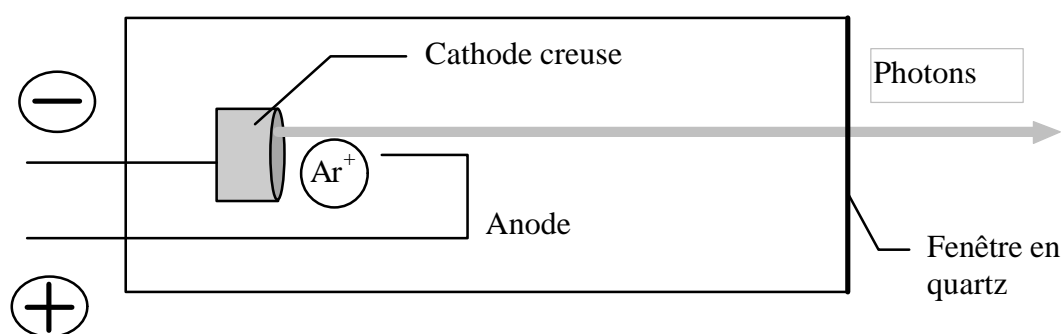
$$A = \epsilon_i l c$$

où A est l'absorbance mesurée à travers le dispositif d'atomisation, ϵ_i le coefficient d'extinction atomique pour la raie i, l la longueur du chemin optique absorbant et c la concentration en atome dans le milieu absorbant.

La sensibilité d'une raie i est proportionnelle au coefficient d'extinction atomique ϵ_i . Souvent, on norme les sensibilités de toutes les raies i d'un atome donné par rapport au plus fort $\epsilon_{(\max)}$. On obtient alors une table de raies où figurent d'une part les différentes longueurs d'onde caractéristiques de l'atome considéré, et d'autre part un facteur d'intensité, égal à 1 pour la raie la plus intense et à $\epsilon_{(\max)}/\epsilon_i$ pour les autres. On remarquera que plus le coefficient est important, plus la raie est faiblement absorbée. On peut lire ce coefficient différemment en remarquant qu'il peut aussi signifier la quantité d'élément à atomiser pour obtenir la même absorbance qu'avec 1 unité de quantité de ce même élément sur la raie la plus intense.

La source de raies atomiques

On utilise pour cela une lampe à cathode creuse formée d'une coupelle (la cathode) du métal recherché surmontée d'une pointe portée à un potentiel très positif, le tout dans de l'argon à très basse pression. Le champ électrique très intense présent sur la pointe va arracher un électron aux atomes d'argon présents à sa proximité. Les ions Ar^+ ainsi formés vont se précipiter sur la coupelle (potentiel négatif) et arracher des atomes du métal à la surface de cette coupelle en les portant à l'état gazeux dans une forme excitée. Avant de se condenser à nouveau sur la surface de la coupelle, ces atomes auront émis un ou plusieurs photons en retombant à l'état fondamental. La forme creuse de la cathode confine le métal à l'intérieur et l'empêche de se déposer sur les parois de la lampe.



Lampe à cathode creuse

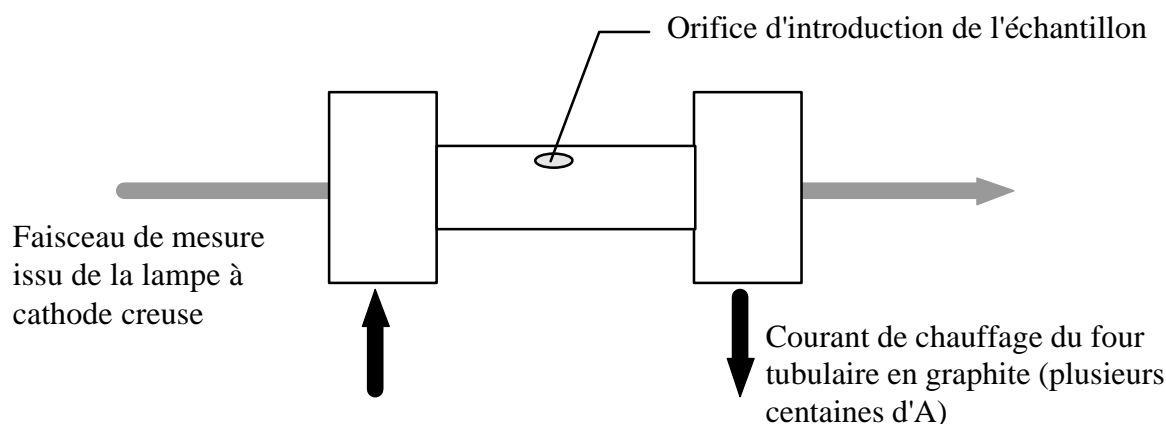
Le flux des photons émergent porte un bruit de fond principalement dû à la luminescence de l'argon excité sur lequel se surimpose des raies très intenses de l'atome choisi. La luminosité de la lampe est proportionnelle au courant qui la traverse et est limitée par le "claquage", formation d'un arc électrique entre la cathode et la pointe et par l'évaporation excessive du métal dû à l'échauffement de la cathode.

Le dispositif d'atomisation

On utilise un dispositif qui permet d'une part un échauffement très rapide de l'échantillon à très haute température et d'autre part la réduction des cations métallique dont on désire utiliser les atomes pour absorber le rayonnement de la lampe. On peut utiliser soit une flamme air/acétylène ou N_2O /acétylène (absorption atomique en flamme ou FAAS), soit un tout petit four en graphite (absorption atomique sans flamme ou GFAAS, le four a des dimensions de l'ordre du cm). Ces deux dispositifs permettent de porter l'échantillon rapidement à des températures de l'ordre de 1500 à 3000°C. L'échantillon, le plus souvent introduit sous la forme d'une solution aqueuse doit subir un traitement thermique avant son atomisation pour le porter dans un état chimique reproductible. Dans le cas de la flamme, l'échantillon est pulvérisé en fines gouttelettes dans le flux des gaz à brûler, s'y dessèche en laissant un aérosol solide de sels très fin et s'échauffe brutalement au contact des gaz de combustion. Ceux-ci apportent la chaleur nécessaire à l'atomisation de l'élément sous forme gazeuse et les réducteurs pour transformer les cations en atomes.

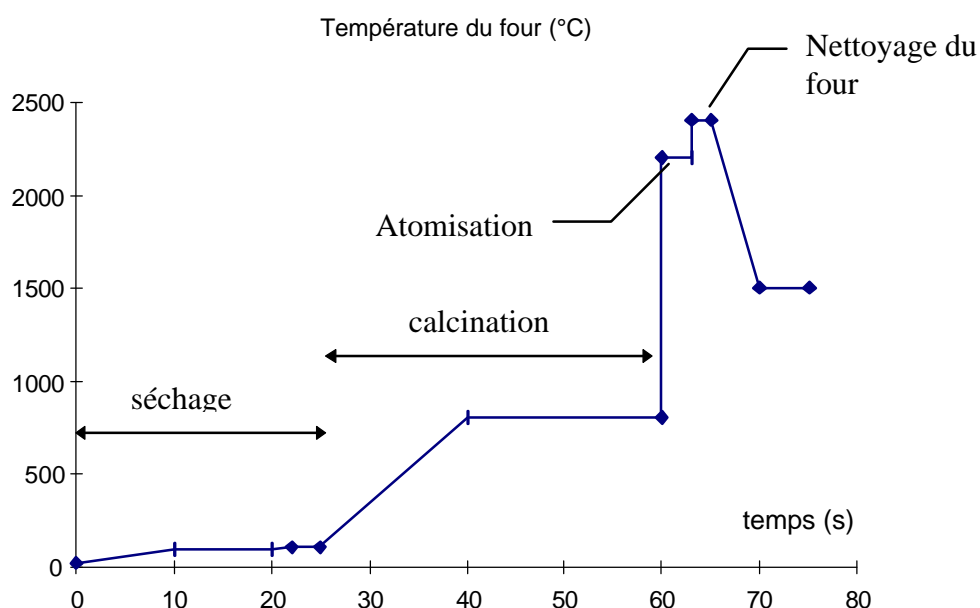
Dans le cas du four, l'échantillon est introduit au milieu du four en graphite sous la forme d'une goutte calibrée. Il subit alors un échauffement contrôlé destiné tout d'abord à évaporer le solvant (la plupart du temps l'eau), puis à calciner les sels formés (transformation en composés le plus simple possible), à les réduire au contact du carbone, et enfin à atomiser ce qui reste de l'échantillon. Le four est donc programmable en température, de l'ambiante à plus de 3000°C. Pour éviter que le four en carbone ne se consume dans l'air ambiant lorsqu'on le chauffe, il est en permanence balayé par un

flux d'argon qui l'isole de l'oxygène de l'air, sauf pendant la phase d'atomisation où on essaye de confiner au maximum dans l'axe du faisceau les gaz formés porteurs des atomes de l'élément à analyser. La figure suivante représente le dispositif avec un chauffage par effet joule, la longueur du tube en graphite étant de 3 à 4 cm.



La programmation du four est plus ou moins évoluée suivant l'âge de l'appareil, les plus récents étant entièrement pilotés par ordinateur.

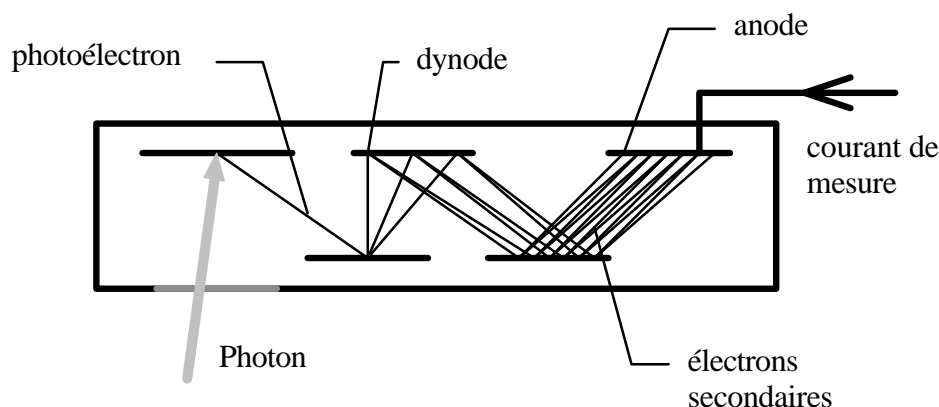
Exemple de programme thermique à employer pour le manganèse par exemple:



Le détecteur

C'est souvent l'assemblage d'un réseau dispersif et d'un tube photomultiplicateur. Le réseau sert à isoler une des raies atomiques à mesurer, et le tube photomultiplicateur mesure l'intensité lumineuse qui traverse le four. On doit régler la tension appliquée aux dynodes afin de lire un courant raisonnable dans le photomultiplicateur. On appelle cela régler le gain du tube. Les appareils les plus récents possèdent un réseau dispersif suivi d'une barrette de diodes ou, mieux, d'une caméra CCD. Le courant mesuré dans les diodes (ou les pixels de la caméra) est aussi proportionnel à l'intensité lumineuse reçue par chacune d'elles, la différence par rapport au précédent système étant la

possibilité de lire le signal simultanément à plusieurs longueurs d'onde, et donc de pratiquer l'analyse simultanée de plusieurs éléments. La figure suivante présente un tube photomultiplicateur:



L'enregistrement du signal

On mesure, au moment de l'atomisation, le courant circulant dans le photomultiplicateur. Le rapport avec le courant présent juste avant cette atomisation nous donne la transmittance du gaz atomique présent dans le four, donc son absorbance et donc la concentration en atomes de l'élément analysé si on applique la loi de Beer-Lambert. Il faudra donc au préalable étalonner notre appareil à l'aide de solutions de concentrations connues pour pouvoir obtenir la relation linéaire $A = f[C]$, concentration de l'élément choisi. Toutes les solutions devront être préparées à l'aide d'acide nitrique 0,1 M environ.

Émission atomique

Les alcalins ou les alcalino-terreux rayonnent aussi beaucoup d'énergie à la température du four. Leur rayonnement viendra donc s'ajouter au rayonnement de la lampe et donc se soustraire au signal d'absorption. La loi de Beer-Lambert n'est alors plus respectée. On peut mettre à profit ce rayonnement thermique en mesurant non plus l'absorption mais l'émission atomique. Les meilleurs résultats sont obtenus en chauffant l'analyte à plusieurs milliers de degrés (entre 7000 et 10000 K) à l'aide d'un plasma d'argon. Il est possible ainsi de mesurer l'intensité de plusieurs dizaines de milliers de raies atomiques en même temps et donc d'analyser presque l'ensemble du tableau périodique.

Manipulation proposée:

On se propose, dans le cadre de ce TP, de mesurer la concentration en plomb, manganèse, fer, cuivre, zinc, etc... d'eau du robinet et de matériaux quelconques, par exemple de l'herbe, du bois, des feuilles, des os ou autre. On procédera à une mise en solution des métaux par attaque acide à chaud des échantillons solides: mettre environ 200 mg d'échantillon dans un erlenmeyer, puis y rajouter 5 mL d'eau distillée et **avec précaution** 15 mL d'acide nitrique concentré. Chauffer rapidement à ébullition douce pendant 1 heure, jusqu'à obtention d'une solution claire. Porter les échantillons à 100 ml en diluant avec de l'eau et en évitant de récupérer les parties encore solides s'il en reste. Voir le premier TP pour plus de détails. Puis diluer par 10, 100 et 1000 avec de l'acide nitrique 0,1 M environ pour l'analyse. On fera aussi, pour chaque série de manipulation, un "blanc" où on analysera un échantillon composé uniquement d'eau et d'acide nitrique. La sensibilité de la technique étant très grande, il est indispensable de n'utiliser que de la verrerie soigneusement lavée à l'acide (0,1 M) et abondamment rincée à l'eau purifiée.

Mode d'emploi du programme d'acquisition de l'absorption atomique (GFAAS.EXE):

Principe: le programme enregistre le signal de sortie de l'absorption atomique, à raison d'une mesure par seconde. Cette lecture est affichée en permanence dans la fenêtre "Signal" sous la forme d'un papier d'enregistrement, mais n'est pas conservée sous forme de fichier. On peut faire défiler ce papier à l'aide du bouton de défilement horizontal. Le bouton de défilement vertical décale la ligne de base de l'enregistreur et les boutons "+" et "-" effectuent un zoom de sensibilité d'un facteur 2 à chaque fois jouant sur l'échelle verticale. Pendant l'étape d'atomisation, le rythme de lecture passe à 5 mesures par seconde et le signal est mémorisé sous forme de fichier. Le système reconnaît qu'il doit mettre le signal en mémoire lorsque la touche "REC" du four est allumée. Il est conseillé de commencer l'enregistrement au moins 5 s avant le début de l'atomisation et de le poursuivre jusque pendant l'étape de nettoyage pour bénéficier d'une bonne ligne de base. Cela correspond aux étapes "Retour en attente", "Atomisation", "Nettoyage" et "Refroidissement" En général, ces étapes durent environ 20s.

Mise en route: Cliquer sur l'icône raccourci représentant le programme. Les propriétés du raccourci doivent normalement faire démarrer le programme dans le répertoire prévu pour stocker les enregistrements, et établir la communication avec le boîtier d'acquisition. Dans le cas contraire, il faut indiquer au programme dans le menu "DataRead" "PortCom" le numéro du port à utiliser.

Lorsque le module d'acquisition est prêt à communiquer et le port COM sélectionné, alors on peut appuyer sur le bouton "Go" ou bien "Open Port" du menu DataRead. Les fenêtres "Signal" et "Customize" s'ouvrent. La fenêtre "Signal" se comporte comme un enregistreur papier avec affichage digital et "Customise" permet d'identifier par 80 caractères la série d'analyse que l'on s'apprête à faire. Aussitôt, les diodes rouges et vertes du module d'acquisition doivent s'allumer brièvement toutes les secondes. La diode jaune signale la présence de la tension d'alimentation du module.

Opération: La sortie "Enregistreur 1 V" du spectromètre doit être branchée entre les bornes type banane rouge et noire du module d'acquisition. Les bornes jaunes et noires adjacentes reçoivent les fiches "PEN" du four. C'est ainsi que le programme est renseigné de l'allumage du bouton "REC". Les deux autres bornes ne sont pas utilisées ici et ne doivent pas être raccordées.

Au cours de la phase d'enregistrement, le rythme d'acquisition s'accélère et la plupart des fonctions graphiques du programme sont inhibées pour faire face au flux de données. Il n'est pas non plus permis de quitter le programme. A la fin de cette phase, le résultat est affiché sur l'image de la fenêtre principale, à la suite du pic précédent. Sur cette fenêtre, il est possible de zoomer en X et Y à l'aide de la touche "Zoom". Un fois cliquée, le curseur reprend la forme d'une flèche et on peut dessiner un rectangle en maintenant enfoncé le bouton gauche de la souris. Le graphique contenu dans le rectangle est alors dessiné à nouveau dans toute la fenêtre.

Au bout d'un certain nombre de pics, le graphique est enregistré et un nouveau fichier est créé. Les noms de fichier sont automatiques et fabriqués par ordre croissant. Les deux premier caractères sont les années du siècle (00 pour 2000), les trois suivants le jour de l'année (jour Julien) et les trois derniers construits à partir de l'heure en minutes. Le suffixe est toujours ".CHR".

Lecture des pics: Sur le graphique principal, on clique à gauche et à droite du pic et sa hauteur et sa surface s'affiche. Le bouton de droite de la souris sert à définir une ligne de base particulière. La case

"Stick on data" impose à la valeur Y d'être une valeur mesurée. Si on la décoche, les valeurs de Y deviennent libres. Le bouton "Smooth" effectue un lissage type Hamming sur la partie graphique affichée. Il faut indiquer quelle profondeur de filtrage on souhaite. Ce lissage n'altère pas la surface des pics mais un peu leur hauteur.

Explication des menus:

Records: manipulation des fichiers, impression et fin du programme

Load: permet de recharger un enregistrement, interdit en phase d'acquisition.

Copy: recopie les nombres représentant le graphique affiché, on peut choisir de recopier vers le presse-papiers (Clipboard), en fond de graphique (Background) ou encore dans un fichier (File).

Copy Image: recopie le BitMap du graphique dans le presse papier

Print: imprime la fenêtre sur l'imprimante courante

Quit: quitte le programme

Results: résultats

Copy: place dans le presse papier les résultats acquis lors du traitement des pics. On obtient l'abscisse X (en minutes), la surface et la hauteur du pic.

LogFile: permet la création d'un fichier qui enregistre toutes les opérations que l'on fait. On y retrouvera les informations que l'on aurait eu dans "Copy".

Id Table et Create Id: sont surtout utiles pour traiter des chromatogrammes.

DataRead: s'occupe de la lecture des données

Paste From Clp: importe des données placées dans le presse papier.

Customize: appelle la fenêtre "commentaires"

PortCom: choisit le port de communication utilisé pour communiquer avec le module.

Open Port: lance la connexion avec le module

Close Port: interrompt la connexion

Help: Aide

CookBook: reprend les conditions d'analyse standard de quelques éléments (TRES UTILE!!).

Command Line: résume les ordres de la ligne de commande.