

*Formation aux techniques de la Spectrométrie
d'Absorption Atomique avec
Four Graphite (GF-AAS)*

Formation assurée par M. Rémi LOSNO

1 – But de la formation

La formation effectuée au Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) de l'Université de Paris XII à Créteil avait pour objectif l'apprentissage du mode de fonctionnement d'un appareil en spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (GF-AAS).

2 – Principe de l'appareillage

Une goutte de solution de quelques dizaines de microlitres est déposée dans une cuvette contenue dans le four en graphite. L'échantillon est désolvaté/séché à environ 100 °C, pyrolysé/calciné de manière à éliminer la matrice puis atomisé. On détecte l'absorption de la teneur en atomes maintenue dans la cellule durant environ 1s. Cette absorbance est mesurée à l'aide d'une lampe à cathode creuse de longueur d'onde spécifique de l'élément à doser. Nous avons utilisé un appareil SOLAAR 929 de marque Unicam.

3 – Le Plomb

3.1 – Méthode opératoire du Plomb

Les réglages de l'appareil sont important car d'eux va dépendre la qualité des résultats qui seront obtenu en analyse.

L'analyse du plomb a été effectuée à l'aide d'un programme thermique (Tableau 1 ci-dessous) pré-établie par le laboratoire :

Tableau 1 : programme thermique du Plomb

Etapes	Température de travail (°C)	Temps (s)	Rampe (°C/s)	Flux d'argon (L.min ⁻¹)
Séchage	100	20	10	3
Séchage	120	60	10	3
Calcination	800	20	40	2
Atomisation	1200	3	0	0
Nettoyage	1700	10	500	3

A ce programme thermique, il faut ajouter d'autres paramètres concernant le four, le réglage de la lampe ainsi que le volume de la prise d'essai de travail. Ces paramètres sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2 : réglage des paramètres de l'appareil pour le Plomb

Paramètres		
Four	Température d'injection	50 °C
	Type de la cuvette	ELC
Echantillonnage	Volume de travail	40 µL
	Préparation de la gamme étalon	Dilution automatique avec le blanc d'étalonnage
Lampe (10mA)	Longueur d'onde	217 nm
	Intensité de travail	90%

	Intensité de repos	80%
	Correction du signal	Lampe au Deuterium
Echantillonnage	Nombre de réplikat	4
	Temps de la mesure	3 s

3.2 – Résultats de l'analyse du Plomb

* - Gamme d'étalonnage du Plomb

Le tableau 3 ci-dessous présente les résultats obtenus pour l'établissement de la droite d'étalonnage du plomb à partir d'une solution étalon de plomb à 5 ppb. La représentation graphique de cette droite est désignée par la figure 1.

Tableau 3 : gamme d'étalonnage du Plomb

Concentration (ppb)	0	1	2	3	4	5
Absorbance	0.0088	0.0779	0.1423	0.2144	0.2666	0.3250
Volume d'échantillon (µL)	40					

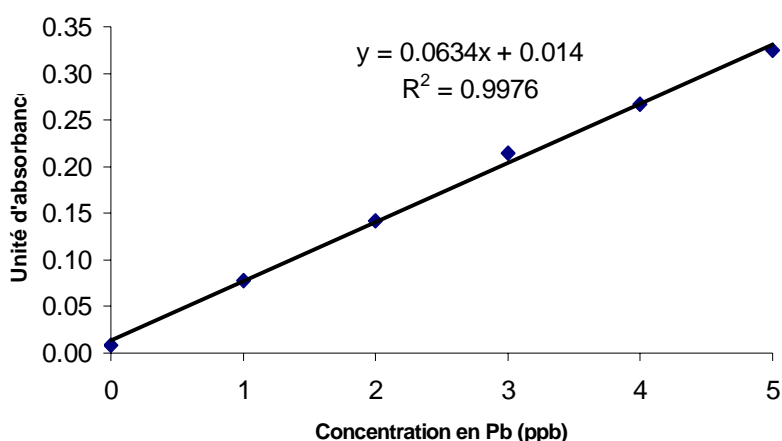


Figure 1 : droite d'étalonnage du plomb

La valeur de la pente à partir des valeurs de la gamme étalon : $p = 0.0634 \text{ ua/ppb}$

La valeur de l'ordonnée à l'origine est prise comme étant égale à la valeur de l'absorbance du premier blanc soit : $\text{Ord Orig} = 0.0059 \text{ ua}$

Ces données déterminées, nous pouvons effectuer un premier calcul des concentrations de tous les échantillons à partir des absorbances et déterminer ainsi les valeurs de la limite de détection et du seuil de détection comme inscrit dans le tableau 2 ci-dessous.

* - Détermination de la limite de détection et du seuil de détection

Ces déterminations (Tableau 4) vont permettre de corriger la valeur de la concentration finale en plomb et d'éliminer les échantillons dont la teneur en métal est inférieure au seuil de détection.

Tableau 4 : détermination des valeurs limites

	Concentration en ppb
Blanc 1	0.000
Blanc 2	-0.020
Blanc 3	0.033
Blanc 4	0.038
Blanc médian	0.017
Écart-type des blancs	0.028
Limite de détection - LD (3 x écart-type)	0.083
Seuil de détection - SD (LD+blanc médian)	0.099

Ces calculs ainsi effectués, nous pouvons déterminer les concentrations définitives en plomb dans les échantillons en retranchant la valeur du blanc médian aux échantillons ayant une concentration supérieure à celle du seuil de détection. Si cette concentration est inférieure au seuil de détection, la teneur en plomb ne peut être déterminé que par une borne supérieure. Dans le tableau 5 ci-dessous figure les concentrations définitives en plomb dans les échantillons.

Tableau 5 : concentrations finales en plomb dans les échantillons

Nom des échantillons	Médiane des absorbances à 217 nm	Concentration (ppb)	Nom des échantillons	Médiane des absorbances à 217 nm	Concentration (ppb)
V_27/05/2003	0.0298	0.360	V_14/10/2003	0.0115	<DL *
V_inc/06/2003	0.0338	0.423	V_21/10/2003	0.0292	0.351
V_10/06/2003	0.0207	0.217	V_28/10/2003	0.0420	0.553
V_17/06/2003	0.0373	0.479	V_04/11/2003	0.0301	0.365
V_24/06/2003	0.0440	0.584	V_11/11/2003	0.0211	0.223
V_01/07/2003	0.0402	0.524	V_19/11/2003	0.0287	0.343
V_08/07/2003	0.0228	0.250	V_26/11/2003	0.0178	0.171
V_22/07/2003	0.0751	1.075	V_02/12/2003	0.0169	0.157
V_03/08/2003	0.0695	0.987	V_09/12/2003	0.0494	0.669
V_19/08/2003	0.0324	0.401	V_16/12/2003	0.0182	0.177
V_02/09/2003	0.1781	2.699	V_23/12/2003	0.0206	0.215
V_09/09/2003	0.0651	0.917	V_30/12/2003	0.0155	0.135
V_16/09/2003	0.0223	0.242	V_blcF_08/04/04	0.0070	<DL *
V_23/09/2003	0.0440	0.584	V_blcNF_08/04/04	0.0062	<DL *
V_30/09/2003	0.0189	0.188	V_blcF_03/02/04	0.0058	<DL *
V_07/10/2003	0.0686	0.972	V_blcNF_03/02/04	0.0089	<DL *

* = inférieur à la limite de détection

4.1 – Le Cadmium

4.1 – Méthode opératoire du Cadmium

Il ne nous est pas possible de donner un programme thermique pré-établi pour ce métal car c'est la première fois que ce métal sera analysé sur cet appareil. La méthode d'établissement du programme et le programme thermique final sont donnés dans les paragraphes 4.2 et 4.3.

Toutefois il est possible de paramétrer l'appareil pour ce qui est des réglages fixes. Comme pour le plomb précédemment, ces paramètres concernent le four, le réglage de la lampe ainsi que le volume de la prise d'essai de travail, et sont présentés dans le tableau 6 ci-dessous :

Tableau 6 : réglage des paramètres de l'appareil pour le cadmium

Paramètres		
Four	Température d'injection	40 °C
	Type de la cuvette	ELC
Echantillonnage	Volume de travail	60 µL
	Préparation de la gamme étalon	Dilution automatique avec le blanc d'étalonnage
Lampe (8mA)	Longueur d'onde	228.8 nm
	Intensité de travail	70%
	Intensité de repos	70%
	Correction du signal	Lampe au Deuterium
Echantillonnage	Nombre de réplicat	4
	Temps de la mesure	3 s

4.2 – Création d'un programme thermique pour le Cadmium

L'analyse d'un élément chimique en absorption atomique nécessite de déterminer principalement deux températures critiques : la température de calcination et la température d'atomisation. La température de calcination a pour but d'éliminer toute matrice organique qui serait présente dans le milieu. La température d'atomisation, quant à elle, va permettre d'atomiser le métal à analyser.

Pour avoir un ordre d'idée des températures à appliquer avant l'optimisation, il est nécessaire d'effectuer une recherche bibliographique. Les publications citées en référence 1 à 7 nous présentent des températures de calcination comprises entre 400 et 1000 °C pour des échantillons dosés avec des modifiants de matrices plus ou moins chargées. Selon ces mêmes références et dans les mêmes conditions d'utilisations, la température d'atomisation varie entre 1300 et 1500 °C.

La nature de nos échantillons ne nous oblige pas à utiliser des modifiants de matrice ce qui a pour effet de simplifier nos matrices par rapport à celles utilisées par les auteurs des publications citées en références ci-dessus. Ainsi nous décidons de fixer arbitrairement une température de calcination de 450 °C et une température d'atomisation de 1300 °C.

Une fois ces deux paramètres déterminés, nous créons le premier programme thermique suivant (Tableau 7) :

Tableau 7 : programme thermique du cadmium

Etapes	Température de travail (°C)	Temps (s)	Rampe (°C/s)	Flux d'argon (L.min ⁻¹)
Séchage	110	90	20	3
Calcination	450	60	20	0
Atomisation	1300	3	0	2
Nettoyage	1900	5	5	3

Ce premier programme établi, nous effectuons une calibration afin de tester la réponse de l'appareil avec le cadmium. Pour ce faire la gamme étalon a été établie d'après le tableau 8 ci-dessous avec une solution étalon de cadmium à 1 ppb (il s'agit d'une concentration suffisamment concentrée pour ne pas entraîner des hausses d'absorbance supérieures à 1 unité d'absorbance). La droite d'étalonnage de cette calibration est représenté en figure 2 ci-dessous :

Tableau 8 : gamme d'étalonnage du cadmium pour l'optimisation

Concentration (ppb)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Absorbance	0.0035	0.1035	0.1894	0.2272	0.3588	0.4238
Volume d'échantillon (µL)	60					

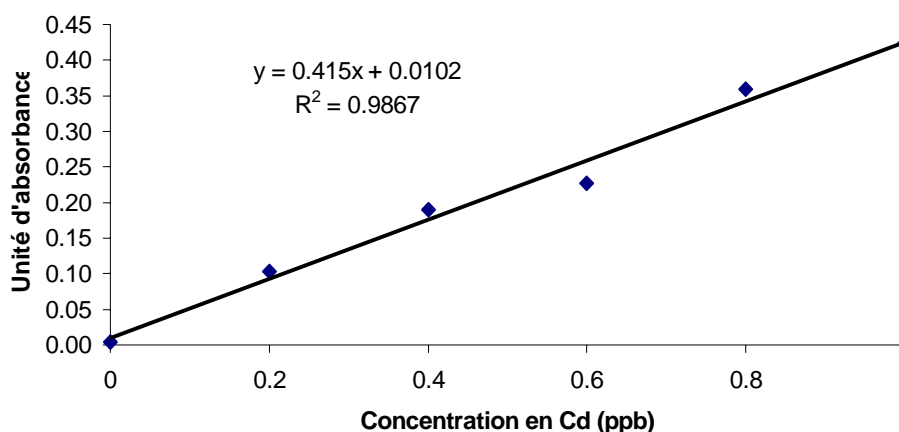


Figure 2 : droite d'étalonnage du cadmium

4.3 – Optimisation des températures de calcination et d'atomisation pour le Cadmium

La détermination de ces deux paramètres peut se faire de manière indépendante.

Dans un premier temps nous lançons un programme qui va permettre de déterminer la température optimale de calcination en ne faisant varier que cette température de 400 °C à 900 °C par palier de 100 °C et en mesure la variation de l'absorbance sur l'étalon à 0,4 ppb (au vu de la droite d'étalonnage ci-dessus, nous décidons de choisir 0.4 ppb comme

concentration de référence pour l'optimisation). La température d'atomisation restant toujours fixée arbitrairement à 1300 °C. Nous obtenons la courbe de la figure 3 ci-dessous :

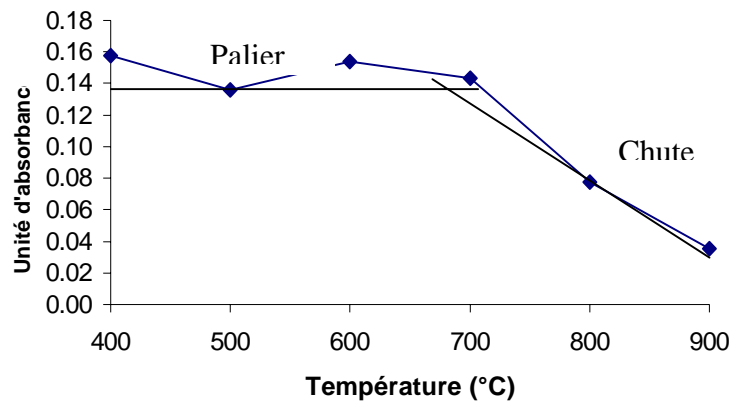


Figure 3 : Courbe d'optimisation de la température de calcination

La figure 3 ci-dessus nous montre que le palier de température de pyrolyse s'étend jusqu'à 700 °C. Nous décidons donc de porter la température de calcination à 600 °C. Ainsi nous effectuons l'optimisation de la température d'atomisation en la faisant varier de 1100 °C à 1900 °C par palier de 100 °C. Nous obtenons la courbe de la figure 4 ci-dessous :

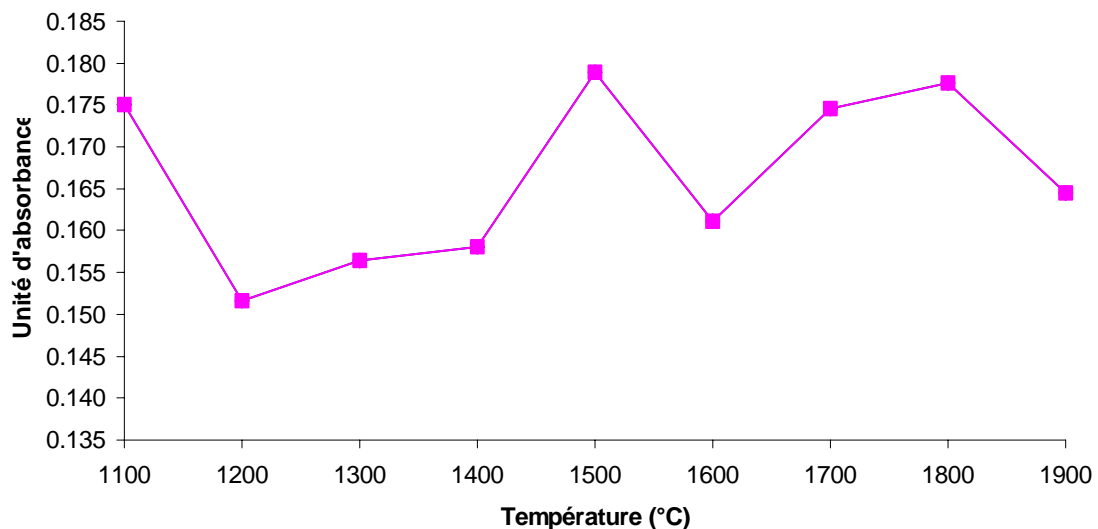


Figure 4 : Courbe d'optimisation de la température d'atomisation

D'après cette dernière figure, il vient qu'à 1500 °C, l'absorbance est maximum. Toutefois, pour éviter d'user le four trop rapidement en chauffant très fort, la température sera conservée à 1300 °C puisque les absorbances de la figure restent comprises dans une fourchette de valeurs de 0,150 à 0,180 UA assez similaires.

Au vu de ces dernières données, le programme thermique devient (Tableau 9) :

Tableau 9 : programme thermique du cadmium

Etapes	Température de travail (°C)	Temps (s)	Rampe (°C/s)	Flux d'argon (L.min ⁻¹)
Séchage	110	90	20	3
Calcination	600	20	30	2
Atomisation	1300	3	0	0
Nettoyage	1950	5	300	3

4.4 – Résultats de l'analyse du Cadmium

* - Gamme d'étalonnage du cadmium

Le tableau 10 ci-dessous présente les résultats obtenus pour l'établissement de la droite d'étalonnage du cadmium à partir d'une solution étalon de cadmium à 1 ppb. La représentation graphique de cette droite est désignée par la figure 5.

Tableau 10 : gamme d'étalonnage du cadmium

Concentration (ppb)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Absorbance	0.0025	0.0937	0.1780	0.2563	0.3187	0.3866
Volume d'échantillon (µL)	60					

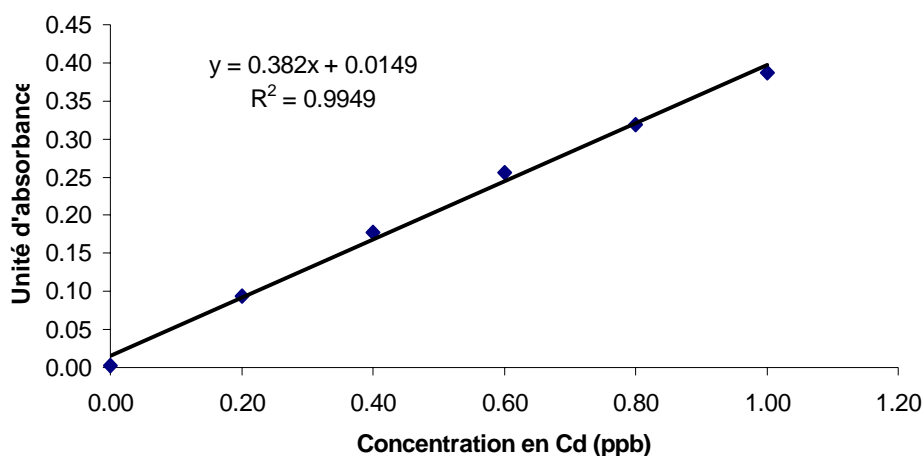


Figure 5 : droite d'étalonnage du cadmium

La valeur de la pente à partir des valeurs de la gamme étalon : $p = 0.3819$ ua/ppb

La valeur de l'ordonnée à l'origine est égale à la médiane des dix médianes des blancs effectués au cours de la séquence d'analyse soit : Ord Orig = 0.0035 ua

Ces données déterminées, nous pouvons effectuer un premier calcul des concentrations de tous les échantillons à partir des absorbances et déterminer ainsi les valeurs de la limite de détection et du seuil de détection comme inscrit dans le tableau 11 ci-dessous.

* - Détermination de la limite de détection et du seuil de détection

Ces déterminations (Tableau 11) vont permettre de corriger la valeur de la concentration finale en cadmium et d'éliminer les échantillons dont la teneur en métal est inférieure au seuil de détection.

Tableau 11 : détermination des valeurs limites

	Concentration en ppb
Blanc 1	-0.001
Blanc 2	-0.002
Blanc 3	-0.001
Blanc 4	0.001
Blanc 5	-0.001
Blanc 6	0.001
Blanc 7	0.000
Blanc 8	0.002
Blanc 9	0.001
Blanc 10	0.000
Blanc médian	0.000
Écart-type des blancs	0.001
Limite de détection - LD (3 x écart-type)	0.004
Seuil de détection - SD (LD+blanc médian)	0.004

Ces calculs ainsi effectués, nous pouvons déterminer les concentrations définitives en cadmium dans les échantillons en retranchant la valeur du blanc médian aux échantillons ayant une concentration supérieure à celle du seuil de détection. Si cette concentration est inférieure au seuil de détection, l'échantillon est considéré comme ne contenant pas de cadmium. Dans le tableau 12 ci-dessous figure les concentrations définitives en cadmium dans les échantillons.

Tableau 12 : concentrations finales en cadmium dans les échantillons

Nom des échantillons	Médiane des absorbances à 228.8 nm	Concentration (ppb)		Nom des échantillons	Médiane des absorbances à 228.8 nm	Concentration (ppb)
V_27/05/2003	0.0106	0.019		V_14/10/2003	0.0092	0.015
V_juin2003	0.0059	0.006		V_21/10/2003	0.0098	0.016
V_10/06/2003	0.0038	<DL *		V_28/10/2003	0.0097	0.016
V_17/06/2003	0.0049	0.004		V_04/11/2003	0.0067	0.008
V_24/06/2003	0.0088	0.014		V_11/11/2003	0.0070	0.009
V_01/07/2003	0.0108	0.019		V_19/11/2003	0.0061	0.007
V_08/07/2003	0.0076	0.011		V_26/11/2003	0.0129	0.024
V_22/07/2003	0.0163	0.033		V_02/12/2003	0.0064	0.008
V_03/08/2003	0.0171	0.035		V_09/12/2003	0.0088	0.014
V_19/08/2003	0.0128	0.024		V_16/12/2003	0.0076	0.011

V_02/09/2003	0.0102	0.018	V_23/12/2003	0.0082	0.012
V_09/09/2003	0.0081	0.012	V_30/12/2003	0.0070	0.009
V_16/09/2003	0.0075	0.010	BLC_NF_3/2/04	0.0039	<DL *
V_23/09/2003	0.0100	0.017	BLC_F_3/2/04	0.0043	<DL *
V_30/09/2003	0.0192	0.041	BLC_NF_8/4/04	0.0037	<DL *
V_07/10/2003	0.0069	0.009	BLC_F_8/4/04	0.0040	<DL *
			SLRS_4	0.0077	0.011

* = inférieur à la limite de détection

4.5 – Vérification de l’optimisation du programme thermique

Lors de l’optimisation des températures de calcination et d’atomisation, nous ne connaissons pas les teneurs en métal dans nos échantillons. A présent que nous connaissons leur concentration, nous décidons de prendre un échantillon représentatif en concentration : l’échantillon référencé V_03/08/2003 contenant 0.035 ppb de cadmium.

La vérification du programme thermique a été effectuée uniquement sur la température de calcination car il s’agit de la température la plus délicate. En effet, si cette température est trop élevée, nous pouvons avoir une perte de métal au cours de la calcination.

Pour se faire nous effectuons à nouveau une optimisation de cette température sur l’échantillon choisi et en faisant varier la température de calcination de 400 °C à 700 °C par palier de 100 °C. Nous obtenons donc la courbe de la figure 6 :

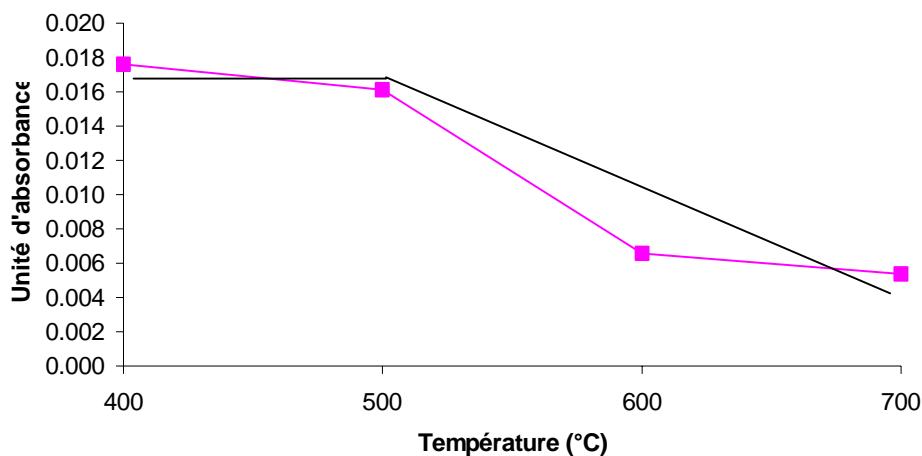


Figure 6 : Courbe d’optimisation de la température de calcination sur l’échantillon

Cette courbe montre qu’à 600 °C (comme retenu au départ lors de la première optimisation - voir paragraphe 4.3), le signal se trouve en dehors du palier de température.

La conclusion de cette optimisation est qu’il conviendrait donc de diminuer cette température à un maximum de 500 °C afin de limiter les pertes de métal durant cette étape pour les échantillons réels.

Références bibliographiques

[1]Saavedra Y., González A., Fernández P., Blanco J. *A simple optimized microwave digestion method for multielement monitoring in mussel samples*. Spectrochimica Acta Part B, 2004, Vol.59, p. 533-541.

[2]Jurado J.M., Martín M.J, F. Pablos, Moreda-Piñeiro A., Bermejo-Barrera P. *Direct determination of copper, lead and cadmium in aniseed spirits by electrothermal atomic absorption spectrometry*. Analytical, Nutritional and Clinical Methods. Food Chemistry, 2006, 9 p.

[3]Rodríguez García J.C., Barciela García J., Herrero Latorre C., Freire Rodríguez M., García Martín S., Peña Crecente R.M. *Comparison of palladium-magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for cadmium determination in honey samples by electrothermal atomic absorption spectrometry*. Talanta, 2003, Vol 61, p. 509-517.

[4]Acar O. *Determination of cadmium and lead in biological samples by Zeeman ETAAS using various chemical modifiers*. Talanta 2001, Vol 55, p. 613–622.

[5]Viñas P., Pardo-Martínez M., Hernández-Córdoba M. *Rapid determination of selenium, lead and cadmium in baby food samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization*. Analytica Chimica Acta, 2000, Vol 412, p. 121–130.

[6]Jaganathan J., Reising A. L., Dugar S. M. *Determination of Cadmium in wines using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Zeeman background correction*. Microchemical Journal, 1997, Vol 56, p. 221–228.

[7]Hoenig M., de Kersabiec A.-M. *L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique*. Masson, Paris, 1989, 296 p.
ISBN : 2-225-81937-8