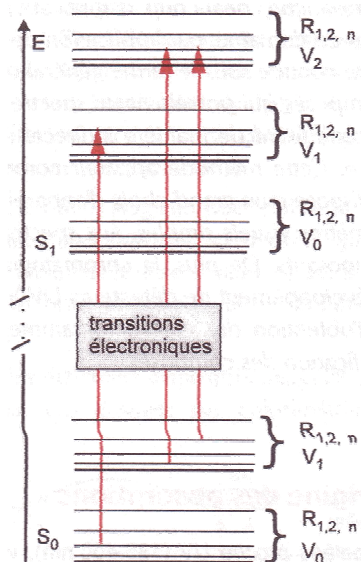


# ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET

**But du TP :** L'absorption UV-VIS a beaucoup d'applications en analyse quantitative. On souhaite déterminer la limite de détection du détecteur pour de deux composés.

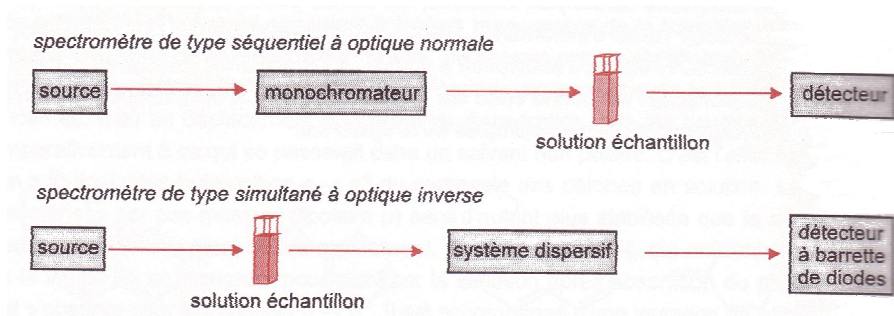
## 1. Principe et matériel utilisé

Le domaine spectral est divisé en trois plages appelées proche UV (185-400nm), visible (400-700nm) et très proche infrarouge (700-1100nm). Ici, on s'intéressera donc au domaine de longueur d'onde d'environ 200nm à 600nm. L'origine de l'absorption lumineuse est due à l'interaction des photons incidents avec les espèces de l'échantillon. Ainsi lorsqu'une molécule isolée absorbe un photon de l'UV/Visible, l'énergie d'un ou plusieurs électrons de valence se trouve accrue. Sachant que l'énergie mécanique totale d'une molécule correspond à la somme de trois termes : énergie de rotation ( $E_{rot}$ ), énergie de vibration ( $E_{vib}$ ) et énergie électronique ( $E_{elec}$ ), la modification du dernier entraîne des perturbations de  $E_{rot}$  et  $E_{vib}$



correspondants. En conséquence, les transitions possibles sont très nombreuses. Aussi, on remarque que l'on n'enregistre jamais le spectre d'une molécule mais d'un grand nombre dont les états d'énergie sont légèrement différents. Le résultat est donc un spectre qui est la somme de toutes les transitions individuelles des nombreux états d'énergie des molécules présentes. Sous la forme d'un diagramme d'état sont réunis les niveaux de rotation, de vibration et électronique d'une molécule. A chaque état électronique  $S$  correspond plusieurs états de vibration  $V$  qui eux-mêmes comportent plusieurs états de rotation  $R$ .

Globalement un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif (souvent un monochromateur) et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon le type de détecteur.

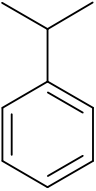
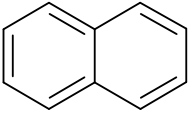


L'instrument dont nous disposons est muni d'une lampe au xénon, monochromateur à réseau, d'une cellule d'absorption en quartz (car le quartz n'absorbe pas dans l'UV) et d'un détecteur : 2 diodes en silicone.

## 2. Manipulation et Résultats

Les spectromètres UV/Visible permettent d'obtenir le spectre des composés examinés sous la forme d'un tracé de la transmittance (ou de l'absorbance) en fonction des longueurs d'onde en nm.

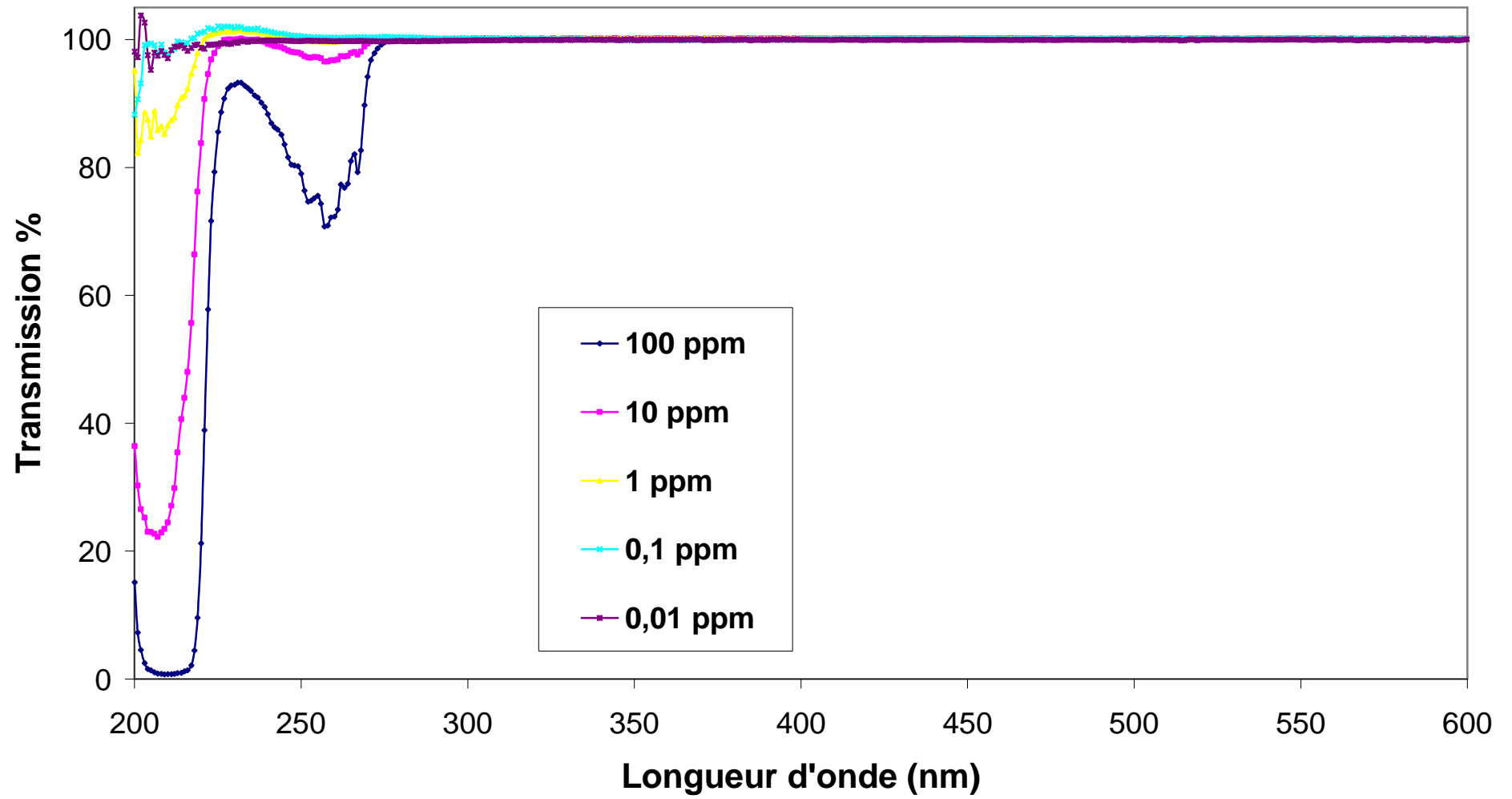
On prépare une gamme de solution pour deux produits. Les solutions sont préparées dans du méthanol, dont on suppose la densité égale à 1. Aussi, 100ppm signifie 100mg de produit dans 1kg de méthanol.

	Cumène	Naphtalène
Formule		
Masse molaire en g/mol	120	128
Gamme de concentration en ppm	100 à 0,01	100 à 0,0001
Gamme de concentration en mol/L	$8,3 \cdot 10^{-8}$ à $8,3 \cdot 10^{-11}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$ à $7,8 \cdot 10^{-13}$
Calcul	$(\text{Conc en ppm}/10^6)/M = \text{Conc en mol/L}$	

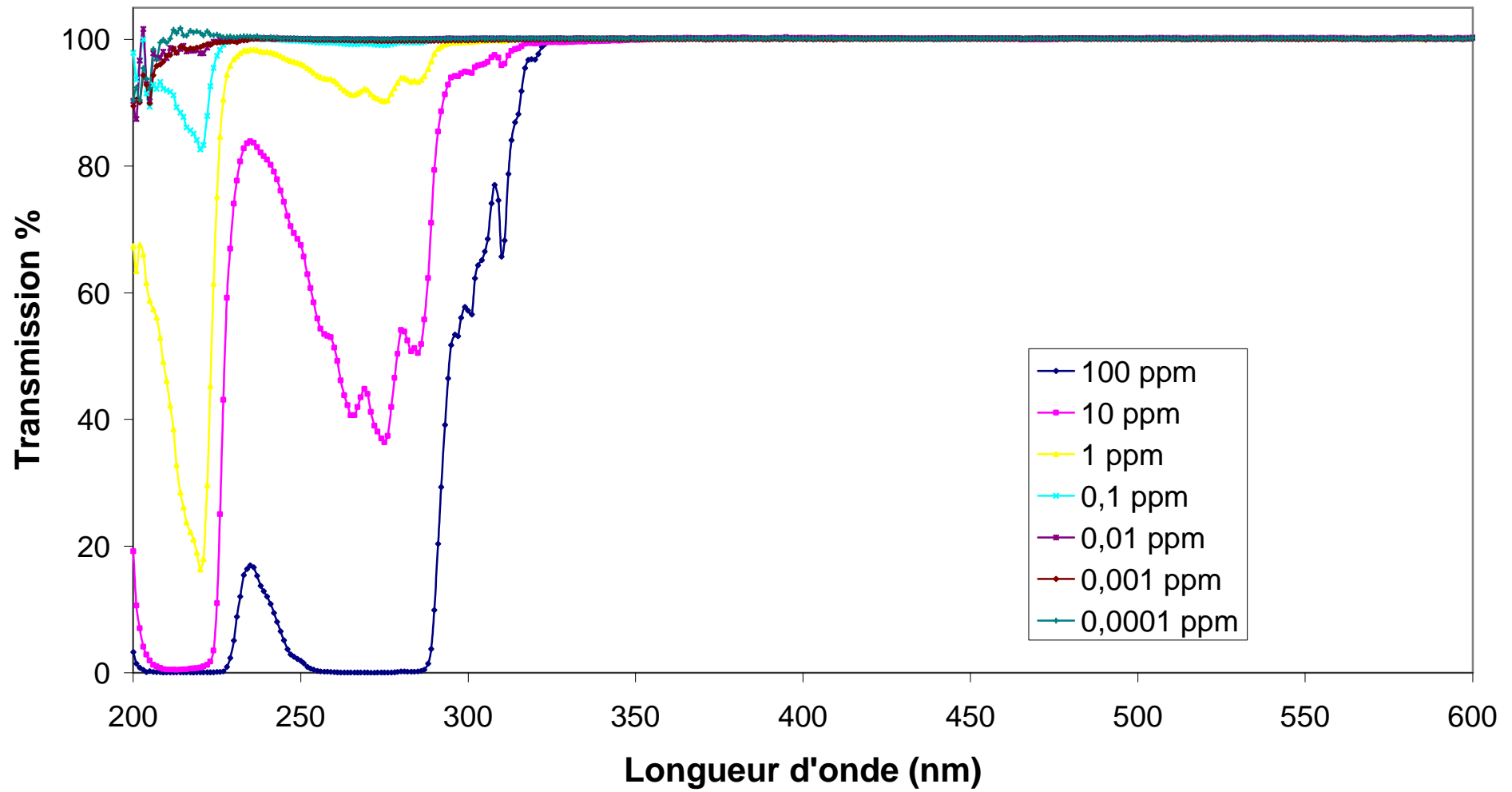
On sélectionne le domaine de longueur d'onde grâce au logiciel : 200nm à 600nm.

On effectue le spectre d'absorption UV de chaque solution, après avoir préalablement réalisé le background. On prendra soin de nettoyer correctement la cuve avant chaque mesure. On note, que la méthode d'absorption UV/visible est une méthode non destructive. Voici, les spectres d'absorption UV des solutions deux composés.

# Spectre d'absorption du Cumène



## Spectre d'absorption du Naphtalène



On sélectionne alors la longueur d'onde où la transmission est la plus faible, c'est-à-dire où l'absorption est maximale. La loi qui régit l'absorption UV est la loi de Beer-Lambert :

$$\log(1/T) = \epsilon lc = A = \log(I_0/I)$$

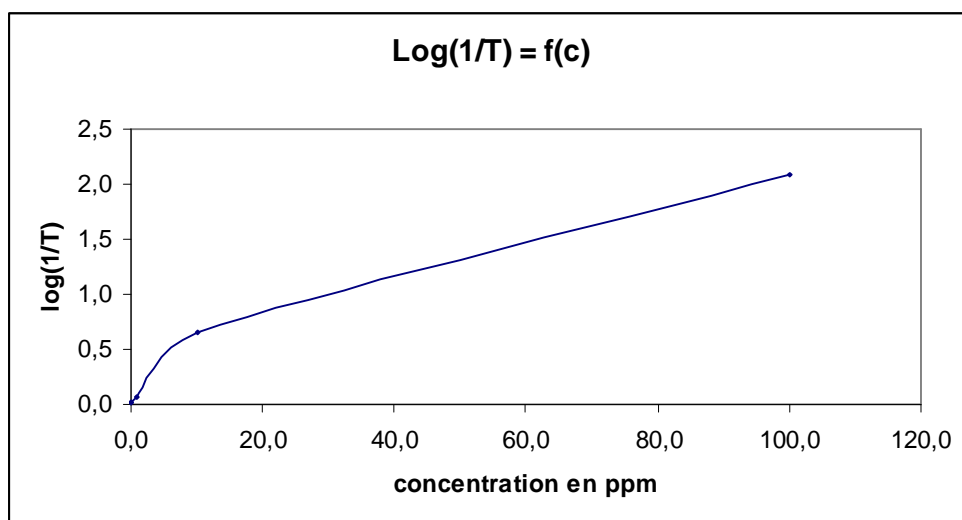
T est la transmittance, A est l'absorbance, I et I<sub>0</sub> sont respectivement l'intensité lumineuse transmise et incidente, ε est le coefficient d'extinction molaire du composé, l la longueur de la cuve, et c la concentration de la solution. Cette loi qui ne concerne que la fraction de lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes :

- ❖ La lumière utilisée doit être monochromatique
- ❖ La solution doit être homogène
- ❖ Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques
- ❖ Le soluté ne doit pas donner d'associations variables avec le solvant.

On trace donc pour chaque composés une droite  $\log(1/T) = f(c)$  puis on trace  $\log(\log(1/T)) = \log(f(c))$  car on veut étudier la dynamique :

### 2.1. Résultats du Cumène

Longueur d'onde 206 nm						
T%	T	log(1/T)	log(log(1/T))	Conc en ppm	log(c)	Conc en mol/L
8,3332E-01	8,3332E-03	2,0792E+00	3,1789E-01	1,0000E+02	2,0000E+00	8,3195E-07
2,2237E+01	2,2237E-01	6,5293E-01	-1,8514E-01	1,0000E+01	1,0000E+00	8,3195E-08
8,5818E+01	8,5818E-01	6,6421E-02	-1,1777E+00	1,0000E+00	0,0000E+00	8,3195E-09
9,7826E+01	9,7826E-01	9,5455E-03	-2,0202E+00	1,0000E-01	-1,0000E+00	8,3195E-10
9,7478E+01	9,7478E-01	1,1094E-02	-1,9549E+00	1,0000E-02	-2,0000E+00	8,3195E-11

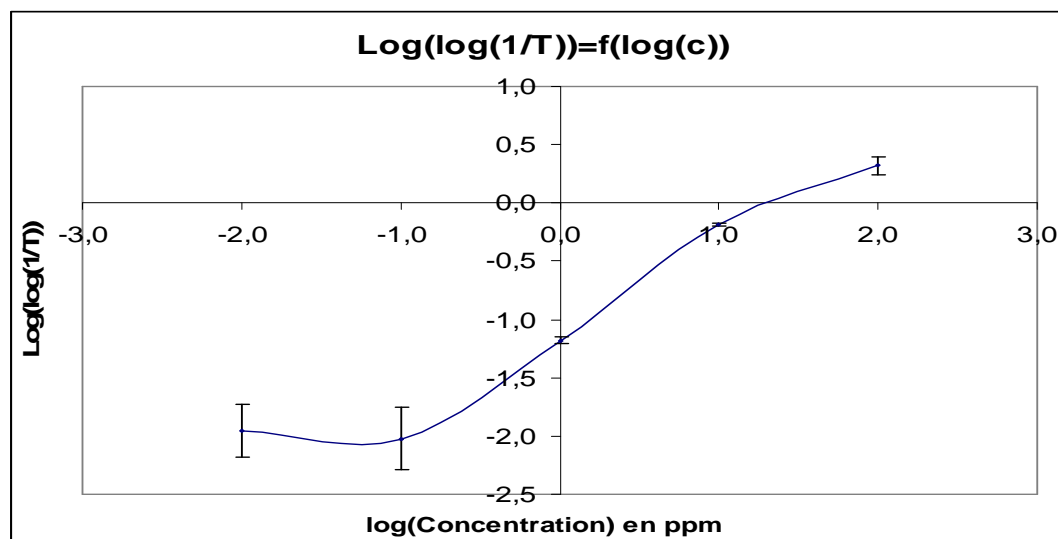


Graphe 1

On constate que l'on n'observe pas une droite sur tout le domaine étudié. Ceci montre déjà que la limite de détection est atteinte. On passe donc à l'échelle logarithmique pour exploiter plus précisément les résultats.

On calcule les incertitudes sur T à partir de  $\Delta T$  estimée à 1%, puis on calcule pour chaque valeur l'encadrement correspondant à l'incertitude. On trace les barres à partir de ces résultats.

$\Delta T$	$T-\Delta T$	$T+\Delta T$	$\log(\log(1/(\Delta T+T)))$	$\log(\log(1/(\Delta T-T)))$
0,01	1,833E-02	-1,667E-03	0,239740224	#NOMBRE!
0,01	2,324E-01	2,124E-01	-0,198032116	-0,172043016
0,01	8,682E-01	8,482E-01	-1,211903786	-1,145623878
0,01	9,883E-01	9,683E-01	-2,290001421	-1,853629453
0,01	9,848E-01	9,648E-01	-2,17640818	-1,807634613

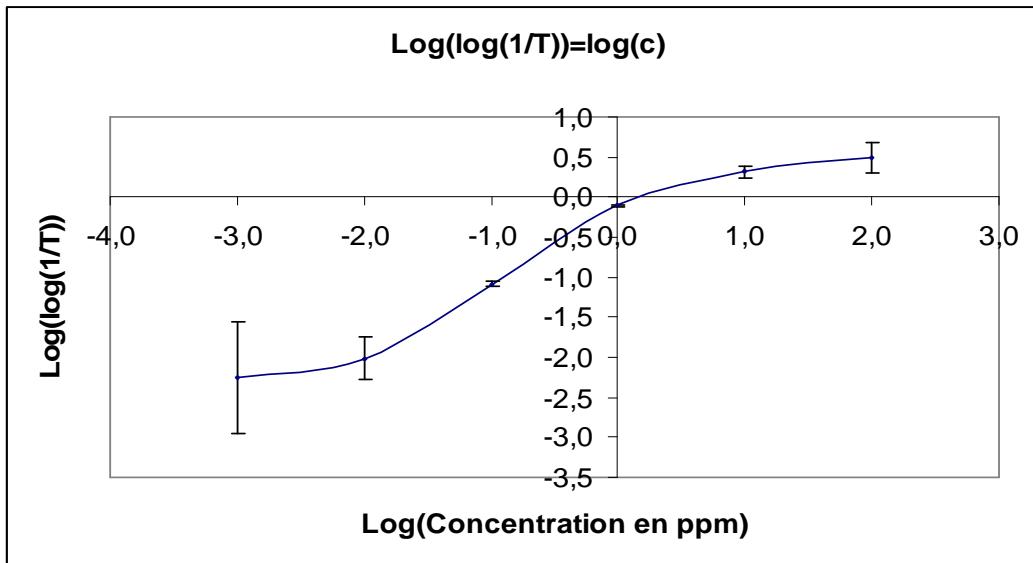


Graph 2

## 2.2. Résultats du Naphtalène

Naphtalène Longueur d'onde 220 nm						
T%	T	$\log(1/T)$	$\log(\log(1/T))$	Conc en ppm	$\log(C)$	Conc en mol/L
7,7418E-02	7,7418E-04	3,1112E+00	4,9292E-01	1,0000E+02	2,0000E+00	7,8125E-07
8,5701E-01	8,5701E-03	2,0670E+00	3,1534E-01	1,0000E+01	1,0000E+00	7,8125E-08
1,6323E+01	1,6323E-01	7,8719E-01	-1,0392E-01	1,0000E+00	0,0000E+00	7,8125E-09
8,2633E+01	8,2633E-01	8,2848E-02	-1,0817E+00	1,0000E-01	-1,0000E+00	7,8125E-10
9,7804E+01	9,7804E-01	9,6418E-03	-2,0158E+00	1,0000E-02	-2,0000E+00	7,8125E-11
9,8748E+01	9,8748E-01	5,4712E-03	-2,2619E+00	1,0000E-03	-3,0000E+00	7,8125E-12
1,0103E+02	1,0103E+00	-4,4714E-03	#NOMBRE!	1,0000E-04	-4,0000E+00	7,8125E-13

On procède de la même manière que pour le cumène pour calculer les incertitudes sur T.



Graph 3

### 2.3. Calculs des incertitudes des concentrations

On calcule les incertitudes sur les concentrations en prenant en compte les incertitudes dues aux dilutions successives. Pour les 2 composés les incertitudes sont les mêmes car les dilutions sont faites en suivant le même procédé.

De manière générale lorsque l'on fait une dilution l'incertitude sur la concentration de la solution finale se calcule suivant :

$$\Delta C_f / C_f = \Delta C_i / C_i + \Delta V_f / V_f + \Delta V_i / V_i$$

L'indice i signifie initial et l'indice f final. De plus, les  $\Delta V_i / V_i$  dépendent du matériel utilisé. Les incertitudes sur les volumes s'ajoutent pour chaque outil utilisé selon le tableau suivant :

pipettes	( $\Delta V$ ) en ml
10 ml	0,02
5 ml	0,02
2 ml	0,01
1 ml	0,01
<b> fioles</b>	
1000 ml	0,2
50 ml	0,06
10 ml	0,04

On peut donc calculer les incertitudes de chaque solution :

- Pour  $C_f = 10\text{ppm}$  on a  $\Delta C_f = (0 + 0,06/50 + 0,02/5)*10 = 5,2 \cdot 10^{-2}\text{ppm}$ .
- Pour  $C_f = 1\text{ppm}$  on a  $\Delta C_f = (5,2 \cdot 10^{-2} + 0,06/50 + 0,02/5)*1 = 1,04 \cdot 10^{-2}\text{ppm}$ .
- Pour  $C_f = 0,1\text{ppm}$  on a  $\Delta C_f = 1,56 \cdot 10^{-3}\text{ppm}$ .
- Pour  $C_f = 0,01\text{ppm}$  on a  $\Delta C_f = 2,08 \cdot 10^{-4}\text{ppm}$ .
- Pour  $C_f = 0,001\text{ppm}$  on a  $\Delta C_f = 2,6 \cdot 10^{-5}\text{ppm}$ .

On vient d'expliquer comment les barres d'erreurs sur  $C$  ont été tracées précédemment. On remarque que cette méthode de dilution implique une augmentation des erreurs puisque l'erreur sur la solution précédente s'ajoute à chaque fois que l'on dilue. Chaque solution aurait du être préparée à partir de la solution à 100ppm pour réduire l'erreur. Les erreurs étant faible, elles ne sont pas visible sur les graphes. En effet pour la concentration de 100ppm par exemple l'incertitude  $\Delta(\log(C)) = \Delta C/C = 2.10^{-4}$ .

### 3. Interprétation

On observe déjà que les deux spectres d'absorption possèdent deux pics caractéristiques. Pour le cumène, les pics sont à 206nm et 257nm et pour le naphthalène les pics sont à 220nm et 274nm. Aussi, on voit qu'il y a une différence d'absorption entre chaque pic. Le cumène à 100ppm à 206nm sature le détecteur. D'autres part, pour de faibles concentrations, à partir de 1ppm, le cumène n'absorbe pas à 257nm. On choisit donc de tracer la dynamique à 206nm, ainsi plus de résultats sont exploitables. Cette saturation à 100ppm implique des erreurs sur la transmission plus importante que pour 10ppm (on le voit bien sur les graphes 2 et 3). Les droites tracées permettent donc d'observer la linéarité du détecteur. Comme on l'a dit l'absorption suit la loi de Beer-Lambert, on devrait observer des droites pour les graphes 1, 2 et 3. Cependant, pour le cumène, on constate que pour les concentrations 100, 10, 1, et 0,1ppm la réponse est linéaire. On en déduit que la limite de détection du cumène est inférieure à 0,1ppm.

Pour le naphthalène à 100ppm, le détecteur sature (on observe une erreur importante sur la transmittance). Sur le domaine 100ppm à 0,1ppm, on peut observer une évolution relativement linéaire des transmittances en fonction des concentrations. Aussi, les incertitudes sur la transmittance sont convenables pour ce même domaine. On donne donc que la limite de détection du naphthalène est inférieure à 0,1ppm.

Pour des concentrations inférieures à cette limite, le détecteur ne répond plus linéairement, l'absorption ne suit plus la loi de Beer-Lambert et les erreurs induites sont très importantes. Ces résultats pourraient être utilisés pour déterminer la bonne gamme de solution à préparer pour réaliser le dosage d'une solution en cumène ou naphthalène.

## CONCLUSION

On a pu étudier une méthode permettant de déterminer la limite de détection d'un composé aromatique. On a vu que l'absorption UV/Visible permet de détecter des composés à des concentrations très faibles ( $10^{-10}$  mol/L).

L'absorption UV/Visible est une méthode très utilisée pour faire de l'analyse quantitative. Cependant, il faut toujours déterminer la bonne gamme d'étalonnage avant un dosage afin d'être sûr que le détecteur répond linéairement selon la concentration et pour être sûr que les concentrations analysées ne sont pas trop faibles pour le détecteur utilisé.

Après avoir étudié l'analyse d'absorption UV/Visible, on va pouvoir étudier l'analyse par fluorescence.