

TERMINOLOGIE EN ABSORPTION ATOMIQUE

par M. MARIÉE,

Union des Industries Chimiques, Paris.

et M. PINTA,

Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, 93-Bondy.

Terminology in atomic absorption.

Dans les techniques physiques d'applications récentes se crée très rapidement un langage résultant des exigences de la circonstance. On se trouve ainsi en présence d'une diversité de termes souvent mal définis et prêtant parfois à confusion. Telle expression parfaitement claire dans l'esprit de son créateur risque de ne plus l'être pour l'auditeur ou le lecteur, à plus forte raison pour les non initiés qui décident de s'intéresser au sujet, et ils sont nombreux dans le domaine de la spectrométrie d'absorption atomique. Mais si dans une langue donnée on éprouve quelques difficultés à se comprendre, le problème s'aggrave lorsque l'échange se fait entre différentes langues.

Ainsi est apparu la nécessité d'un langage sinon officiel, du moins recommandé ou admis par la majorité des praticiens.

Les définitions présentées ci-dessous résultant d'une discussion menée dans cet esprit au sein de la Commission de Spectrométrie de flamme et d'absorption atomique du GAMS.

Précisons cependant qu'en aucun cas nous n'avons voulu bouleverser le vocabulaire scientifique tant national qu'international. Le présent glossaire est souvent un rappel de définitions classiques officialisées mais parfois méconnues.

Nous avons tenu compte également des recommandations et des vœux émis par des Organismes officiels dont l'audience est incontestable: Association Française de Normalisation (AFNOR), Comité Électrotechnique Français et Commission Internationale de l'Éclairage, Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). De même ont été prises en considération les recommandations faites au GAMS. (*Méthodes Phys. Anal.*, Janv. 1966, p. 91), et à la 2^e Conférence Internationale de Spectrométrie d'Absorption Atomique de Sheffield en 1969: *Tentative Proposals for the Definition of Terms used in Atomic Absorption Spectroscopy*.

Nous avons également essayé dans la mesure du possible d'associer à chaque terme français les termes anglais et allemand correspondants. M. R.J.W. POWELL, The General Electric Company Ltd Wembley et le Dr H. MASSMANN, Institut für Spektroschemie, Dortmund, ont bien voulu nous conseiller sur les termes utilisés dans les langues anglaise et

allemande rapportés ci-dessous, nous leur en sommes très reconnaissants.

Il convient enfin de souligner que le présent texte ne prétend pas revêtir un caractère officiel; il doit seulement être considéré comme un projet soumis à une nouvelle et large discussion avant d'être valablement proposé pour l'homologation.

Définitions générales.

1. — Spectrométrie d'émission de flamme.

(Flame emission spectrophotometry).
(Flammenemissionsspektrometrie).

Méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur l'émission de radiations atomiques dans une flamme.

2. — Spectrométrie d'absorption atomique.

(Atomic absorption spectrophotometry).
(Atomabsorptionsspektrometrie).

Méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur l'absorption de radiations atomiques en phase vapeur.

3. — Spectrométrie de fluorescence atomique.

(Atomic fluorescence spectroscopy, spectrophotometry).
(Atomfluoreszenzspektrometrie).

Méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur la réémission de radiations consécutives à l'absorption de radiations en phase vapeur.

4. — Vapeur atomique.

(Atomic vapour).
(Atomarer Dampf).

Vapeur contenant des atomes libres de l'élément dosé.

5. — Niveau d'énergie.

(Energy level).
(Energieniveau).

État stationnaire d'énergie d'un atome (ou d'une molécule).

6. — *Niveau fondamental d'un atome.*

(Ground level).
(Grundniveau).

Niveau d'énergie minimale.

7. — *Niveau de résonance d'un atome.*

(Resonance level).
(Resonanzniveau).

Niveau excité d'énergie minimale pouvant se combiner avec le niveau fondamental par une transition de caractère dipolaire électrique. (Les anglo-saxons considèrent les atomes comme ayant plusieurs niveaux de résonance : voir définition 13).

8. — *Energie d'excitation.*

(Excitation energy).
(Anregungsenergie).

Énergie qu'il faut fournir à un atome pour amener un au moins de ses électrons à un état énergétique supérieur au niveau fondamental (s'exprime en électron-volt).

9. — *Énergie de résonance.*

(Resonance energy).
(Resonanzenergie).

Plus petite énergie d'excitation amenant un électron de l'atome du niveau fondamental au niveau de résonance.

10. — *Energie d'ionisation.*

(Ionisation energy).
(Ionisierungsenergie).

Énergie qu'il faut fournir à un atome pour enlever au moins un de ses électrons.

11. — *Transition électronique.*

(Electronic transition).
(Elektronenübergang).

Le passage d'un électron d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau d'énergie E_2 est accompagné de l'émission (ou de l'absorption) d'un photon $h\nu$ tel que $h\nu = E_2 - E_1$. Cette transition électronique obéit à certaines règles dites règles de sélection.

12. — *Radiation spectrale.*

(Spectral radiation).
(Spektrale Strahlung).

Signal (photon) émis par des atomes dont un électron au moins participe à une transition électronique (= raie spectrale). On distingue des raies d'atomes (ex. BaI 553, 555 nm) et des raies d'ions (ex. BaII 455, 404 nm).

13. — *Radiation de résonance.*

(Resonance radiation).
(Resonanzstrahlung).

Radiation correspondant à la transition entre le niveau de résonance et le niveau fondamental. (Pour les anglo-saxons la définition de radiation de résonance est un peu différente; il s'agit d'une radiation qui correspond à une transition d'un niveau quelconque au niveau fondamental: on trouve parfois dans la littérature scientifique française, notamment en absorption atomique, le terme « radiation de résonance » dans le sens défini par les anglo-saxons.

14. — *Radiation caractéristique (en absorption atomique).*

(Characteristic absorbed radiation).
(Charakteristische Strahlung).

Radiation qui est absorbée spécifiquement par une forme de l'élément dosé en phase vapeur.

15. — *Bande spectrale.*

(Molecular band).
(Spektrajbande).

Ensemble de radiations spectrales très voisines émises par des molécules (neutres ou chargées) dont les électrons participent aux nombreuses transitions permises.

16. — *Fond de flamme.*

(Flame background).
(Flammenuntergrund, Untergrund der Flamme).

Ensemble des radiations (raies et bandes) émises par des atomes, molécules et radicaux apportés à la flamme par le mélange gazeux qui la constitue.

Appareillage.17. — *Générateur de radiations.*

(Radiation generator).
(Strahlungsquelle).

Dispositif de production de radiations caractéristiques.

18. — *Lampe à décharge.*

(Discharge lamp).
(Gasentladungslampe).

Lampe constituée par une atmosphère raréfiée d'un gaz donné, excité par le passage d'un courant sous haute tension.

19. — *Lampe à cathode creuse.*

(Hollow cathode lamp).
(Hohlkathodenlampe).

Lampe à décharge dans laquelle la cathode est un cylindre creux et fonctionnant dans des conditions telles que le gaz contenu dans ce cylindre émette des radiations particulièrement fines.

20. — *Lampe sans électrode.*

(Electrodeless lamp).
(Elektrodenlose Gasentladungslampe).

Lampe dans laquelle le gaz est excité par un champ haute fréquence.

21. — *Atomisation.*

(Atomization).
(Überführung in atomaren Dampf).

Conversion d'un composé de l'élément dosé en vapeur atomique.

22. — *Source d'atomisation.*

(Atomizer).
(Pas d'équivalent en allemand).

Lieu où se produit l'atomisation.

23. — *Brûleur à injection directe.*

(Direct injection burner).
(Direktzerstäuber-Brenner).

Brûleur dans lequel le liquide est nébulisé directement dans la flamme.

24. — *Brûleur à prémélange.*

(Premix burner).
(Laminarbrenner).

Brûleur dans lequel l'aérosol est mélangé aux gaz combustible et comburant avant le front de flamme.

25. — *Brûleur à fente axiale.*

(Slot burner).
(Schlitzbrenner).

Brûleur à prémélange dont l'orifice de sortie est une fente normalement parallèle à la direction de propagation du faisceau de radiations.

26. — *Brûleur à multifente axiale.*

(Multislot burner).
(Mehrfachschlitzbrenner).

Brûleur à prémélange dont les orifices de sortie sont des fentes normalement parallèles à la direction

de propagation du faisceau de radiations; ces fentes sont généralement au nombre de trois.

27. — *Brûleur à fentes transversales.*

(Transversal multislot burner).
(Brenner mit Querschlitzen).

Brûleur à prémélange dont les orifices de sortie sont des fentes normalement perpendiculaires à la direction de propagation du faisceau de radiations.

28. — *Combustible.*

(Fuel).
(Brenngas).

Corps réducteur dont la combinaison avec le comburant fournit l'énergie nécessaire à l'atomisation.

29. — *Comburant.*

(Oxidant).
(Oxydationsmittel).

Corps oxydant dont la combinaison avec le combustible fournit l'énergie nécessaire à l'atomisation.

30. — *Flamme.*

(Flame).
(Flamme).

Zone de réaction exothermique entre deux gaz (combustible et comburant) capable de porter à l'incandescence les produits de réaction. La flamme classique (stœchiométrique) comprend une zone de combustion primaire (dard) et une zone de diffusion (panache).

(Dard: inner cone, Flammenkern).
(Panache: outer mantle, Flammenhülle.)

31. — *Flamme oxydante.*

(Lean flame).
(Oxidierende Flamme).

Flamme obtenue avec un excès de comburant.

32. — *Flamme réductrice.*

(Rich flame).
(Reduktionsflamme).

Flamme obtenue avec un excès de combustible.

33. — *Flamme séparée.*

(Separated flame).
(Getrennte Flamme).

Flamme dans laquelle la zone de diffusion est séparée de la zone de combustion primaire.

34. — *Hauteur d'observation.*

(Observation height).
(Beobachtungshöhe).

Distance verticale entre l'axe optique du monochromateur et le plan horizontal supérieur du brûleur.

35. — *Nébulisation.*

(Nebulization).
(Zerstäubung).

Transformation d'un liquide en brouillard.

36. — *Chambre de nébulisation.*

(Spray chamber).
(Zerstäuberkammer).

Récipient dans lequel le nébuliseur transforme le liquide en brouillard.

37. — *Chambre de triage.*

(Drop separating chamber).
(Abscheider, Abscheidekammer).

Dispositif de condensation des gouttelettes les plus grosses du brouillard ne laissant qu'un aérosol. (En anglais « Flow spoilers » désigne les plaques en chicanes de la chambre de triage).

38. — *Rendement de nébulisation.*

(Nebulizer efficiency).
(Wirkungsgrad des Zerstäubers).

Rapport du débit du liquide qui passe effectivement dans le brûleur sous forme d'aérosol au débit total du liquide arrivant au nébuliseur.

39. — *Détecteur.*

(Detector).
(Detektor) (oder Strahlungsempfänger).

Appareil permettant de mesurer le flux énergétique d'un faisceau de radiations.

40. — *Détecteur à résonance.*

(Resonance detector).
(Resonanzdetektor).

Détecteur dans lequel les atomes d'une vapeur atomique sont excités par un faisceau de radiations caractéristiques de ces atomes, dont on mesure le flux énergétique des radiations de fluorescences produites.

41. — *Numériseur.*

(Digital readout system).
(Analog-Digital-Wandler).

Appareil de lecture de la transmittance ou de l'absorbance dans lequel la lecture s'effectue en observant une suite de chiffres. La lecture dure pendant un intervalle de temps choisi et connu, appelé temps de totalisation.

42. — *Calculateur de concentration.*

(Concentration readout system).
(Konzentrationsberechner).

Dispositif permettant de lire directement et linéairement la concentration en l'élément dosé, même quand celle-ci n'est pas proportionnelle à l'absorbance.

Optique et photométrie.43. — *Flux incident, flux émergent, flux de mesure, flux de référence.*

(Flux incident et flux de référence = Incident flux).

(Flux émergent et flux de mesure = transmitted flux).

(Eintretende Strahlung, austretende Strahlung, Messstrahlung, Bezugsstrahlung).

Le flux incident (F_0) est le flux énergétique du faisceau de radiation monochromatique, avant de pénétrer dans le milieu absorbant; le flux émergent (F) est le flux à la sortie du milieu absorbant; le flux de mesure (F_s) est le flux énergétique du faisceau de radiations émergent du milieu absorbant contenant l'élément dosé et tous les corps qui l'accompagnent dans l'analyse; le flux de référence (F_r) est le flux énergétique du faisceau de radiations émergent du milieu de référence (milieu ne contenant que les corps qui accompagnent dans l'analyse l'élément chimique dosé). « Référence » et « blanc » ne sont pas équivalents: dans le « blanc » il peut y avoir un peu de l'élément dosé.

44. — *Épaisseur optique.*

(Absorption path length).
(Optische Länge).

Épaisseur du milieu absorbant mesurés le long de la propagation du faisceau de radiations dans le milieu.

45. — *Facteur de transmission.*

(Transmission).
(Transmissionsfaktor).

Rapport du flux émergeant au flux incident :

$$\tau = \frac{F}{F_0}$$

En anglais « transmission » désigne le facteur de transmission et la transmittance (définition 47).

46. — *Densité optique (ou extinction).*

(Absorbance).
(Optische Dichte, Extinktion).

Cologarithme de base 10 du facteur de transmission.

$$D = \text{colog} \frac{F}{F_0} = \log \frac{F_0}{F}$$

En anglais « Absorbance » désigne la densité optique et l'absorbance (définition 48).

47. — *Transmittance.*

(Transmission).
(Durchlässigkeit).

Rapport du flux de mesure au flux de référence mesurés dans les mêmes conditions et, en principe, à la longueur d'onde d'une radiation caractéristique de l'élément dosé :

$$T = \frac{F_s}{F_r}$$

48. — *Absorbance.*

(Absorbance).
(Absorbanz).

Différence entre la densité optique du milieu absorbant contenant l'élément chimique dosé et tous les corps qui l'accompagnent dans l'analyse et la densité optique du milieu de référence. Ces deux densités optiques sont mesurées dans les mêmes conditions et en principe à la longueur d'onde d'une radiation caractéristique de l'élément dosé.

L'absorbance est égale au cologarithme de base 10 de la transmittance :

$$A = \text{colog} \frac{F_s}{F_r} = \log \frac{F_r}{F_s}$$

49. — *Facteur d'absorption.*

(Absorption).
(Absorptionsfaktor).

Rapport entre le flux absorbé ($F_0 - F$) et le flux incident (F_0) :

$$\alpha = 1 - \tau = \frac{F_0 - F}{F_0}$$

Perturbations.50. — *Perturbation.*

(Interference).
(Störung, Analysenstörung).

Modification de l'absorbance relative à une concentration déterminée, par suite de la présence d'un corps accompagnant l'élément dosé dans l'échantillon à analyser.

51. — *Dépression.*

(Depression).
(Unterdrückung).

Perturbation où l'absorbance est diminuée.

52. — *Exaltation.*

(Enhancement).
(Verstärkung).

Perturbation où l'absorbance est augmentée.

53. — *Effet de matrice.*

(Atomisation interference).
(Matrixeffekt, Partnereffekt).

Perturbation ayant son origine dans une modification de l'atomisation, due à la composition du milieu soumis à l'analyse.

En anglais le terme « Matrix effect » est employé quand la cause de la perturbation est inconnue ou ne peut être identifiée.

54. — *Superposition.*

(Radiation interference).
(Spektrale Störung).

Perturbation ayant son origine dans un phénomène spectral.

55. — *Perturbation de nébulisation.*

(Nebulization interference).
(Störung bei der Zerstäubung).

Perturbation ayant son origine dans la nébulisation.

56. — *Interaction chimique.*

(Chemical interference).
(Chemische Störung).

Effet de matrice provenant de la formation d'un composé peu dissociable de l'élément à doser.

57. — *Interaction d'ionisation.*

(Ionisation interference).
(Ionisation Störung).

Effet de matrice provenant d'une modification de l'équilibre d'ionisation des atomes libres.

58. — *Tampon spectrochimique.*

(Spectroscopic buffer).
(Spektrochemischer Puffer).

Substance faisant partie de l'échantillon et des étalons, ou ajoutée à ceux-ci afin de réduire les perturbations définies ci-dessus au n° 50.

59. — *Tampon d'interaction chimique.*

(Releasing agent).
(Pas d'équivalent en allemand).

Tampon spectral qui supprime ou réduit une interaction chimique en formant par exemple des composés stables avec les éléments perturbants.

60. — *Tampon d'ionisation (ou désioniseur).*

(Ionisation buffer).
(Ionisationspuffer).

Tampon spectral qui réduit et stabilise l'ionisation des atomes libres de l'élément dosé.

61. — *Tampon de volatilisation.*

(Volatilizer).

Substance ajoutée en milieu analysé pour améliorer sa volatilisation dans la source d'atomisation.

62. — *Tampon de saturation.*

(Saturater).

Tampon contenant le ou les éléments perturbants, en quantité suffisamment grande pour atteindre le palier d'exaltation ou de dépression (saturation) de la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration des éléments perturbants.

Propriétés des méthodes.63. — *Méthode directe d'étalonnage.*

(Direct standardization).
(Methode der direkten Eichung).

Étalonnage effectué à partir d'une série de solutions synthétiques de concentrations connues en l'élément à doser et échelonnées selon une gamme convenable croissante.

64. — *Méthode d'étalonnage par encadrement.*

(Standardisation by difference).
(Pas d'équivalent en allemand).

Étalonnage consistant à encadrer l'absorbance A mesurée sur la solution analysée de concentration C par deux mesures faites à partir de solutions étalons

synthétiques de concentrations C_1 et C_2 voisines, donnant des absorbances A_1 et A_2 :

$$C = C_1 + \frac{A - A_1}{A_2 - A_1} \cdot (C_2 - C_1).$$

65. — *Méthode d'étalonnage par ajouts dosés.*

(Addition method).
(Zugabemethode).

La solution d'analyse sert de milieu d'étalonnage: trois aliquotes de même volume sont utilisées, on y ajoute respectivement les quantités 0, q_1 , q_2 de l'élément dosé et l'on complète au même volume; l'étalonnage est donné par la variation de l'absorbance en fonction de la valeur des « ajouts ».

66. — *Sensibilité.*

(Pas d'équivalent en anglais).
(Empfindlichkeit).

A une concentration définie: quotient de l'accroissement de la grandeur mesurée (Δx) par l'accroissement correspondant de la concentration en l'élément chimique dosé (ΔC). S'exprime par: $\frac{\Delta x}{\Delta C}$.

67. — *Sensibilité inverse.*

(Sensitivity).
(Reziproke Empfindlichkeit).

A une concentration définie: quotient de l'accroissement de la concentration en l'élément chimique dosé (ΔC) par l'accroissement correspondant de la grandeur mesurée (Δx). S'exprime par: $\frac{\Delta C}{\Delta x}$.

Couramment: concentration en l'élément chimique dosé à laquelle correspond une absorbance de 0,004 4 (transmittance de 99 %, soit 1 % d'absorption).

68. — *Limite de détection.*

(Limit of detection).
(Nachweisgrenze).

Concentration minimale en l'élément dosé qui peut être détectée avec une probabilité de 95 %. Elle est égale à la concentration pour laquelle l'absorbance a une valeur double de celle de l'écart quadratique moyen d'une suite d'au moins 10 valeurs mesurées de l'absorbance du milieu de référence.

69. — *Justesse.*

(Accuracy).
(Richtigkeit).

Au voisinage d'une valeur donnée de la concentration en l'élément chimique dosé: étroitesse de

l'accord entre la valeur vraie de cette concentration et la moyenne d'un grand nombre de valeurs mesurées de cette même concentration; se mesure de manière inverse par la différence entre la valeur vraie de la concentration et la moyenne des valeurs mesurées. (Désigné parfois antérieurement par le terme exactitude.)

70. — *Fidélité*.

(Précision).
(Pas d'équivalent en allemand).

Au voisinage d'une valeur donnée de la concentration en l'élément chimique dosé: étroitesse de l'accord entre les valeurs expérimentales obtenues au cours d'un ensemble de déterminations effectuées dans des conditions données; se mesure de manière inverse soit par le double de l'écart type σ si le nombre de mesures est au moins égal à 30, soit par le produit $t\sigma$ si le nombre de mesures est inférieur à 30 et où t représente le facteur de Student.

71. — *Répétabilité*.

(Intralaboratory precision).
(Wiederholbarkeit).

C'est l'expression de la fidélité à l'intérieur d'un laboratoire. Au voisinage d'une valeur donnée de la concentration en l'élément chimique dosé: se mesure de manière inverse par le double de l'écart type de la distribution des valeurs de cette concentration mesurée successivement par un opérateur

pratiquant la méthode de dosage au moyen d'un appareillage et d'une gamme de produits.

72. — *Reproductibilité*.

(Interlaboratory precision).
(Reproduzierbarkeit).

C'est l'expression de la fidélité entre plusieurs laboratoires. Au voisinage d'une valeur donnée de la concentration en l'élément chimique dosé; se mesure de manière inverse par le double de l'écart type de la distribution des valeurs de cette concentration mesurées par plusieurs opérateurs pratiquant la méthode de dosage, chacun avec son appareillage et sa gamme de produits.

73. — *Solidité*.

(Ruggedness).
(Pas d'équivalent en allemand).

Qualité d'une méthode conduisant à des résultats peu affectés par la variation des facteurs secondaires non fixés dans le protocole et intéressant aussi bien la méthode que l'appareillage (on emploie aussi le terme robuste).

74. — *Précision*.

(Quality).
(Genauigkeit).

Qualité globale d'une méthode qui dépend à la fois de la justesse, de la fidélité et de la sensibilité.

Index alphabétique.

- | | |
|-------------------------------------|--|
| Absorbance, 48. | Flamme, 30. |
| Atomisation, 21. | Flamme oxydante, 31. |
| Bande spectrale, 15. | Flamme réductrice, 32. |
| Brûleur à injection directe, 23. | Flamme séparée, 33. |
| Brûleur à fente axiale, 25. | Flux incident, flux émergent, flux de mesure, flux de référence, 43. |
| Brûleur à fentes transversales, 27. | Fond de flamme, 16. |
| Brûleur à multifente axiale, 26. | Générateur de radiations, 17. |
| Brûleur à prémélange, 24. | Hauteur d'observation, 34. |
| Calculateur de concentration, 42. | Interaction chimique, 56. |
| Chambre de nébulisation, 36. | Interaction d'ionisation, 57. |
| Chambre de triage, 37. | Justesse, 69. |
| Comburant, 29. | Lampe à cathode creuse, 19. |
| Combustible, 28. | Lampe à décharge, 18. |
| Densité optique, 46. | Lampe sans électrode, 20. |
| Dépression, 51. | Limite de détection, 68. |
| Détecteur, 39. | Méthode directe d'étalonnage, 63. |
| Détecteur à résonance, 40. | Méthode d'étalonnage par ajouts dosés, 65. |
| Effet de matrice, 53. | Méthode d'étalonnage par encadrement, 64. |
| Énergie d'excitation, 8. | Nébulisation, 35. |
| Énergie d'ionisation, 10. | Niveau d'énergie, 5. |
| Énergie de résonance, 9. | Niveau fondamental d'un atome, 6. |
| Épaisseur optique, 44. | Niveau de résonance d'un atome, 7. |
| Exaltation, 52. | Numériseur, 41. |
| Facteur d'absorption, 49. | Perturbation, 50. |
| Facteur de transmission, 45. | Perturbation de nébulisation, 55. |
| Fidélité, 70. | Précision, 74. |

Radiation caractéristique, 14.
Radiation de résonance, 13.
Radiation spectrale, 12.
Rendement de nébulisation, 38.
Répétabilité, 71.
Reproductibilité, 72.
Sensibilité, 66.
Sensibilité inverse, 67.
Solidité, 73.
Source d'atomisation, 22.
Spectrométrie d'absorption atomique, 2.

Spectrométrie d'émission de flamme, 1.
Spectrométrie de fluorescence atomique, 3.
Superposition, 54.
Tampon d'ionisation, 60.
Tampon d'interaction chimique, 59.
Tampon de saturation, 62.
Tampon spectrochimique, 58.
Tampon de volatilisation, 61.
Transition électronique, 11.
Transmittance, 47.
Vapeur atomique, 4.