

I. Généralités

1. Introduction

La lumière visible ne représente qu'une infime partie du spectre électromagnétisme, mais étant détectable par l'œil humain, elle fut donc un des premiers moyens de caractérisation des composés chimiques [61]. Généralement, la spectroscopie est basée sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le domaine ultra-violet-visible a toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et de connaître sa concentration (analyse quantitative). Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert [61]. Le domaine concerné s'étale de 80 à 800 nm. L'intervalle du visible s'étale de 400 nm (bleu) à 800 nm (rouge). L'intervalle de l'UV proche s'étale de 200 nm à 400 nm et le domaine de l'UV lointain de 10 nm à 200 nm.

2. Principe

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre les atomes, et des énergies de vibration et rotations dues aux mouvements interne des électrons dans la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement le spectroscopiste, car cette énergie n'est pas quantifiée.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{\text{vib}}$$

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet ou visible, et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [62].

3. Applications

La spectrométrie est appliquée principalement dans deux cas :

- en laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde,
- en analyse industrielle soit pour déterminer la composition d'un échantillon, soit pour mesurer des paramètres (Intensité ,couleur, turbidité, ...).

L'apparition des bandes d'absorption entre 200 et 400 nm indique clairement la présence de groupements fonctionnels insaturés ou des hétéroatomes tels que les sulfures et les halogènes. Ce genre de données est nécessaire dans l'identification des entités chimiques avec l'aide des autres analyses spectroscopiques, en particulier la spectrométrie IR, la spectroscopie de masse et la résonance magnétique nucléaire (analyse structurale).

En outre, les substances inorganiques ou organiques qui n'absorbent pas dans le domaine d'UV-visible, ces derniers peuvent réagir avec des chromophores dont on peut aisément suivre leurs concentrations par UV-visible.

Les avantages de la spectroscopie UV-visible sont nombreux :

- un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur la spectrométrie UV-visible,
- une grande sensibilité : les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} M à 10^{-5} M et jusqu'à 10^{-6} M après certaines modifications,
- une sélectivité largement adaptable : il existe souvent une longueur d'onde que seuls certains corps à doser absorbent.
- une grande précision : les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions,
- la simplicité et la rapidité d'utilisation.

4. Technique et appareillage

La spectrophotométrie dans l'UV-visible dérive de l'optique classique. Dans le visible, on utilise des lampes à filaments de tungstène et des éléments optiques en verre. Dans l'ultraviolet les lampes sont à décharge sous une pression moyenne d'hydrogène ou de deutérium et les éléments optiques sont en quartz [62]. Les appareils sont généralement à doubles faisceaux (un pour l'échantillon et un pour la référence). Les monochromateurs sont des réseaux plans (ou concave) avec 1200 traits par mm. Le quartz est transparent aux rayonnements UV. Le verre sera réservé aux mesures dans le domaine visible. Il est nécessaire de faire attention aux solvants car ceux-ci peuvent absorber fortement dans le domaine des ultraviolets.

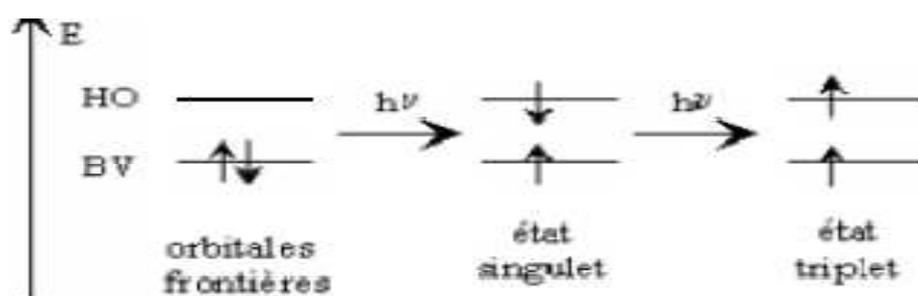
5. Origine de l'absorption dans le visible et l'ultraviolet

Lorsque une liaison entre deux atomes se forme, il y a formation d'une orbitale moléculaire résultante du recouvrement des orbitales atomiques. Elle possède deux niveaux, un liant plus stable que les orbitales atomiques initiales et un anti-liant moins stable [63]. Chacun ne peut recevoir que

deux électrons au plus. A l'état fondamental les électrons des liaisons occupent les orbitales de plus basses énergies.

En prenant pour exemple les composés rencontrés en chimie organique, formés par la combinaison d'atomes légers (H, C, N, O), les transitions ont pour origine les électrons engagés dans les liaisons σ et π , ou les doublets non liants n , d'où le terme de spectres électroniques.

L'absorption des photons se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les orbitales moléculaires (OM) situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités. Quand un électron est promu dans une orbitale d'énergie supérieure par effet d'un photon incident, son état de spin est conservé, du moins dans un premier temps ; c'est l'état singulet. Ensuite, le spin peut se retourner pour donner l'état triplet un peu plus stable (règle de Hund). Chaque transition est caractérisée à la fois par sa longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire, à cette longueur d'onde.



Il y a cinq types de transitions :

- ✓ Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- ✓ Transition $\pi \rightarrow \pi^*$
- ✓ Transition $n \rightarrow \pi^*$
- ✓ Transition $n \rightarrow \sigma^*$
- ✓ Transition $d \rightarrow d^*$

en chimie organique de nombreux composés comportent des électrons engagés dans des orbitales moléculaires "d" conduisant à des transitions de faible absorptivité située dans le domaine visible responsable des colorations.

Sur le plan optique, le spectromètre utilisé dans les domaines ultraviolet ou visible à une conception très voisine d'un spectrophotomètre à infrarouge. Il comporte une source de rayonnement, un dispositif monochromateur, un récepteur et un appareil de mesure ou d'enregistrement. L'échantillon, habituellement placé entre monochromateur et le récepteur, est donc éclairé en rayonnement monochromatique.

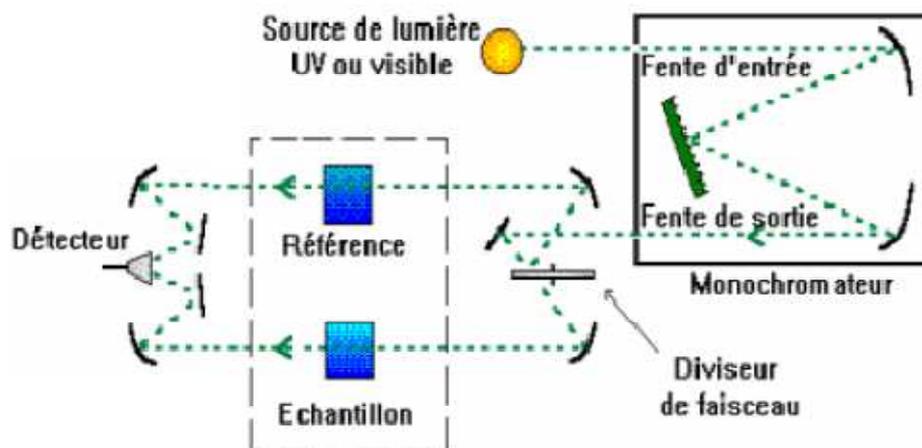


Figure 04 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

II. Les dérivés pyridylazo comme agents chromogéniques dans l'analyse spectrophotométriques UV-visible

1. Introduction

Durant la dernière décennie, l'utilisation des dérivés pyridylazo a connu plusieurs applications dans les dosages spectrophotométriques des métaux [64,65]. Deux dérivés représentatives de cette famille, le 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) et le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR), (figure 05) ont montré une très bonne efficacité et sélectivité vis-à-vis plusieurs métaux de transition. L'objectif de ce paragraphe est de donner un aperçu sur la détection spectrophotométrique des métaux de transition par ces deux dérivés pyridylazo.

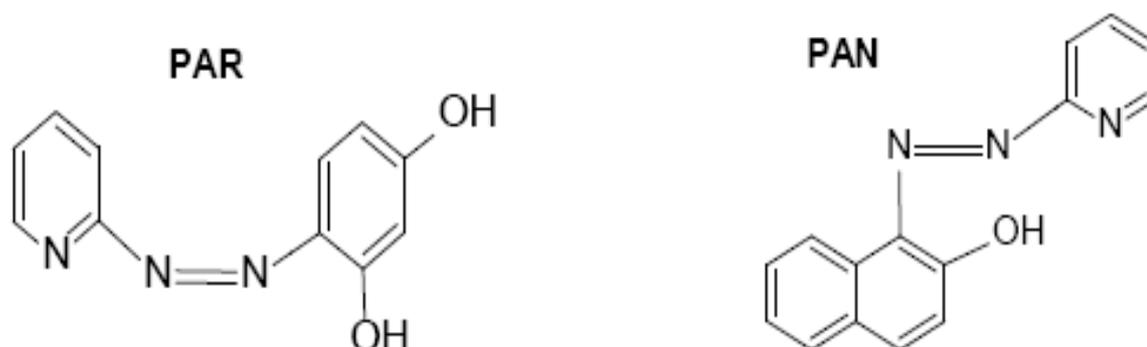


Figure .05 : Structure chimique 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR) et de 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN)

2. Utilisation du PAR comme agent chromogénique

Le 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) forme un complexe rouge avec une stoechiométrie (1:1) avec le Cu(II) à un pH qui varie entre 1,5 et 2,5 [66]. La Complexation est sélective en présence des terres rares, le zirconium, le hafnium, le thorium, le gallium et l'aluminium, avec l'ajout de 3% de H₂O₂. Le thallium réagit avec le PAR et forme un complexe rouge avec une stoechiométrie (1:2) à un pH entre 3,5 et 4,5 et absorbe la lumière à $\lambda_{\text{max}}=520$ nm [67]. Subrahmanyam et Eshwar ont introduit le PAR comme agent chromogénique pour le cation de hafnium [68]. Le Hafnium forme un complexe rouge-orange (avec une stoechiométrie 1:1) en présence de l'acide ascorbique et à pH = 2,5. L'inconvénient de cette technique réside dans la présence d'une interférence avec les cations Fe(II), Co(II), Ni(II) et Ti(IV). La chélation de l'oxyde de vanadium est étudiée par Budevsky et al [69]. La méthode est appliquée pour la détermination quantitative du vanadium dans le pétrole [70], dans l'eau de mer [71] et dans les minerais de cuivre [72].

Le PAR réagit avec le Pb(II) dans les milieux ammoniacales faibles avec la formation d'un complexe rouge ($\epsilon = 4.0 \times 10^4$ l.mole⁻¹.cm⁻¹, $\lambda_{\text{max}} = 520$ nm) [73,74]. Avec le cation de l'indium, le PAR forme deux complexes solubles dans l'eau [75,76]. Le complexe (In:PAR, 1:2) apparaît approximativement à pH = 6. La détermination de l'indium à pH = 6, est très sensible mais non sélective. Le deuxième complexe (In:PAR, 1:1) apparaît approximativement à pH=3. Avec le deuxième complexe, la détermination de l'indium est peu sensible mais la méthode est sélective. Pollock et al [77] ont examiné la complexation de l'Uranium(VI) avec le PAR. Un complexe rouge (1:1) se forme à pH = 8. Cette méthode est adéquate avec la loi de Beer-Lambert jusqu'à une teneur en uranium(VI) égale à 7 µg/ml.

Plusieurs chercheurs ont étudié la complexation des métaux par le PAR [78-79], mais rare sont ceux qui ont montré le mécanisme intrinsèque de la complexation. Le PAR présente plusieurs caractéristiques rendant ce dernier très utilisé comme agent chromogénique telles que la présence de plusieurs fonctions chélatantes, une complexation contrôlable par le pH, une grande stabilité des complexes formés et une complexation applicable sur une grande gamme de métaux de transition. Tous les réactions de complexation des métaux avec le PAR dépend du pH du milieu parce que ce dernier est un complexant amphotère. Dans un milieu acide, les protons sont attirés par la pyridine (base de Lewis). Par contre en milieu basique, la dissociation des groupements hydroxydes est très favorisée. Pandey et al [80-81] ont étudié le mécanisme de complexation de certains métaux avec le PAR. Les études ont montré (grâce à des caractérisations spectroscopiques et thermiques) que la coordination avec le PAR se fait sur le doublet libre de l'azote de la pyridine et sur l'oxygène de l'hydroxyde comme l'indique la figure.6 suivante :

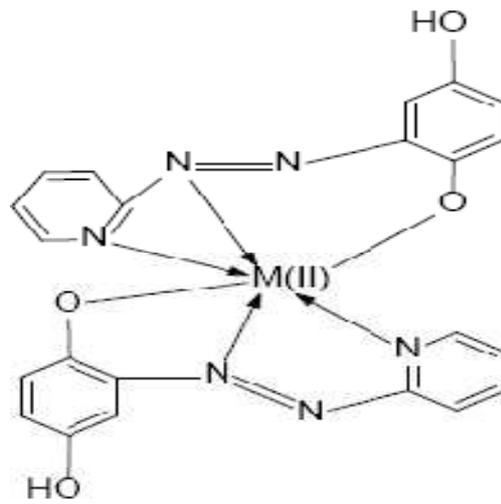


Figure 06 : Structure proposée pour le complexe du PAR avec les métaux types $M(II)$