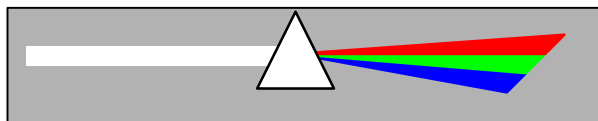
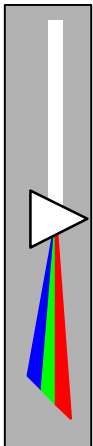




METHODES SPECTROMETRIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION





SPECTROPHOTOMETRIE UV-VIS



Techniques spectrométriques



SOMMAIRE

1. DOMAINES D'APPLICATIONS.....	5
1.1. LA COMPLÉMENTARITÉ AVEC LA SPECTROMÉTRIE IR	5
1.2. LES LIMITES DE LA SPECTROMÉTRIE UV-VISIBLE	6
1.2.1. <i>Domaine spectral utilisé.....</i>	6
1.2.2. <i>Déviations de la loi de Beer-Lambert</i>	7
1.3. LES APPLICATIONS	7
1.3.1. <i>Applications les plus courantes</i>	7
1.3.2. <i>Exemples concrets.....</i>	8
1.4. SPECTROMÉTRIE À OPTIQUE GUIDÉE.....	9
1.4.1. <i>Avantages et inconvénients</i>	9
1.4.2. <i>Les différents types de sondes à fibres optiques</i>	9
1.5. QUALITÉ DU SPECTRE.....	9
1.5.1. <i>Influence sur le spectre de la largeur de la fente.....</i>	10
1.5.2. <i>Influence sur le spectre des radiations parasites</i>	11
1.6. EXACTITUDE ET PRÉCISION DES RÉSULTATS.....	11
1.7. LES SOURCES LUMINEUSES IDÉALES	12
1.7.1. <i>Sources lumineuses au deutérium.....</i>	13
1.7.2. <i>Sources lumineuses avec filtre de verre en terre rare</i>	13
1.7.3. <i>Sources lumineuses à solutions aqueuses en sels de terres rares.....</i>	14
1.7.4. <i>Sources lumineuses à Nd YAG.....</i>	14
1.8. LES MATÉRIAUX ABSORBANTS IDÉAUX	14
2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.....	15
2.1. TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES	15
2.2. VIBRATIONS ET ROTATIONS.....	16
2.3. ABSORPTION SPÉCIFIQUE.....	17
2.4. ANALYSE QUANTITATIVE	18
2.5. APPAREILLAGE	20
2.6. MÉTHODOLOGIE.....	22
2.6.1. <i>Cas de dosage d'un seul élément.....</i>	22
2.6.2. <i>Cas d'un mélange de plusieurs éléments</i>	22
3. MISE EN OEUVRE.....	24
3.1. LES SOURCES	24
3.2. MONOCHROMATEURS ET POLYCHROMATEURS.....	25
3.3. LES DÉTECTEURS	26
3.4. LE RECUEIL DU SIGNAL.....	28
4. OFFRES COMMERCIALES.....	28
4.1. ZEISS.....	28
4.2. HITACHI	31
4.3. ATI UNICAM	32
4.4. SAFAS	32
4.5. SHIMADZU.....	33
4.6. CIBA.CORNING.....	34
4.7. MILTON ROY	34
4.8. SPECTRA-PHYSICS.....	35
5. CRITÈRES DE CHOIX.....	36
6. BIBLIOGRAPHIE.....	36

SPECTROMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE ULTRAVIOLET-VISIBLE

1. Domaines d'applications

1.1. La complémentarité avec la spectrométrie IR

La lumière visible ne représente qu'une infime partie du spectre électromagnétisme; mais étant détectable par l'oeil humain, elle fut donc un des premiers moyens de caractérisation des composés chimiques. Puis la spectrométrie UV-visible a longtemps été laissée de côté au profit de la spectrométrie IR. Elle nécessite en effet des composants modernes pour les instruments et des techniques de traitement des données assez poussées que seul l'outil informatique permet d'utiliser en temps réel. Ces méthodes mathématiques seront étudiées par la suite (cf .§7.3).

La spectrométrie IR utilise les seules énergies de rotation-vibration des atomes composant les molécules et les écarts énergétiques mis en jeu restent assez réduits (de l'ordre de l'énergie thermique à température ambiante): les résultats sont donc clairs mais peu quantifiables, ils mènent surtout à une caractérisation des composés chimiques. La spectrométrie UV-visible complète la précédente. Outre la rotation-vibration, elle implique des transitions électroniques avec des énergies élevées qui subissent moins l'influence des conditions de mesures: les résultats sont essentiellement quantitatifs.

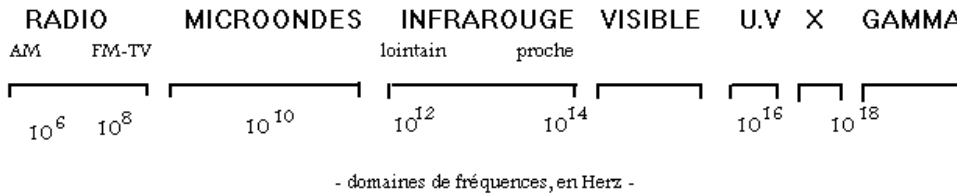
Les avantages sont nombreux:

- un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible,
- une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} 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 seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants,
- 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.



1.2. Les limites de la spectrométrie UV-visible

La spectrométrie UV-visible emploie le spectre compris entre 185 et 800 nm.

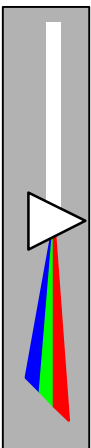


1.2.1. Domaine spectral utilisé

Pour obtenir des résultats fiables, il faut s'assurer que l'on analyse bien l'échantillon souhaité. Cette remarque est une évidence: elle constitue pourtant une des principales limitations de la spectrométrie. Le faisceau incident peut en effet être absorbé par des éléments intermédiaires:

- par la cuve: le verre absorbe la plus grande partie du spectre IR et le lointain UV,
- par des fibres optiques (si l'appareil en comporte) à coeur silice,
- par l'oxygène de l'air: en dessous de 190 nm l'absorption par l'oxygène trouble systématiquement toutes les mesures,
- par les impuretés sur le trajet de la lumière : la vapeur d'eau, le CO₂ atmosphérique parasitent la mesure sur les appareils à simple rayon,
- par le solvant: le tableau ci-dessous indique les longueurs d'onde limites en dessous desquelles le solvant absorbe le faisceau incident.

Acétone	toluène	éthyl acétate	chloroforme	glycérol	hexane	méthanol	éthanol
330 nm	290 nm	260 nm	250 nm	230 nm	200 nm	210 nm	220 nm



1.2.2. Déviation de la loi de Beer-Lambert

De nombreux paramètres peuvent provoquer une déviation de la loi de **Beer-Lambert**. Celle-ci n'est plus vraie quand la concentration devient trop élevée, quand une réaction modifie la composition ou le pH, ou quand il reste des impuretés. En outre elle doit être adaptée en cas de liaisons hydrogène avec le solvant, de solvatation, d'interactions molécule-molécule aux fortes concentrations, ou de fluorescence. Le calibrage doit alors faire appel à des méthodes non linéaires.

1.3. Les applications

1.3.1. Applications les plus courantes

La spectrométrie s'utilise principalement dans deux cas:

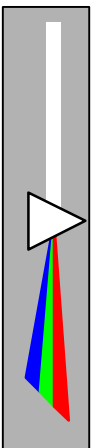
- en laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde,
- en analyse industrielle soit pour déterminer la composition d'un échantillon, soit pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

Parce que la majorité des molécules organiques complexes est transparente au radiation de longueur d'onde supérieure à 180nm, la mesure d'un pic d'absorption entre 200 et 400nm indique clairement la présence de molécules instaurées ou de groupes d'atomes tels les sulfures ou les halogènes. Ce genre de données complète parfaitement d'autres méthodes en particulier la spectrométrie IR et de masse, la résonance magnétique nucléaire, la solubilité et le point d'ébullition.

En outre de nombreuses substances inorganiques ou organiques qui n'absorbent pas les UV ou le visible, réagissent avec des chromophores dont on peut aisément suivre l'évolution.

- L'analyse monocomposants : on utilise directement la loi de **Beer-Lambert** (cf. théorie). A la limite, dans le cas d'une solution limpide sans recouvrement des spectres d'absorption des composés, il suffit d'une seule longueur d'onde pour effectuer la mesure. La qualité de la mesure dépend directement du calibrage initial. (cf. §7.3 Mise en œuvre)
- L'analyse multicomposants : elle demeure plus répandue dans le spectre IR.
- Turbidité et analyse granulométrique : la turbidité est un paramètre qui caractérise les suspensions de particules solides dans un liquide. Celles-ci provoquent une diffusion de la lumière incidente. On accède ainsi à leur concentration, leur taille, leur indice de réfraction, ... La mesure de la turbidité présente un grand intérêt dans





le domaine agro-alimentaire: limpidité de l'eau, efficacité de filtres par exemple. Elle peut se faire in situ à l'aide de fibre optique. (cf. utilisations des fibres optiques)

- Mesure des couleurs : on analyse la lumière réfléchiée par une surface. La couleur correspond au complémentaire du spectre réfléchi.
- Mesure de l'épaisseur des films : cette mesure, que l'on peut mener en IR comme en UV-visible, se fait sur l'échantillon sans avoir recours à des méthodes mécaniques qui pourraient l'endommager. Elle intervient par exemple dans l'études des semi-conducteurs. On envoie le faisceau sur le film pour plusieurs longueurs d'onde et on observe les interférences entre les lumières réfléchiée par le film et par le substrat. L'intensité totale du rayonnement réfléchiée est une sinusoïde fonction du nombre d'onde. Par transformée de Fourier, on en déduit l'épaisseur du film déposé sur le substrat. Il est aussi possible de travailler en transmission: le film se comporte comme un interféromètre de **Fabry-Pérot**.

1.3.2. Exemples concrets

- La mesure du phénol pur dans l'eau en continu est possible dans la bande 200-300nm. Le spectromètre est calé sur cette bande et effectue une mesure sélective en corrigeant la turbidité de l'eau analysée et la présence éventuelle d'interférants tels que nitrates, matières organiques. La gamme de mesure s'étend de 0 à 500mg/L avec une plage de pleine précision de 0 à 200mg/L. Comme il n'y a pas de contact physique entre l'eau analysée et le capteur de mesure, le vieillissement prématuré de l'organe de détection placé dans une eau agressive n'est pas possible. Les seules parties en contact avec l'eau sont les tuyaux de raccordement de l'analyseur et de la cuve en quartz à travers laquelle passe la lumière ultraviolette. Les dépôts éventuels sur cette cuve sont les seuls obstacles au passage de la lumière. Un système automatique de nettoyage garantit la fiabilité des mesures sur de longues périodes sur un site isolé.
- L'analyse de chlorures se pratique en mode UV à 185nm suivant la loi de **Beer-Lambert**; Deux cellules de mesure complémentaires compensent automatiquement la présence éventuelle de nitrates ainsi que la turbidité de l'échantillon ou l'écrasement de la cuve d'analyse. L'analyse s'opère dans une gamme de 0 à 300 mg/L avec une précision de 2% et de 300 à 1000mg/L avec une précision de 10%.
- La matière organique contenue dans l'eau et les effluents, les matières en suspension et les nitrates possèdent un spectre d'absorption dans le domaine UV. On peut ainsi estimer la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO), les nitrates et les détergents.

1.4. Spectrométrie à optique guidée

1.4.1. Avantages et inconvénients

Le dosage de produits de faibles concentrations est de plus en plus imposé en matière de normes antipollution : l'ozone dans l'air des villes, les métaux lourds ou les nitrates dans l'eau peuvent être étudiés par spectrométrie UV-visible. Cependant, si l'on désire procéder à un suivi en continu, l'appareil doit s'affranchir de différentes contraintes: les éléments d'optique trop fragiles (réseaux, collimateurs,...) ne peuvent rester en permanence sur le site de mesure (oxydation, apparition d'une couche organique sur les surfaces de la cuve, ...). Le problème est d'effectuer une mesure sans que l'appareil soit sur place. C'est pourquoi les fibres optiques ont tendance à se développer dans ce domaine: elles amènent l'information optique jusqu'à l'appareil.

Elles s'accompagnent toutefois d'inconvénients notables. Les fibres en silice présentent les mêmes défauts que les verres classiques : la bande passante est limitée au spectre visible et proche UV, descendre plus bas dans la gamme spectrale exige un traitement spécifique (et coûteux) de la fibre, avec du fluor par exemple. En outre le cœur de la fibre où transite la lumière est un milieu plus dense que l'air : la moindre impureté présente dans le cœur absorbe la lumière. La difficulté de fabriquer des fibres de grande pureté se répercute dans leur prix. En spectroscopie il est donc préférable de les réserver à la connexion avec des sondes et d'utiliser la plus courte longueur possible.

1.4.2. Les différents types de sondes à fibres optiques

- Les sondes passives: cf. Guide de choix - Spectromètre à fibre optique
- Les sondes actives: cf. Guide de choix - Spectromètre à fibre optique

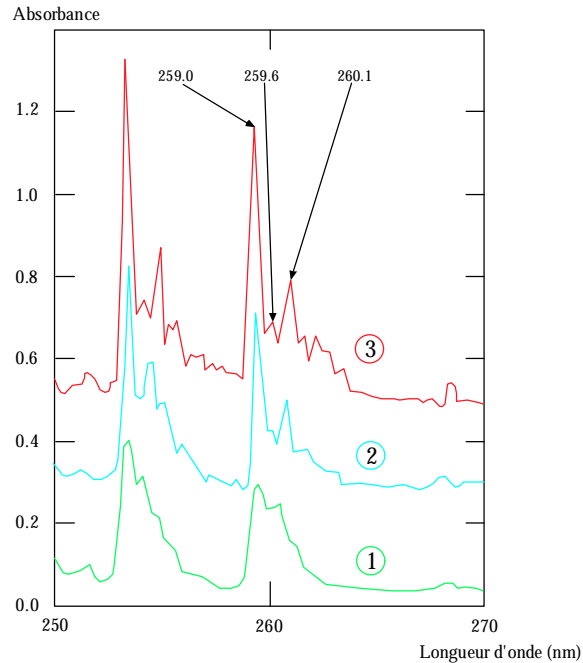
1.5. Qualité du spectre

La qualité du spectre obtenu par utilisation d'un instrument dispersif est une fonction de la monochromaticité du rayon incident. Celle-ci dépend de la largeur des fentes du monochromateur ainsi que de la quantité de lumière parasite.



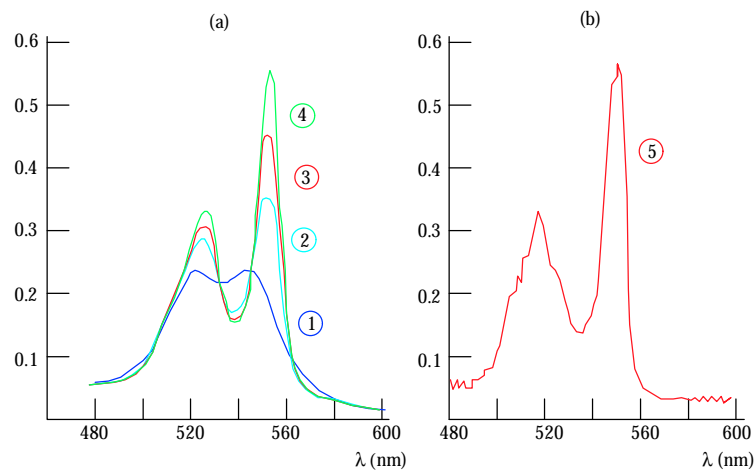
1.5.1. Influence sur le spectre de la largeur de la fente

Lorsque la largeur des fentes diminue, la forme de la courbe spectrale se modifie jusqu'à ce qu'une image plus ou moins nette apparaisse (cf le spectre du benzène ci-après).



Effet de la largeur de fente spectrale sur le spectre du benzène
(largeur de fentes: ①:2 ②:1 ③:0.5nm)

Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le détecteur photomultiplicateur, et du bruit peut altérer la qualité spectrale comme on peut le voir sur le schéma suivant :



Effet de la largeur de la fente spectrale sur le spectre du cytochrome
(largeur de fentes: ①:20 ②:10 ③:5 ④:1 ⑤:0.08nm)

La largeur des fentes détermine la largeur de bande du spectre du rayon émergent du monochromateur.

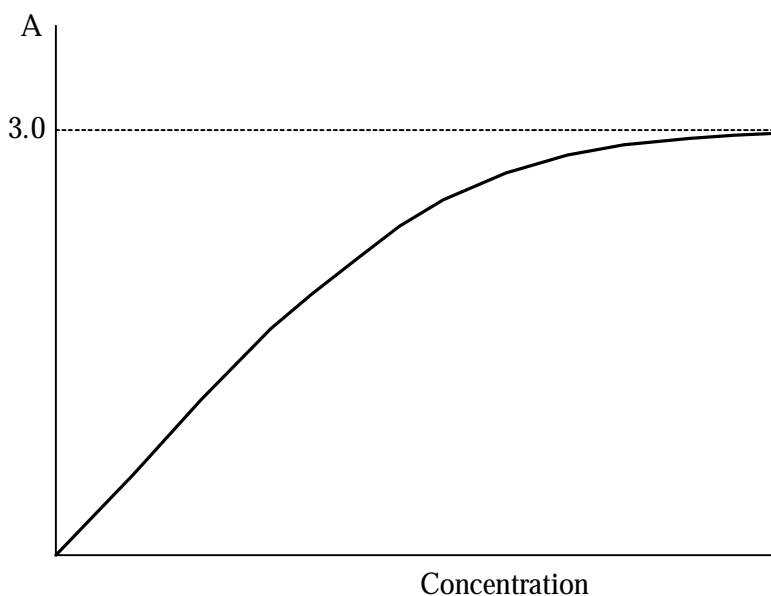
1.5.2. Influence sur le spectre des radiations parasites

Le spectre peut également être modifié par le rayon émergent du monochromateur qui possède une lumière assez différente de celle que l'on devrait obtenir théoriquement. On appelle cette lumière la lumière parasite, due aux réflexions involontaires dispersives dans le monochromateur. Si l'instrument est réglé à une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption connu (λ_{\max}) pour un échantillon, la lumière parasite sera en général moins absorbée par l'échantillon que celle à d'autres longueurs d'onde.

Soit S , l'intensité de radiation parasite non absorbée à la longueur d'onde λ_0 , et I_0 et I , les intensités de la lumière incidente et transmise à λ_0 . L'absorbance apparente A_{app} est donnée par :

$$A_{\text{app}} = \log \left(\frac{I_0 + S}{I + S} \right)$$

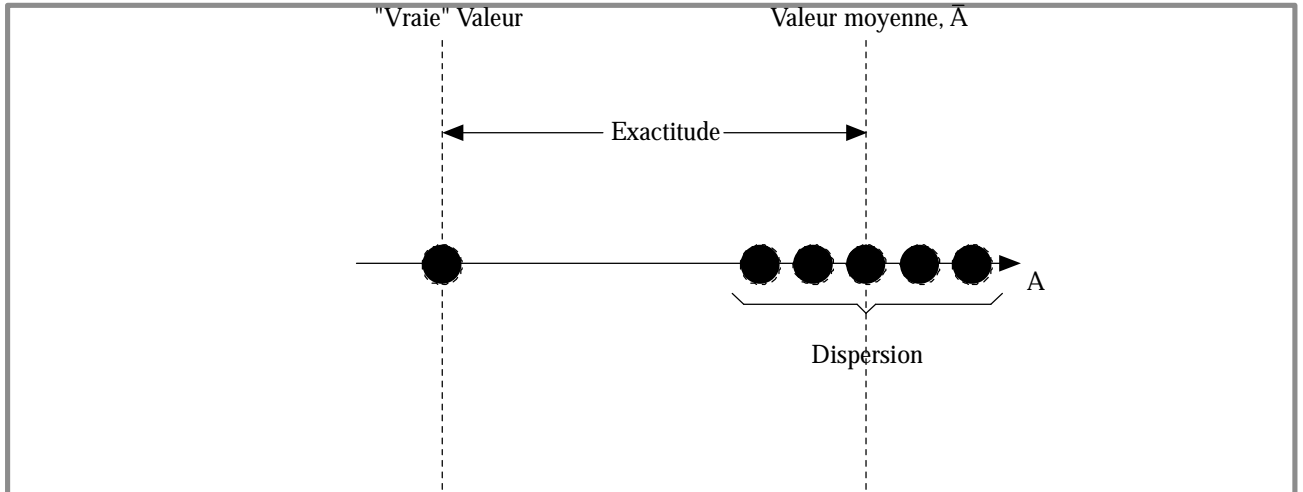
Ainsi, si S vaut 1% de I_0 , la valeur maximale de A_{app} vaut 2, et si S vaut 0,1% de I_0 , la valeur maximale de A_{app} vaut 3. Cela donne alors une courbe incurvant la loi de Beer-Lambert



1.6. Exactitude et précision des résultats

L'exactitude détermine la façon dont s'approche la valeur spectroscopique mesurée (A ou λ) de la vraie valeur. La précision des résultats servant à obtenir la valeur moyenne (qui correspond à la meilleure estimation du résultat réel que les expériences ont trouvé) est donnée par leur dispersion.





concepts d'exactitude et de dispersion

On trouve la valeur moyenne A pour l'ensemble des résultats A_1, A_2, \dots, A_n grâce à la formule :

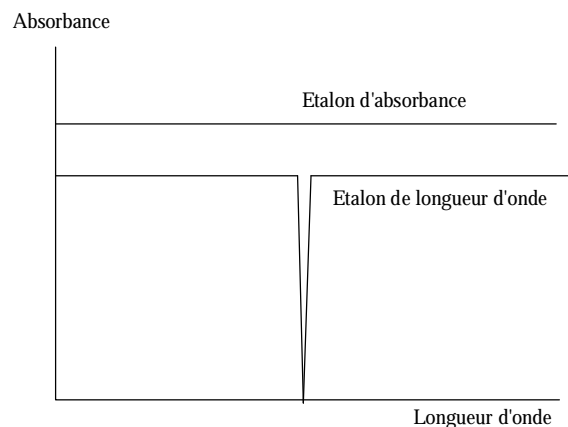
$$A = \frac{A_1 + A_2 + \dots + A_n}{n}$$

La précision des résultats A_1, A_2, \dots, A_n s'exprime mathématiquement par la déviation standard S_A des résultats. Elle est définie par l'équation :

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum (A_i - A)^2}{n - 1}}$$

1.7. Les sources lumineuses idéales

L'onde idéale émise doit avoir des pics très étroits et très bien définis, afin qu'il y ait très peu de doutes sur la véritable valeur de la longueur d'onde.

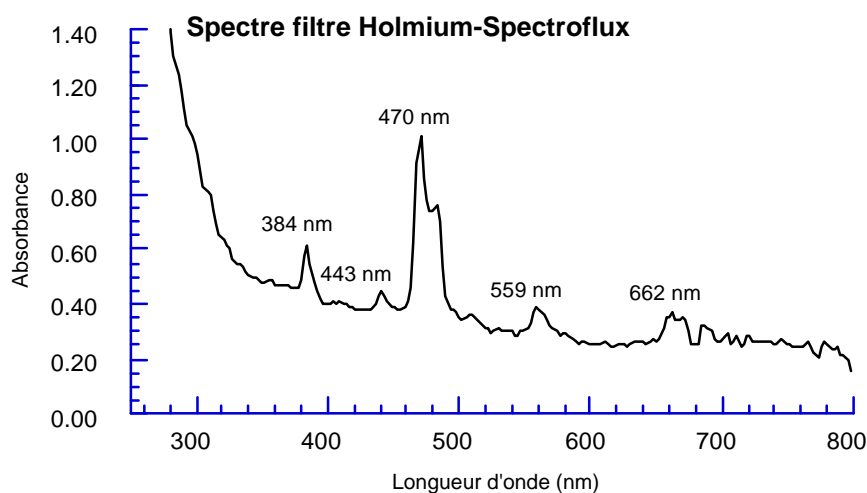
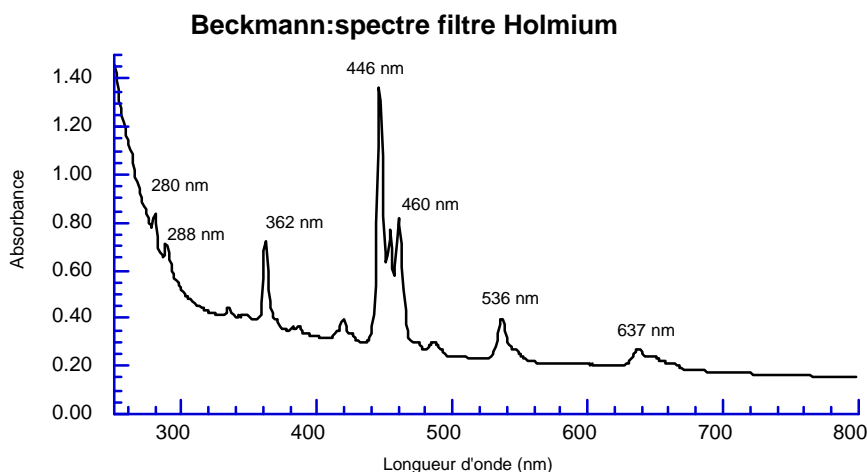


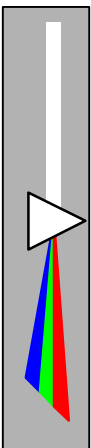
1.7.1. Sources lumineuses au deutérium

On peut obtenir une onde pratiquement idéale en se servant des raies de la source d'émission. Les sources les plus pratiques sont à hydrogène, deutérium ou mercure, bien que d'autres soient tout aussi valables. En fait, plusieurs des instruments modernes qui s'autocalibrent utilisent les raies d'émission du deutérium pour régler les échelles de longueur d'onde (le plus souvent les raies à 486,0 ou 656,1 nm). Ce qui ne signifie pas que ces instruments soient toujours bien calibrés.

1.7.2. Sources lumineuses avec filtre de verre en terre rare

Il existe, en outre, des instruments pour lesquels l'utilisation des raies de deutérium n'est pas valable. Aussi quelles autres options existe-t-il ? Une des possibilités les plus simples est d'ajouter un filtre standard constitué de verre en terre rare, par exemple de la silice mélangée avec un oxyde terreux. On utilise en général l'holmium qui donne des bandes d'absorption comprises entre 241 et 637 nm, ou le didymium (573 à 803 nm). On peut observer des spectres typiques de ces filtres sur les figures suivantes :





Les bandes sont en général étroites, et si le verre est coupé aux dimensions correctes, le filtre est très facile d'utilisation. Malheureusement, ces verres souffrent d'un problème majeur : ils ne sont pas vraiment reproductibles. Alors que les longueurs d'onde varient par paquets, il est possible qu'un paquet ne soit pas tout à fait homogène et les positions des pics peuvent dépendre de l'épaisseur de la fente. Mais, ces verres conviennent pour des instruments avec des largeurs de fente spectrale supérieures à 5 nm et peuvent être utilisés pour vérifier au jour le jour la reproductibilité des autres instruments dans les mêmes conditions d'utilisation.

1.7.3. Sources lumineuses à solutions aqueuses en sels de terres rares

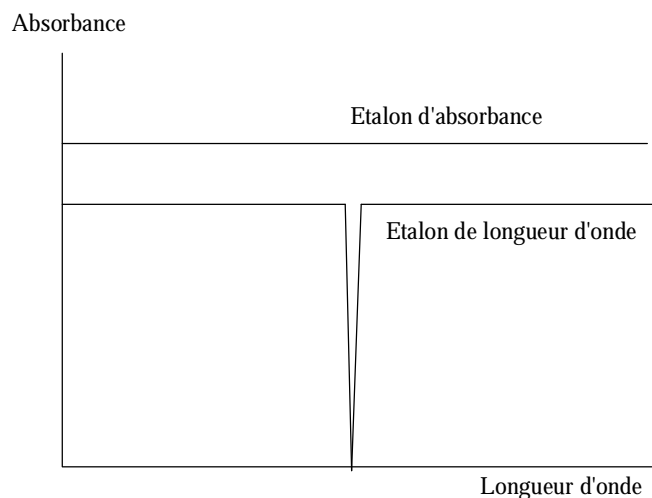
Une approche meilleure mais moins pratique consiste à prendre des solutions aqueuses de sels de terres rares. Si elles sont convenablement préparées, ces solutions ne souffrent pas des problèmes de variabilité des verres, et de surcroît, elles donnent des bandes d'absorbance plus pointues. Le perchlorate d'holmium dans de l'acide perchlorique dilué est la solution la plus couramment utilisée, certainement parce qu'elle est aisément disponible dans le commerce et qu'elle est recommandée dans les pharmacopées. On peut également se servir de petites boîtes scellées contenant du perchlorate de samarium dans de l'acide perchlorique. Les spectres de ces solutions sont donnés ci-dessous :

1.7.4. Sources lumineuses à Nd YAG

Récemment, est apparu un nouveau matériau solide cristallin donnant des bandes très étroites. Développé par McCrone Research Associates, il est constitué de Nd YAG (neodymium yttrium aluminium garnet) qui servait initialement au travail sur les lasers. La figure ci-après en montre un spectre caractéristique :

1.8. Les matériaux absorbants idéaux

Si l'on adopte la même approche que pour les longueurs d'onde, le matériau absorbant idéal du monochromateur devrait avoir une absorbance constante avec la longueur d'onde (cf fig ci-après).



En outre, il devrait vérifier les propriétés suivantes, listées par Irish de l'Université de Cambridge :

1. être facile d'utilisation
2. avoir une absorbance indépendante de la longueur d'onde
3. ne pas être affecté par la lumière parasite
4. ne pas être fluorescent
5. ne pas avoir ses propriétés optiques trop affectées par la température
6. ne pas être modifié par des expositions à la lumière et à pressions normales
7. être facile à fabriquer et à calibrer
8. ne pas dépendre du pH
9. être de grande pureté
10. obéir à la loi de **Beer-Lambert**

Les points 8, 9 et 10 s'appliquent exclusivement aux matériaux liquides, alors que les points 1 à 7 sont pour les solides et les liquides.

Malheureusement, le matériau absorbant idéal qui vérifie ces points n'existe pas. On a donc cherché à s'en approcher le plus possible par des matériaux absorbants solides, liquides ou bien à des filtres de verre.

2. Principe de fonctionnement

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le **domaine ultraviolet (UV)**, de 185 à 380 nm environ, et **visible (VIS)**, de 380 à 800 nm environ, est une technique courante de **contrôle** et d'**analyse** de composés chimiques.

Elle s'applique à des **groupements d'atomes** (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique (cf. 1.2.) dans le domaine UV-VIS.

2.1. Transitions électroniques

L'absorption de la lumière UV-VIS par les molécules se produit, comme pour les atomes, du fait de transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie (cf. 1.5.).

Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'une énergie E suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieur, l'état excité, (ce qui détermine la longueur d'onde λ , par la relation $E = h c / \lambda$, où « h » est la constante de **Planck** et « c » la vitesse de la lumière).

Le retour au plus bas niveau d'énergie, l'état fondamental, se produit par perte d'énergie sous forme de chaleur ou, occasionnellement, par rémission de radiation (fluorescence ou phosphorescence, cf. 1.5.).



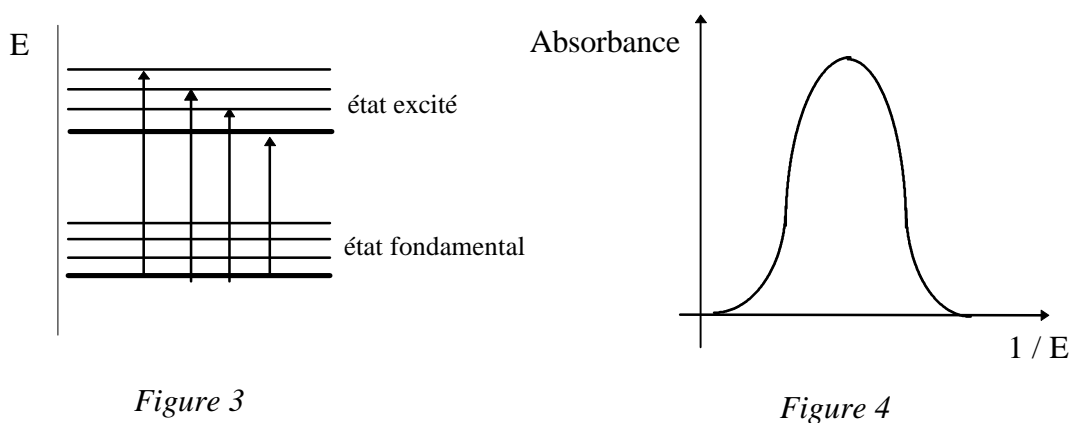
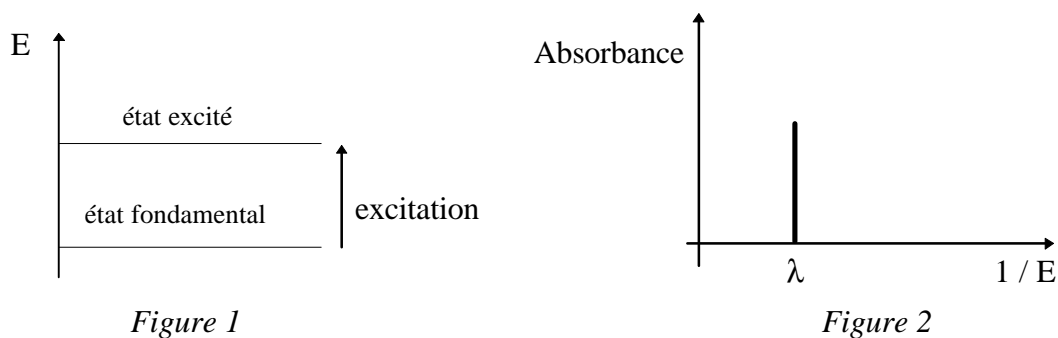
S'il n'y avait qu'un seul type de transition (*figure 1*), le spectre d'absorption UV-VIS (*figure 2*) n'aurait qu'une seule raie à la longueur d'onde correspondant à l'énergie nécessaire à la transition.

Dans ce cas idéal, la spectrométrie UV-VIS serait un outil immédiat d'analyse qualitative : la longueur d'onde exacte d'absorption serait parfaitement caractéristique de la molécule.

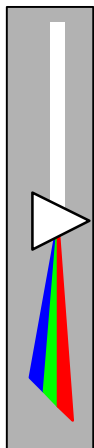
2.2. Vibrations et rotations

Cependant, de nombreux autres niveaux d'énergie (dus à des vibrations, des rotations et des transitions moléculaires) se superposent aux niveaux d'énergie électroniques, et plusieurs transitions sont possibles (*figure 3*).

Le spectre résultant prend alors la forme d'une bande large sans caractéristique très marquée (*figure 4*).



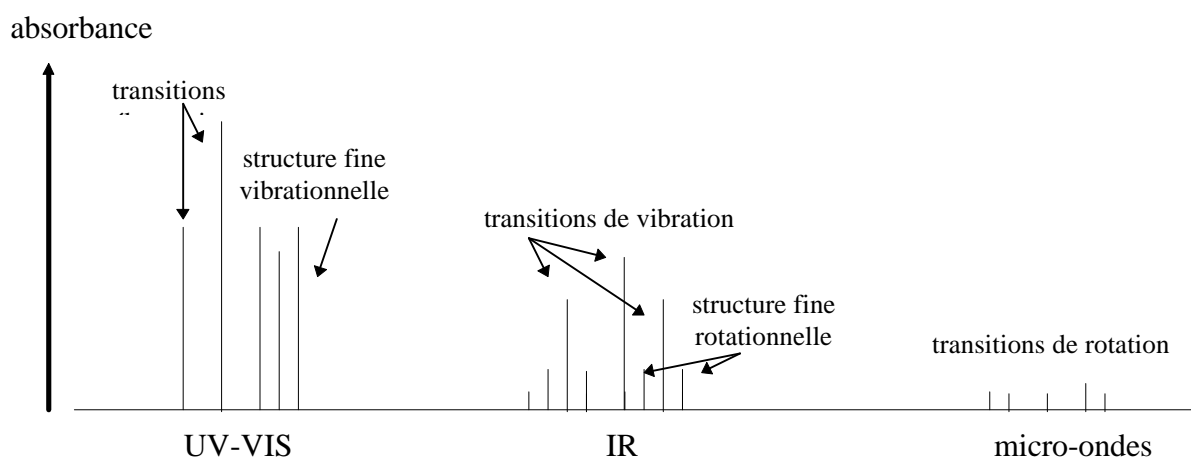
En effet, comme les différences de niveaux d'énergie associés aux vibrations et aux rotations sont bien plus petites que celles mises en jeu dans les transitions électroniques, l'excitation surviendra à des plus grandes longueurs d'onde correspondantes.



Ainsi, les transitions liées aux rotations nécessitent seulement des micro-ondes (très grandes longueurs d'onde), tandis que celles liées aux vibrations sont associées aux régions infrarouges (IR).

Les transitions de vibration sont souvent accompagnées par la « structure fine rotationnelle », c'est-à-dire des transitions de rotation entre les niveaux de vibration : les pics ne sont pas aussi fins que dans le cas de la rotation seule.

De même, dans l'UV-VIS, les transitions électroniques sont accompagnées par des transitions de vibration entre les niveaux électroniques (c'est la « structure fine vibrationnelle »). Ainsi, les pics ont l'apparence de bandes.



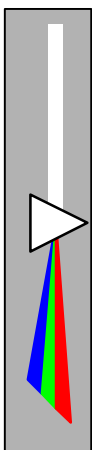
Il en résulte que la spectrométrie UV-VIS donne relativement peu d'informations qualitatives si on la compare, par exemple, à la spectrométrie infrarouge (cf. paragraphe 6).

D'autres facteurs tels que l'environnement chimique de l'échantillon (par exemple le solvant) peuvent aussi affecter la position et la forme de la bande d'absorption.

2.3. Absorption spécifique

Toutefois, puisque chaque électron dans une molécule a un unique état d'énergie fondamental et des niveaux excités bien spécifiques, les transitions possibles pour les électrons dans une molécule donnée sont prévisibles et en nombre fini.





Chacune des transitions, ou saut d'énergie, nécessite l'absorption d'un quantum d'énergie et si cette énergie provient d'une radiation électromagnétique, il y aura une relation directe entre la longueur d'onde et la transition particulière qu'elle génère.

On constate donc une absorption spécifique et, par un ensemble de points d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, on obtient le spectre d'absorption de la molécule.

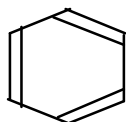
Ce spectre permet à la fois l'identification (**analyse qualitative**), mais dans certaines limites seulement (cf. précédemment), et l'estimation (**analyse quantitative**) d'un composé.

Les groupements chimiques qui influencent le plus fortement les caractéristiques de l'absorption moléculaire sont appelés des « chromophores ».

Les chromophores qui peuvent être détectés par des spectromètres UV-VIS comprennent toujours des liaisons doubles entre atomes de carbone (C=C) ou des liaisons doubles ou triples entre le carbone et certains autres atomes (C=O, C≡N notamment).

Ils peuvent être conjugués à d'autres groupes fonctionnels pour former des complexes chromophores.

Un exemple typique est le benzène :



$$\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$$

Ainsi, la spectrométrie d'absorption moléculaire UV-VIS permet d'étudier, à l'état gazeux, liquide ou solide, des composés organiques principalement mais aussi des composés inorganiques.

En effet, la mesure peut avoir lieu dans certains cas car l'atome métallique forme un complexe coloré avec un autre agent. Par exemple, l'atome de manganèse Mn est mesuré sous la forme de l'ion permanganate MnO_4^- .

2.4. Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-VIS est très utilisée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) car l'absorption est plus ou moins importante selon le nombre de groupements d'atomes placés sur le trajet de la lumière : des lois connues relient cette absorption

à ce nombre dans certaines conditions opératoires. Ce sont les lois de **Lambert** et de **Beer** (cf. 1.5.).

Loi de Lambert

La proportion de lumière incidente absorbée par un milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière (pourvu qu'il n'y ait pas d'autres changements physiques ou chimiques dans le milieu).

Ainsi, des milieux successifs d'égale épaisseur transmettent une égale proportion de l'énergie incidente.

La loi de Lambert s'exprime par :

$$T = I / I_0$$

avec :

I_0 = intensité de la lumière incidente

I = intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0)

T = transmittance

Il est commun d'exprimer la transmittance par un pourcentage :

$$\% T = I / I_0$$

Loi de Beer

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu.

Une combinaison de ces deux lois (la loi de **Beer-Lambert**) donne la relation entre l'absorbance (A) et la transmittance (T) :

$$A = \log (I_0 / I) = \log (100 / T) = \epsilon c x$$

avec :

A = absorbance (sans unité)

ϵ = coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

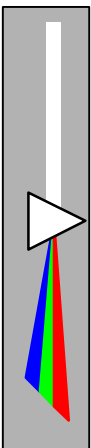
c = concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

x = longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux

Il est important de noter que ϵ est une fonction de la longueur d'onde et donc que la loi de **Beer-Lambert** est seulement vraie en lumière monochromatique.

La relation entre transmittance et concentration n'est pas linéaire (*figure 5*) mais la relation entre l'absorbance et la concentration est linéaire (*figure 6*), ce qui est à la base de la plupart des analyses quantitatives.





transmittance

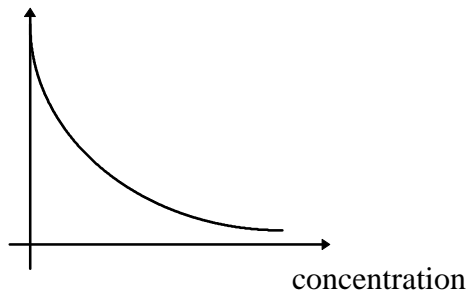


figure 5

absorbance

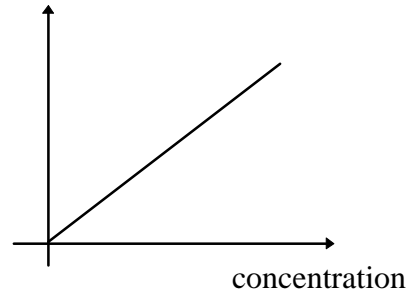


figure 6

L'absorption de la lumière UV-VIS est quantitativement exploitable car très précise.

En effet, concernant les transitions électroniques, l'écart d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité est relativement important.

A température ambiante, il est donc hautement probable que toutes les molécules soient à l'état électronique fondamental.

De plus, l'absorption et le retour à l'état fondamental sont des processus rapides et l'équilibre est rapidement atteint.

Au contraire, en spectrométrie IR (cf. paragraphe 6), l'écart d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité est relativement peu important, et donc une proportion significative des molécules peut être à l'état excité à température ambiante.

L'absorption IR est ainsi non seulement dépendante de la concentration, mais également du nombre de molécules à l'état excité. Cette dernière information étant difficile à obtenir, les inexactitudes de mesure de l'absorbance IR limitent l'usage de la spectrométrie IR pour les analyses quantitatives.

La simple relation linéaire entre l'absorbance et la concentration et la facilité relative de mesure de la lumière UV-VIS sont donc les raisons pour lesquelles la spectroscopie UV-VIS est à la base d'un grand nombre de méthodes d'analyse quantitative.

2.5. Appareillage

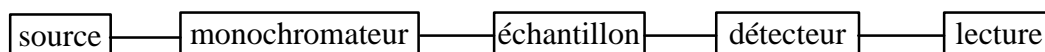
Les spectromètres classiques comprennent les mêmes éléments (cf. 7.3.), qu'ils soient utilisés dans le domaine UV-VIS que dans le domaine IR (cf. paragraphe 6) : une source, un porte-échantillons, un monochromateur, un détecteur, un appareil de lecture.

Toutefois, la disposition de ces éléments diffère selon les deux domaines spectraux.

En UV-VIS, le porte-échantillons est placé à la sortie du monochromateur, et non pas juste après la source, afin d'éviter de détériorer des molécules fragiles avec tout le rayonnement UV de la source et de provoquer des fluorescences (cf. 1.5.).

En IR, on place le porte-échantillons entre la source et le monochromateur.

Les sources les plus employées sont celle au deutérium qui émet fortement dans l'UV mais



UV-VIS

peu dans le VIS et une lampe au tungstène qui émet fortement dans le VIS mais peu dans la région basse de l'UV.

Elles émettent un spectre continu et quelques raies atomiques qui permettent de faire une calibration en longueur d'onde par exemple.

Le monochromateur est généralement composé d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion (un prisme ou un réseau holographique par exemple) et d'une fente de sortie.

La lumière polychromatique de la source est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur qui transmet sélectivement une bande étroite de lumière.

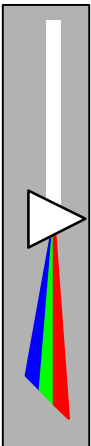
Cette lumière, à certaines longueurs d'onde, traverse l'échantillon, et agit sur les molécules de la solution selon les principes énoncés précédemment (excitation des électrons puis rémission de lumière), avant d'atteindre le détecteur.

Les détecteurs couramment employés sont des tubes photomultiplicateurs et, plus récemment, des photodiodes.

Dans les spectromètres à absorption, les détecteurs mesurent l'intensité I de la lumière non absorbée par l'élément à doser. Cette lumière passe donc à travers la cuve sans que les photons agissent sur les électrons de l'élément. Dans de tels spectromètres, tous les éléments sont situés sur la même ligne.

Dans les spectromètres à fluorescence, les détecteurs mesurent l'intensité I de la lumière réémise par l'élément, après que celui-ci ait absorbé la lumière I_0 provenant de la source. Dans de tels spectromètres, le porte-échantillons n'est plus sur la ligne où se situent les autres éléments mais se trouve à 90° . Ainsi, la lumière I_0 venant de la source ne peut arriver au détecteur et fausser ses mesures.





La lecture de l'absorbance d'un échantillon est déterminée en mesurant l'intensité de la lumière atteignant le détecteur sans échantillon (c'est le « blanc ») et l'intensité de la lumière atteignant le détecteur après avoir traversé l'échantillon.

2.6. Méthodologie

2.6.1. Cas de dosage d'un seul élément

Le blanc utilisé doit contenir la solution à laquelle l'élément étudié a été retiré.

Dans un premier temps, on cherche la longueur d'onde d'absorption maximale de cet élément, en traçant son spectre d'absorption (A en fonction de λ) : λ_{\max} est déterminée.

Ensuite, à λ_{\max} (pour n'effectuer qu'une seule mesure tout en évitant au mieux les lumières parasites), on trace la courbe d'étalonnage de l'élément. Pour cela, on prépare environ 5 échantillons à des concentrations connues et on mesure à chaque fois l'absorbance A . Parmi ces 5 échantillons, on prépare un échantillon qui donne $A = 0$ (solvant seul sans l'élément étudié) et un autre qui donne $A = 100\%$ (élément seul).

Cette courbe d'étalonnage permet de calculer le coefficient d'extinction ϵ défini précédemment. Alors, les concentrations inconnues de l'élément peuvent être déterminées, à λ_{\max} , en reportant sur la courbe les absorbances mesurées. Notons que les mesures ne sont valables que si l'absorbance ne dépasse pas 3.

2.6.2. Cas d'un mélange de plusieurs éléments

Le blanc utilisé doit contenir la solution à laquelle les éléments étudiés ont été retirés.

La loi de Beer-Lambert étant linéaire, on peut écrire assez simplement les équations d'absorbance pour l'ensemble des éléments.

- Dans le cas de 2 éléments :

$$A = \epsilon_1 c_1 l + \epsilon_2 c_2 l$$

- Dans le cas de n éléments :

$$A = \sum_{i=1}^{i=n} (\epsilon_i c_i l)$$

Le principe par rapport au cas d'un seul élément varie car il ne devient plus assez précis de travailler aux longueurs d'onde λ_{\max} de chaque élément. On préfère utiliser toute une gamme de longueurs d'onde qui se situent dans les parties « intéressantes » des courbes (*figure 7*).

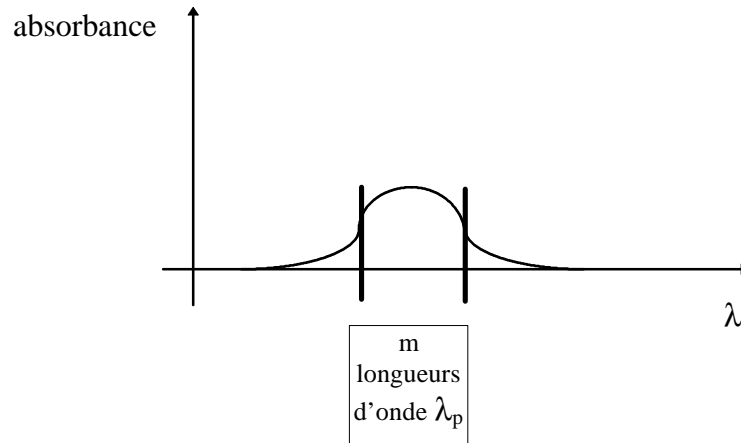


figure 7

Pour le (l'étalonnage), on prend environ 30 échantillons dans lesquels les éléments étudiés ont des concentrations différentes.

Pour chaque échantillon, on a, à λ_p :

- pour 2 éléments :

$$A_p = \epsilon_1^p c_1^p l + \epsilon_2^p c_2^p l$$

- Pour n éléments :

$$A_p = \sum_{i=1}^{i=n} (\epsilon_i^p c_i^p l)$$

Avec 30 échantillons, on obtient 30 équations pour chaque longueur d'onde λ_p que l'on peut écrire sous forme matricielle :

$$[A] = [K] [C]$$

avec :

[A] matrice des absorbances de taille : (nombre de longueurs d'onde) lignes * (nombre d'échantillons) colonnes, soit ici : m * 30

[K] matrice des coefficients de **Beer-Lambert** (c'est-à-dire les coefficients ϵl) de taille : (nombre de longueurs d'onde) * (nombre d'éléments), soit ici : m * n

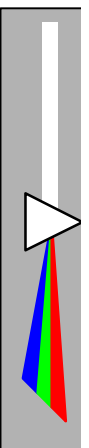
[C] matrice des concentrations de taille : (nombre d'éléments) * (nombre d'échantillons), soit ici : n * 30

En supposant la matrice [K] inversible, on écrit l'équation :

$$[C] = [P] [A]$$

avec :

[P] matrice inverse de la matrice [K]



En fait, des résidus de lumière ne permettent pas d'avoir cette équation avec $[P] = [K]^{-1}$.
On cherche donc $[P]$ pour que :

$$[C] = [P] [A] + E$$

Avec E le plus petit possible. On résout grâce à des méthodes de moindres carrés (cf. 1.6.).

Les appareils utilisant cette méthode sont généralement constitués de photodiodes (cf. 7.3.). Ils sont vendus pour une tâche bien précise (par exemple, la mesure de métaux lourds), et ont déjà intégré $[P]$. L'utilisateur « n' » a donc plus « qu' » à préparer 30 échantillons et à effectuer les mesure de calibrage.

Ensuite, connaissant $[P]$, il peut déduire $[C]$ dans le cas de mélanges à des concentrations inconnues. De plus amples informations concernant la technicité des appareils sont données en 7.3.

3. Mise en oeuvre

Le schéma général d'un spectrophotomètre à absorption moléculaire UV-visible ayant été présenté dans le paragraphe précédent, nous allons détailler dans cette partie les différents instruments qui le constituent.

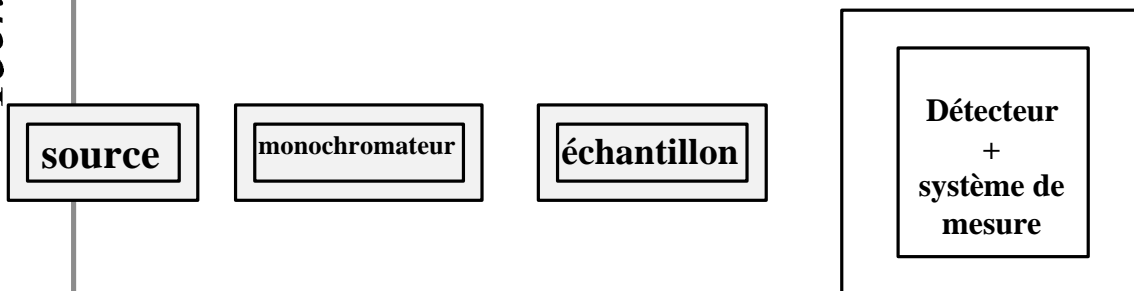


schéma simple d'un spectrophotomètre
UV spectroscopy, techniques, instrumentation, data handling
UV spectrometry group. Chapman Hall

3.1. Les sources

Pour la plupart des spectrophotomètres UV-visible, on utilise principalement deux types de lampes afin de couvrir la totalité du spectre.

Ainsi, pour la partie UV du spectre, on emploie des lampes au deutérium ou parfois au xénon à haute pression. Les lampes au deutérium émettent en effet un rayonnement dont les longueurs d'onde sont comprises approximativement entre 180 et 400 nm. Ce sont des lampes à

arc remplies de deutérium gazeux à basse pression qui émettent un spectre continu, ce qui simplifie la prise en compte des données. De plus, elles émettent quelques raies atomiques qui permettent de faire un calibrage précis. Cependant, ces lampes nécessitent un préchauffage de 30 minutes et ont une durée de vie d'environ 1000 heures, ce qui peut s'avérer gênant lors des applications industrielles où l'on travaille en continu.

En ce qui concerne la partie visible du spectre, les plus utilisées sont les lampes halogène au quartz à filaments de tungstène dont le rayonnement, continu, est compris entre 350 et 1300 nm. La présence de l'halogène augmente sensiblement la durée de vie de la lampe(1500 à 2000 heures). Ces deux lampes sont donc utilisées de façon complémentaire et simultanée pour couvrir la totalité du spectre UV-visible.

Il est aussi possible d'utiliser des lampes flash au xénon qui ne chauffent pas si le flash et l'instant du recueil des données sont synchronisés; cette caractéristique leur confère une durée de vie très longue (10^7 heures). De plus, leurs rayonnements couvrent pratiquement la totalité du spectre UV-visible. Elles sont donc de plus en plus utilisées dans l'industrie.

3.2. Monochromateurs et polychromateurs

La fonction du monochromateur est de sélectionner une longueur d'onde parmi le spectre du rayon incident. Les plus simples sont composés de filtres ne laissant passer qu'une seule longueur d'onde; il est possible d'en utiliser plusieurs afin d'obtenir différentes longueurs d'onde. Cependant leurs possibilités sont limitées: les filtres sont peu précis dans leur sélection et ne sont utilisables que dans le domaine visible. De plus, balayer le spectre entier nécessite une multitude d'interventions.

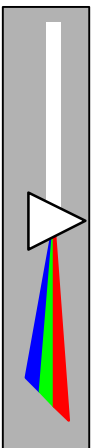
Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau, et d'une fente de sortie. L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde. Pour changer de longueur d'onde, il suffit alors de faire pivoter le dispositif de dispersion. En répétant cette opération, le spectre entier sera balayé.

Notons que les réseaux offrent une meilleure résolution que les prismes et une dispersion linéaire(voir 1-1-3).

Depuis quelques années l'apparition de détecteurs multiples a entraîné l'utilisation de polychromateurs dans les spectrophotomètres. Le polychromateur sépare le spectre en d'étroites bandes grâce à un réseau holographique fixe.

monochromateurs	polychromateurs
- le monochromateur est placé entre l'échantillon et la source: protection des échantillons du rayonnement.	- le polychromateur se trouve derrière l'échantillon: l'échantillon reçoit tout le rayonnement UV, néfaste à certaines cellules.
- montage optique complexe; lenteur du système de balayage.	- montage sans pièces mobiles: bonne reproductibilité des mesures.





- large domaine spectral et haute résolution.	- domaine spectral peu étendu et son agrandissement va de pair avec une diminution de la résolution.
- vitesse d'acquisition du spectre relativement lente, du fait du balayage.	- obtention immédiate de la totalité du spectre.

Les deux sortes d'instruments ont donc chacun leurs avantages et leurs inconvénients et leur choix d'utilisation dépend de l'expérience à réaliser.

3.3. Les détecteurs

Il existe deux types principaux de détecteurs: le détecteur unicanal et le détecteur multicanal. En fait, le premier convient à un monochromateur alors que le second est utilisé avec un polychromateur.

- Le détecteur unicanal le plus utilisé est le photomultiplicateur. Celui-ci est en fait une amélioration du phototube, auquel a été rajouté un système d'amplification interne. En effet, la lumière incidente arrive sous forme de photon sur la cathode du photomultiplicateur. Par effet, photoélectrique, il apparaît des électrons qui, grâce aux électrodes placés dans le tube de l'instrument, se multiplient. En fait, le photomultiplicateur est un tube à électrons contenant une photocathode qui produit des électrons quand elle est exposée à la lumière. Pour un électron à la cathode, il y en a 10^6 à l'anode. On remarque que la tension de sortie est proportionnelle au flux lumineux.
- En ce qui concerne les détecteurs multicanaux, les différents instruments ont tous le même principe de fonctionnement: en effet, le faisceau lumineux arrive sur un cristal de silicium dont la structure électronique va être modifiée grâce aux photons incidents; des électrons excités vont alors passer de la bande de valence à la bande de conduction. Ces porteurs de charge libres vont être utilisés de différentes manières selon le type de détecteurs.

Pour un détecteur du type CCD (Charge Coupled Device), les porteurs de charge libre sont stockés dans des pixels (en fait des diodes) qui caractérisent une étroite bande de longueurs d'ondes. Ces pixels sont organisés selon un tableau de colonnes et de lignes, les colonnes servant à stocker les électrons.

Dans chaque pixel, associé à une bande de longueur d'onde, sont stockés les électrons émis par les photons correspondants. Le premier pixel évacue ses électrons dans un fil relié à un instrument de mesure, tandis que chaque pixel se déverse dans le pixel le plus proche.

A la sortie, un 'transformateur' convertira et amplifiera chaque lot d'électrons en un signal d'amplitude proportionnelle. Signalons que la taille du pixel dans un CCD influera de manière importante sur la qualité et la précision des résultats: un pixel large augmente la capacité de

stockage et de transmission mais se révélera moins précis pour des signaux de faible amplitude qu'un pixel de faible taille.

Une barrette de diodes est composée d'une série de photodiodes montées côte à côte sur un cristal de silicium. Chaque diode est dédiée à la mesure d'une bande étroite du spectre. Elle est, de plus, associée à un condensateur et connectée à une ligne vidéo de sortie commune à travers un commutateur à état solide. Initialement, les condensateurs sont chargés à un niveau spécifique. Lorsque les photons pénètrent dans les silicium, les porteurs de charges libres générés, déchargent les condensateurs.

La charge nécessaire au rechargement des condensateurs représente le nombre de photons détectés par chaque diode, qui est proportionnel à l'intensité lumineuse.

Le photomultiplicateur présente des avantages de simplicité en comparaison des autres cellules de mesure; de plus il présente un niveau de bruit très faible (de l'ordre d'un électron par seconde) et est donc très sensible. Cette précision engendre cependant des inconvénients: fragilité mécanique, sensible aux fluctuations des champs magnétiques, prix de vente élevé et cet instrument nécessite une alimentation de haut tension.

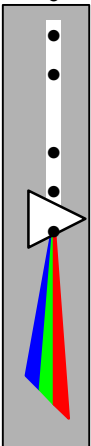
Le principal intérêt du CCD par rapport à la barrette de diode se situe au niveau de la mesure de 'petits' signaux. Le CCD a en effet un niveau de bruit sensiblement plus faible que la barrette de diodes et est donc plus sensible pour les faibles concentrations et les applications nécessitant un faible éclairage. Il est par exemple utilisé dans les domaines de la biologie moléculaire et génétique.

Par rapport au photomultiplicateur, s'il présente un niveau de bruit plus élevé, il ne nécessite pas une alimentation aussi puissante et possède un domaine spectral plus large. En revanche, le prix du CCD reste élevé et sa manipulation est complexe.

La barrette de diode, bien que présentant un niveau de bruit assez élevé (de l'ordre de quelques milliers d'électrons par pixel) et étant sensible aux effets de lumière parasite, possède divers avantages. Tout d'abord, elle permet l'acquisition en seulement un dixième de secondes avec une excellente sensibilité d'un spectre complet. C'est pourquoi on l'utilise fréquemment pour la mesure de systèmes dynamiques tels que la détection en chromatographie en phase liquide, les analyses en débit continu, le contrôle de processus ou les mesures cinétiques. Contrairement à la plupart des spectrophotomètres, elle peut mesurer tous les points du spectre simultanément et faciliter ainsi l'utilisation de diverses techniques pour améliorer la qualité des données et donc la productivité.

De plus, le spectrophotomètre à barrettes de diodes n'a pas de problèmes de répétabilité du réglage de la longueur d'onde: aucune pièce mobile n'étant utilisée pour le changement de longueur d'onde ou le balayage, l'imprécision mécanique et la dérive en fonction du temps sont éliminées.





Enfin, les spectrophotomètres à barrettes de diodes sont simples à utiliser: comme il n'y a pas de fentes à régler et que la vitesse de balayage est sans effet sur la forme du spectre, les possibilités d'erreur de manipulation sont réduites.

3.4. Le recueil du signal

Le détecteur est relié grâce à un convertisseur, à un microprocesseur, qui non seulement recueille toute la série de mesures, mais également, dans certains spectrophotomètre, conduit le pivotement du système optique (réseau ou prisme).

Grâce à l'amélioration de la reproductibilité des mesures, la spectrophotométrie par absorption UV-visible apporte maintenant des réponses qualitatives.

La spectrophotométrie par absorption UV-visible peut être utilisée soit pour une mesure qualitative grâce au tracé du spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde, soit pour une analyse industrielle en déterminant la composition d'un échantillon grâce à la loi de **Beer-Lambert**.

Actuellement, grâce aux spectrophotomètres modernes, on préfère effectuer une analyse multicomposants plutôt qu'une analyse monocomposant: on obtient ainsi en moins de 1 seconde la totalité des données, ce qui permet de résoudre des problèmes de plus en plus complexes et de comparer les spectres de différents échantillons.

4. Offres commerciales

4.1. ZEISS

Adresses:

Allemagne: Zeiss Gruppe Analysentechnik, D-07740 Jena

Tel: (+49-36 41) 64 33 85

Fax: (+49-36 41) 64 24 85

France: Carl Zeiss S.A., Département Instruments Analytiques, 60 route de Sartrouville, BP 66, 78230 LE PECQ.

Tel: (1) 34 80 20 00

Fax: (1) 34 80 20 01

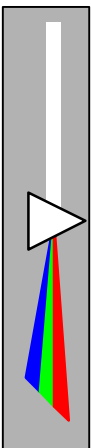
Matériel:

- Une série de spectrophotomètres multicanaux à barrette de photodiodes MCS (disponibles en 1992). Les MCS sont munis d'un réseau holographique concave et d'une barrette de photodiodes servant de détecteur à canaux multiples. Les modules de spectrophotomètre Zeiss sont conçus pour être combinés avec des fibres optiques. Les modèles MCS ont un connecteur de bus pour ordinateurs IBM-AT et compatibles. Il existe 7 modèles différents: MCS 320(200-620 nm),

MCS 330(300-720nm), MCS 310(360-780nm), MCS 350(500_915 nm), MCS 340(600-1010 nm), MCS 311/2(360-780 nm; les MCS 311 et 312 sont à double faisceau).

- Accessoires: guides de lumière (fibres optiques individuelles et en faisceau, simples et ramifiées), adaptateur de fibres optiques, cuves, interface de bus.
- Une gamme de modules spectrophotométriques MCS(disponibles en 1994): MCS 501(215-1015 nm), MCS 521 UV(215-800 nm), MCS 521 VIS(340-900 nm), MCS 551 UV(215-635 nm), MCS 551 VIS(360-780 nm), MCS 551 NIR(690-1010 nm). La durée de balayage est variable. Lorsque la durée de mesure n'est pas critique, le balayage et le temps d'exposition de la barrette de photodiodes se règlent automatiquement entre 11 et 120 ms.
- Accessoires: Têtes de mesure manuelle et goniométrique, sonde ATR, objectif Vario, sonde TS à immersion en quartz, sondes TS 10-50 à immersion en titane, tête de mesure de réflexion, microscope, cuves à circulation.
- Les spectrophotomètres SPECORD M 500.1(monochromateur simple) et M 500.2(double monochromateur).
- Pour le SPECORD M 500 : un logiciel d'analyse des cinétiques de réaction, un logiciel d'analyse pour multicomposants, un module de méthode....
- Caractéristiques annoncées.
- Les SPECORD S5 et S10 à barrettes de photodiodes, avec des logiciels du même type que pour les M 500.





	MCS 310 à 350	SPECORD M 500
--	---------------	---------------

Le SPEKOL 1100 à barrettes de photodiodes, avec interface RS 232 C pour imprimante ou PC externe, et logiciels optionnels analyses d'eau et analyses agro-alimentaires. Appareil de petite taille, avec écran à cristaux liquides (résolution 3.3 pixels/nm). Interface RS 232 C. Gamme spectrale.	85 à 900 nm	
Vitesse de balayage	0.1 à 50 nm/s	50 nm/s maxi.
Largeur de bande spectrale	0.8 nm	0.1 à 5 nm
Gamme photométrique	-0.9 à 4 Abs ou 0 à 400 %T	
Reproductibilité des longueurs d'ondes.	0.05 nm	0.1 nm
Précision en longueur d'onde	2.4 nm	0.3 nm
Exactitude photométrique	0.003 Abs à Abs=1	
Bruit photométrique	0.0002 Abs à Abs=0, l=500 nm avec une bande de 2 mm et en 5 s	
Stabilité photométrique	0.00005 Abs/heure	

MCS...	501	551 UV	551 VIS	551 NIR	521 VIS	521 UV
G. Spect.	215-1015	215-635	360-780	690-1010	340-900	215-800
Vitesse						
Larg. de b	0.8nm			3.3 nm		2.2 nm
G. Photo	-0.3 à 4 Abs.					
Repro. l.	+-0.5 nm					
Précis. l.	0.3 nm				0.5 nm	
Ex. Photo	0.005 Abs, mesurée avec des filtres NBS					
Bruit Ph.	0.00005 Abs RMS					
Stab. Ph.						

	SPEKOL 1100	Specord S 5 UV	Specord S 5 VIS	Specord S 10 UV VIS
G. Spect.	320-900 nm	200-620 nm	360-780 nm	190-1017 nm
Vitesse	1 mesure sur tout le spectre prend 1 s pour les 3 modèles			
Larg. de b.	0.8 nm			
G. photo.	-0.3 à 4 Abs.			

Repro. I.		0.05 nm	
Précis. I.		1nm	1nm de 270 à 650 nm, sinon 2 nm.
Ex. Photo.	0.005A pour A=1	0.005 A avec A = 1 et mesure à 400 nm	
Bruit Ph.		0.0002 A rms avec A = 0.	
Stab. Ph.			

4.2. HITACHI

Adresse en Europe: Nissei Sangyo Co._Ltd., Hogwood Industrial Estate, Finchampstead, Wokingham, Berkshire RG11 4QQ, United Kingdom.

Tel : +44 1734 328632

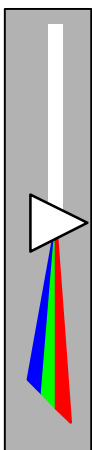
Fax : +44 1734 732622

Matériel: Les spectrophotomètres U-1100 et U-1000 sont les modèles de base à monochromateurs, conçus pour des mesures comme celles des cinétiques de réactions ou le calcul des activités enzymatiques. Le modèle U-2000 est un appareil à double faisceau et 8 vitesses de balayage, équipé d'un ordinateur, d'un écran et d'une petite imprimante qui permettent un calcul et une lecture directe des concentrations. Le U-3000 (à double faisceau également), muni d'un P.C. et d'un logiciel d'analyse sous windows, est conçu pour permettre l'analyse de très petits échantillons. Il est aussi disponible en version à double monochromateur (U-3300). Les modèles U-3501 (187-3200nm) et U-4001 (240-2600nm) sont à double faisceau et à double monochromateur: il sont conçus pour permettre l'analyse d'une large gamme de solides et de liquides.

	U-1000	U-1100
Gamme spectrale	325-1100nm	200-1100nm
Vitesse de balayage	60 nm/s	
Largeur de bande spectrale	5 nm	
Gamme photométrique	-0.5 à 3 Abs ou 0 à 300 %T	
Reproductibilité en longueur d'onde	+- 0.3 nm	
Précision en longueur d'onde	+- 1 nm	
Exactitude photométrique	+-0.002 Abs (0-0.5 Abs), +-0.004 Abs (0.5-1 Abs), +-0.15% T	
Bruit photométrique	0.0005 Abs à 500 nm	
Stabilité photométrique	0.001 Abs/h	

	U-2000	U-3000 et 3300.
Gamme spectrale	190-1100 nm	190-900 nm
Vitesse de balayage	40 nm/s maxi (8 vitesses)	30 nm/s maxi (10 vitesses)
Largeur de bande spectrale	2 nm	0.1, 0.5, 1, 2, 4, ou 5 nm.
Gamme photométrique	-1 à 3 Abs ou 0 à 300 %T	-2 à 3 pour le 3000, et -2 à 4 pour le 3300. 0 à 300%T
Reproductibilité en L d'ondes	+-0.2 nm	+-0.05 nm





Précision en L d'ondes	+/-0.4 nm	+/-0.3 nm
Exactitude photométrique	+/-0.002 Abs (0 à 0.5 Abs)	+/-0.002 Abs de 0 à 0.5 Abs, et +/-0.004 Abs de 0.5 à 1 Abs
Lumière parasite	0.05 % maxi	0.015 % T pour le 3000, et 0.0005 % T pour le 3300.
Stabilité photométrique	0.001 Abs/h (à 500 nm)	+/-0.0004 Abs/h à 340 nm

	U-4001	U-3501
Gamme spectrale	240-2600 nm	187-3200 nm
Vitesse de balayage	Réglable jusqu'à 50 nm/s.	
Largeur de bande spectrale	Réglable de 0.07 à 8 nm (0.18 à 20 nm pour NIR) par intervalles de 0.01nm	
Gamme photométrique	-2 à 5 Abs par crans de 0.001 Abs.	
Reproductibilité en L. d'ondes	+/-0.1 nm en UV-VIS, et +/-0.5 nm en NIR.	
Précision en L. d'ondes	+/-0.2 nm en UV-VIS, et +/-1 nm en NIR.	
Exactitude photométrique	0.002 Abs de 0 à 0.5 Abs, 0.004 Abs de 0.5 à 1 Abs, 0.3 % T	
Lumière parasite		
Stabilité photométrique	0.0004 Abs/h.	

4.3. ATI UNICAM

Ces renseignements datent de 1987.

Adresse: ATI UNICAM, York Street Cambridge CB1 2PX

Tel: 0223 358866

Télex: 817331 UNICAM G

Fax: 0223 312764

Matériel : Série 8600 UV. VIS.

8675: Spectre visible seulement. Appareil pour l'enseignement et les applications de routine.

8670: Spectre visible seulement; pour des applications plus avancées. Programmable pour des tests calorimétriques.

8625: UV Visible. Pour l'enseignement et les applications biomédicales de routine.

8620: UV Visible. Pour applications avancées: enseignement et industrie. Gamme spectrale: 195-1100 nm.

8630: UV Visible. Permet l'analyse des cinétiques chimiques. Conçu pour les applications en biochimie: laboratoires médicaux et biotechnologiques.

4.4. SAFAS

Adresse: SAFAS, 10 quai Antoine 1°-98000 MONACO.

Tel: (33) 93 30 21 08.

Télex: 460000 SAFAS+

Fax: (33) 93 30 91 08.

Matériel: Gamme double faisceau D.E.S (Double Energy System). Micro-ordinateur intégré et ordinateur extérieur compatible IBM (utilisable séparément pour des applications comme les traitements de textes. Les fichiers peuvent être exportés vers l'ordinateur extérieur). Le logiciel peut évoluer selon les suggestions des utilisateurs et les nouvelles versions sont disponibles gratuitement. Traitement des données: mesure permanente du courant d'obscurité du photomultiplicateur, pour obtenir plus de précisions dans les fortes absorbances. Les données sont traitées, calculées et stockées sous forme numérique. Le micro-ordinateur intégré décèle certaines pannes, émet des diagnostics et indique des remèdes à certains problèmes invisibles à l'utilisateur et qui peuvent perturber ses mesures.

Il existe aussi la gamme Easyspec à monochromateur type Ebert (1, 2, 3 et 4): c'est une gamme économique de caractéristiques uniformes pour les 4 modèles: 330 à 1000nm, lumière parasite 0.1% à 340 nm et 0.5% sur tout le spectre, précision en longueur d'onde ± 1 nm, reproductibilité ± 0.5 nm, plage de mesure de -0.1 à 2 A et de 0 à 130%.

Caractéristiques annoncées.

	290 DES	200 DES	190 DES	170 DES
Gamme spectrale	290-1000 nm	200-1000 nm	190-1000 nm	170-1000 nm
Vit. de balayage	166 nm/s	166 nm/s	166 nm/s	166 nm/s
L de B spectrale.	2 ou 1nm	2 ou 1 nm	0.2 à 10 nm	0.2 à 10 nm
Gamme photo.	± 0.002 A à 1 A.			
Rep. en l. d'onde	± 0.025 nm.			
Prec. en l. d'onde	± 0.2 nm.			
Exact. photo.	± 0.0002 A à 1 A.			
Lumière parasite	0.02% à 220 et 340 m, pour bande passante de 1 nm.			
Stabilité. photo.	à 250 nm, b. pas. de 0.5 nm, à 0 A: ± 0.00005 A.			

4.5. SHIMADZU.

Adresse: distributeur: ROUCAIRE, BP 65 (20, Av. de l'Europe), 78143 Vélizy Villacoublay cedex

Tel. Services Commerciaux: (1) 30 67 75 00

Tel. Service après-vente: (1) 30 67 75 75

Télex: 697382

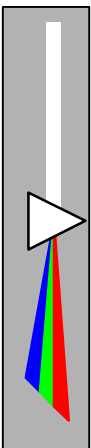
Télécopie: (1) 30 70 87 20

Matériel: UV-1201V, équipé d'un écran et d'un lecteur de cartes IC ROM. 15 Program Packs sont disponibles et permettent de configurer l'appareil selon les applications.

Caractéristiques annoncées:

	UV-1201V
Gamme spectrale	325-1100 nm
Vitesse de balayage	100 nm/s
Largeur de bande spectrale	5 nm





Gamme photométrique	-0.3 à 3 Abs ou 0 à 200 %T
Reproductibilité des longueurs d'onde	+0.3 nm
Précision en longueur d'onde	+1.5 nm
Exactitude photométrique	+0.005 Abs à 1 Abs, avec filtre NIST230D
Lumière parasite	0.05% à 340 nm
Stabilité photométrique	+0.002 Abs./heure

4.6. CIBA.CORNING.

Adresse: Ciba Corning Analytical, Halstead, Essex C09 2DX, England.

Tel: (0787) 475155.

Telex: 98204.

Fax: (0787) 475088.

Matériel: Les modèles proposés sont ceux de la série Spectrascan 2800. Ils possèdent un logiciel de base pour les applications de routine, et sont équipés d'un lecteur de cartes RAM et ROM, qui permet de les programmer pour diverses applications (Analyses multicomposants, analyse de cinétiques enzymatiques, analyses sur films ...). Certains programmes sont capables d'interfacer les 2800 avec des compatibles PC. Les modèles 2810,2815,2820,2830,2835, et 2840 diffèrent par l'équipement qui accompagne le spectrophotomètre et l'unité de base.

Caractéristiques annoncées:

	Spectrascan 2800
Gamme spectrale	200-1100 nm
Vitesse de balayage	jusqu'à 40 nm/s
Largeur de bande spectrale	3 nm (fixe)
Gamme photométrique	0 à 2 Abs ou 0 à 100%T
Reproductibilité des longueurs d'ondes	+0.1 nm
Précision en longueurs d'ondes	+0.5 nm
Exactitude photométrique	+0.005 Abs (à 0 à 1 abs), +0.3%T, mesuré avec NBSSRM930D
Lumière parasite	0.1% à 220 et 340 nm
Stabilité photométrique	+0.001 Abs/h

4.7. MILTON ROY.

Adresse du distributeur en France BIOBLOCK SCIENTIFIC:

Siège social: B.P.111, 67403 Illkirch Cedex

Tel: 88 67 14 14

Telex Bioblock: 890436F

Bioblock Paris: B.P.27, 92173 Vanves Cedex

Tel: 1 46 44 46 46

Matériel: Spectronic 3000, équipé d'un ibm 286/287 intégré, d'un disque dur et d'un lecteur de disquettes. Il possède un logiciel de base, peut être utilisé en traitement de texte, et peut être programmé pour accomplir des tâches de routine.

Caractéristiques annoncées:

	Spectronic 3000
Gamme spectrale	200-900 nm
Vitesse de balayage	
Largeur de bande spectrale	2 nm
Gamme photométrique	-0.1 à 3.0 A
Reproductibilité des longueurs d'ondes	
Précision en longueurs d'ondes	+/-1.0 nm
Exactitude photométrique	+/-0.005 A à 1 A
Bruit photométrique	0.0005 A à près de 0 A
Stabilité photométrique	0.004 A/s

4.8. SPECTRA-PHYSICS.

Adresses.

France: 91 941 Les Ulis Cedex.

Tel: (33) 1-69079956.

Télex: 691 183.

Fax: (33) 69 07 60 93.

France Sud: 38296 La Verpillière Cedex.

Tel: (33) 74 94 43 77.

Telex: 900 506.

Fax: (33) 16 90 76 93.

Matériel: Spectra FOCUS, équipé d'un logiciel multitâche permettant la gestion simultanée de l'acquisition et du traitement des données. Système d'exploitation IBM OS/2.

Caractéristiques annoncées:

	Spectra FOCUS.
Gamme spectrale.	
Vitesse de balayage.	30 000 nm/s
Largeur de bande spectrale.	0.00005 à 3.0 A
Gamme photométrique.	
Reproductibilité des longueurs d'ondes.	
Précision en longueurs d'ondes.	0.001 nm
Exactitude photométrique.	
Bruit photométrique.	0.00001 A
Stabilité photométrique.	0.0002 A/h



5. Critères de choix

6. Bibliographie

UV Spectroscopy : Techniques, instrumentation, Data handling (UV SPECTROMETRY GROUP). Vol 4.

