

# Spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (ICP-OES)

Principes généraux

Chimie du plasma

Interférences

Systèmes d'introduction

Préparation des échantillons

Comparaisons des techniques

Étalonnages, statistiques, DL

Travailler proprement

# Présentation

- Rémi Losno, Professeur de Chimie à l'Université Paris 7 Denis Diderot
- Chercheur à l'IPGP
  - Chimie atmosphérique des métaux et des métalloïdes
  - Interface Atmosphère-Sols et Atmosphère Océan
- Formateur à l'eesa et à l'ADISCA



# Principes généraux

- Absorption et émission
- Effets quantiques, Doppler, etc..
- Instrumentation

# Tableau Periodique

	I																		VIII	
1	1,0 <b>H</b> 1																			4,2 <b>He</b> 2
2	6,9 <b>Li</b> 3	9,0 <b>Be</b> 4																		
3	23,0 <b>Na</b> 11	24,3 <b>Mg</b> 12																		
4	39,1 <b>K</b> 19	40,1 <b>Ca</b> 20	45,0 <b>Sc</b> 21	47,9 <b>Ti</b> 22	50,9 <b>V</b> 23	52,0 <b>Cr</b> 24	54,9 <b>Mn</b> 25	55,8 <b>Fe</b> 26	58,9 <b>Co</b> 27	58,7 <b>Ni</b> 28	63,5 <b>Cu</b> 29	65,4 <b>Zn</b> 30	69,7 <b>Ga</b> 31	72,6 <b>Ge</b> 32	74,9 <b>As</b> 33	79,0 <b>Se</b> 34	79,9 <b>Br</b> 35	83,8 <b>Kr</b> 36		
5	85,5 <b>Rb</b> 37	87,6 <b>Sr</b> 38	88,9 <b>Y</b> 39	91,2 <b>Zr</b> 40	92,9 <b>Nb</b> 41	95,9 <b>Mo</b> 42	(98,6) <b>Tc</b> 43	101,1 <b>Ru</b> 44	102,9 <b>Rh</b> 45	106,4 <b>Pd</b> 46	107,9 <b>Ag</b> 47	112,4 <b>Cd</b> 48	114,8 <b>In</b> 49	118,7 <b>Sn</b> 50	121,8 <b>Sb</b> 51	127,6 <b>Te</b> 52	126,9 <b>I</b> 53	131,3 <b>Xe</b> 54		
6	132,9 <b>Cs</b> 55	137,3 <b>Ba</b> 56	138,9 <b>La</b> 57	178,5 <b>Hf</b> 72	180,9 <b>Ta</b> 73	183,9 <b>W</b> 74	186,2 <b>Re</b> 75	190,2 <b>Os</b> 76	192,2 <b>Ir</b> 77	195,1 <b>Pt</b> 78	197,0 <b>Au</b> 79	200,6 <b>Hg</b> 80	204,4 <b>Tl</b> 81	207,2 <b>Pb</b> 82	209,0 <b>Bi</b> 83	(209) <b>Po</b> 84	(210) <b>At</b> 85	(222) <b>Rn</b> 86		
7	(223) <b>Fr</b> 87	(226) <b>Ra</b> 88	(227) <b>Ac</b> 89	(261) <b>Rf</b> 104	(262) <b>Ha</b> 105	(263) <b>Sg</b> 106	(264) <b>Ns</b> 107	(265) <b>Hs</b> 108	<b>Mt</b> 109	<b>Unn</b>	<b>Unu</b>									

<span style="background-color: #e0e0e0; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px;"></span> mét. alcalins	<span style="background-color: #808080; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px;"></span> terres rares
<span style="background-color: #90ee90; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px;"></span> alcalino-terreux	<span style="background-color: #ffccff; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px;"></span> non-métaux
<span style="background-color: #d3d3d3; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px;"></span> métaux	<span style="background-color: #ffffcc; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px;"></span> gaz rares
<span style="background-color: #ffff00; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px;"></span> m. de transition	<span style="background-color: #add8e6; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px;"></span> metalloïdes

Lanthanides	140,1 <b>Ce</b> 58	140,9 <b>Pr</b> 59	144,2 <b>Nd</b> 60	(146) <b>Pm</b> 61	150,4 <b>Sm</b> 62	152,0 <b>Eu</b> 63	157,3 <b>Gd</b> 64	158,9 <b>Tb</b> 65	162,5 <b>Dy</b> 66	164,9 <b>Ho</b> 67	167,3 <b>Er</b> 68	168,9 <b>Tm</b> 69	173,0 <b>Yb</b> 70	175,0 <b>Lu</b> 71
Actinides	232,0 <b>Th</b> 90	231,0 <b>Pa</b> 91	238,0 <b>U</b> 92	237,0 <b>Np</b> 93	(244) <b>Pu</b> 94	(243) <b>Am</b> 95	(247) <b>Cm</b> 96	(247) <b>Bk</b> 97	(251) <b>Cf</b> 98	(254) <b>Es</b> 99	(257) <b>Fm</b> 100	(258) <b>Md</b> 101	(259) <b>No</b> 102	(260) <b>Lr</b> 103

# Spectrométrie atomique pour l'Analyse élémentaire

- émission: **ICP-AES (ICP-OES)**, MP-AES, étincelle, flamme
- absorption: flamme, four, vapeur atomique
- fluorescence: atomique, X (XRF)
- masse (+ isotopes): ICP-MS, étincelle, TOF-SIMS

# Niveaux d'énergie dans les atomes

- Niveaux d'énergie:

$$E = \Sigma e_i + \dots$$

$e_i$  est l'énergie de chaque électron du cortège électronique dans l'atome

- Historique:
  - Premiers travaux de Bunzen et Kirschoff (1860): longueurs d'ondes caractéristiques des éléments chimiques sous forme d'atomes.



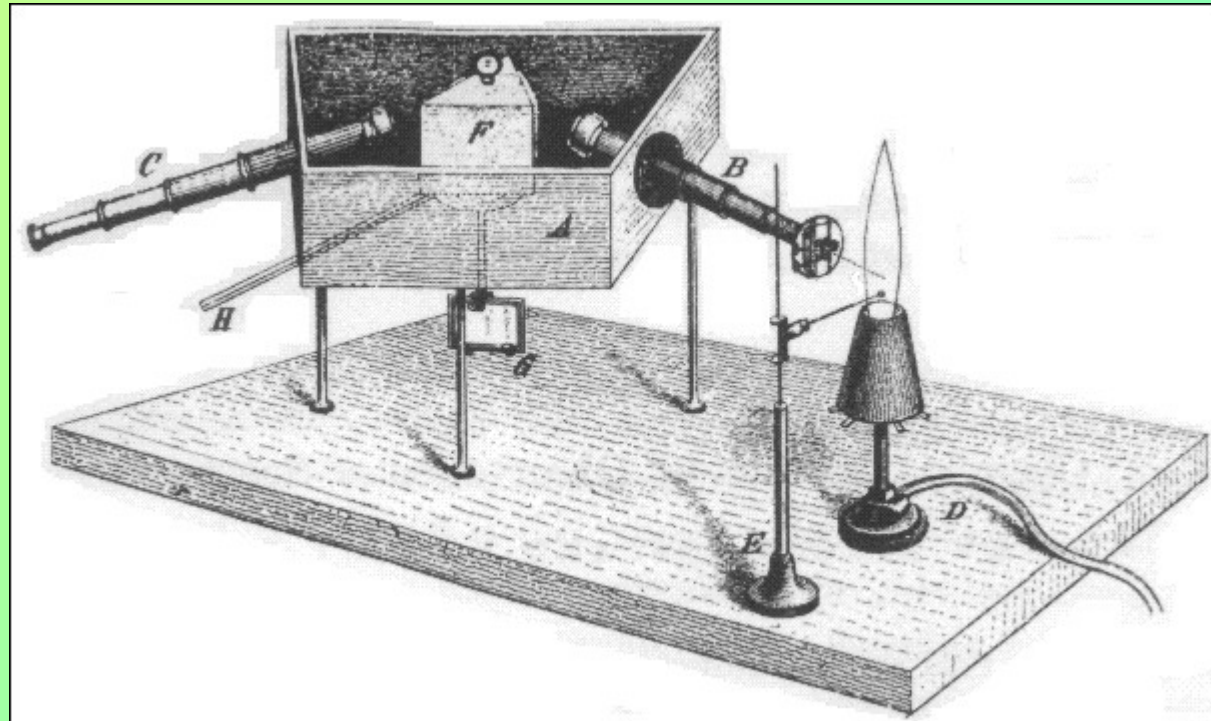
Kirchoff and Bunsen



## Emission atomique:

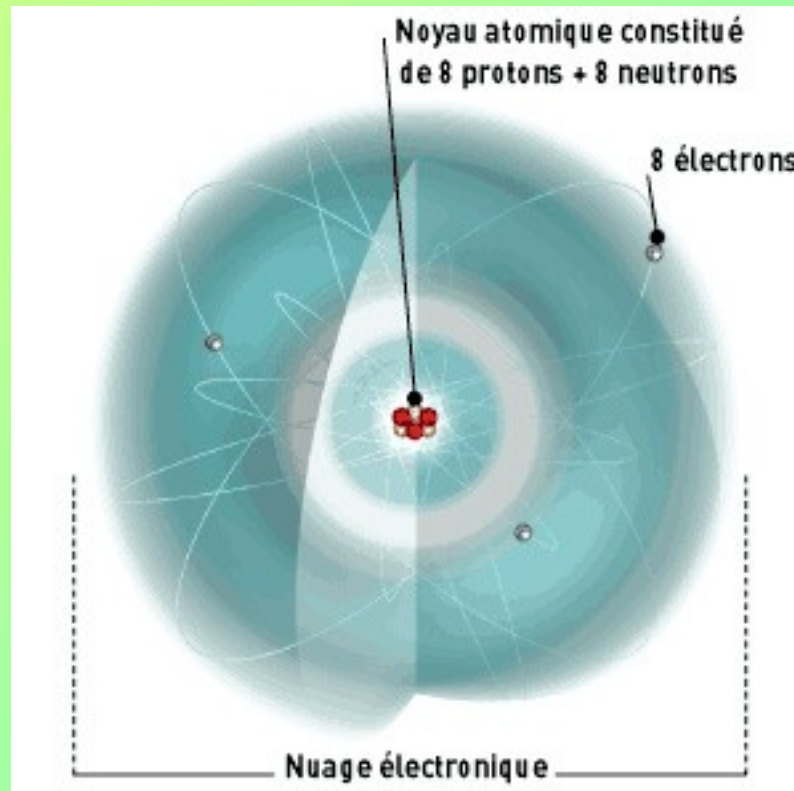
Annalen der Physik und der Chemie (Poggendorff), Vol. 110 (1860), pp. 161-189 (dated Heidelberg, 1860)

<http://www.chemteam.info/Chem-History/Kirchhoff-Bunsen-1860.html>



# Rappel: structure électronique des atomes

Taille de l'atome:  $10^{-10}$  m (100 pm)



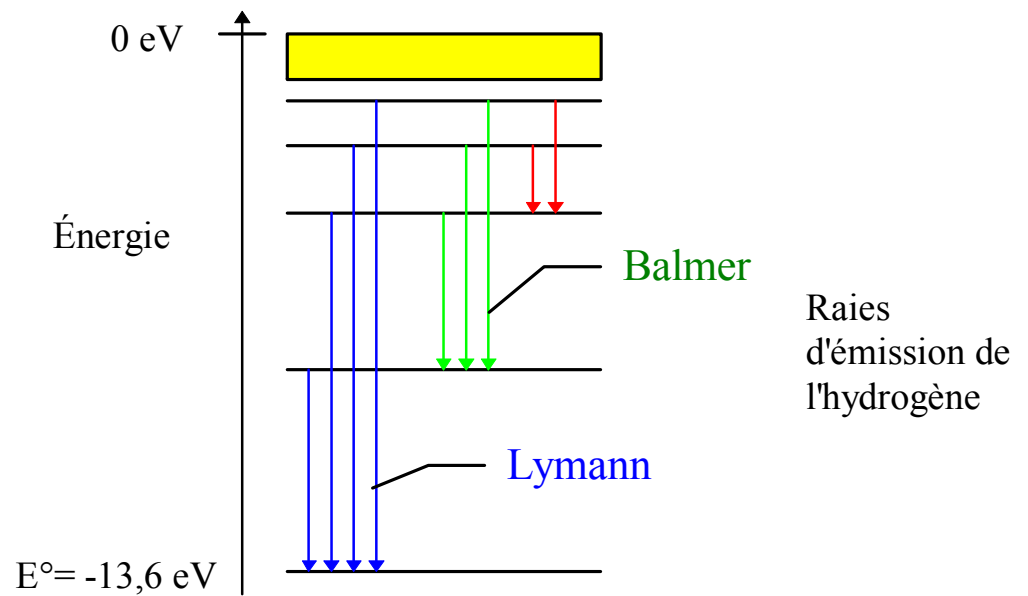


# Spectre électronique d'émission

- Spectre de l'hydrogène
  - Séries de Lyman, Balmer, Paschen ...

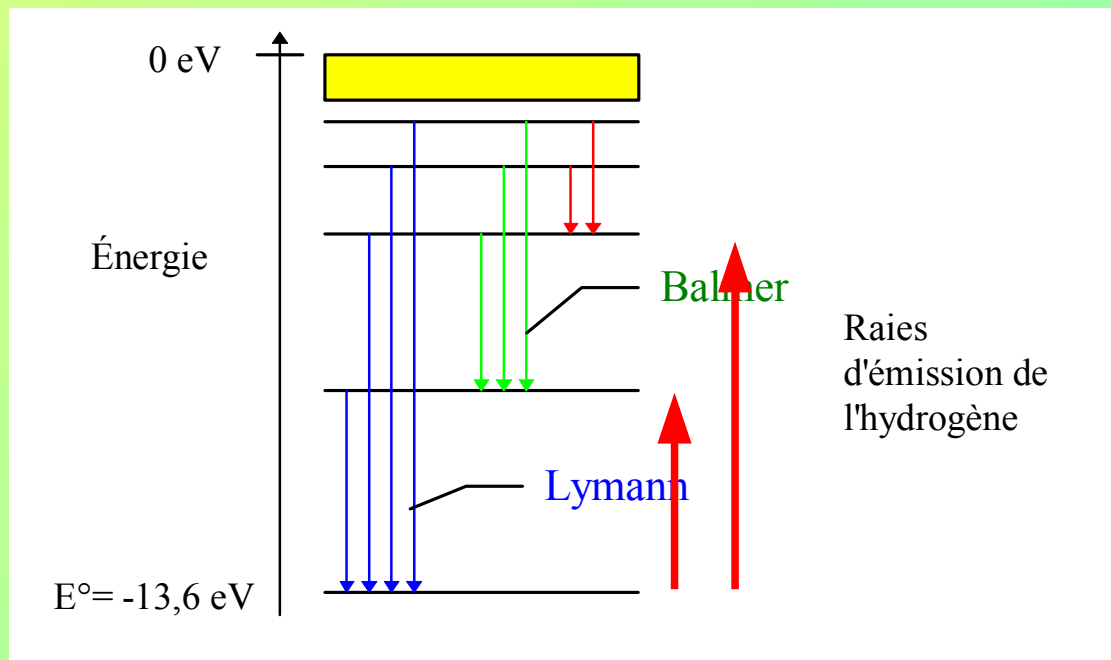
$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

où R est la constante de Rydberg (109 678 cm<sup>-1</sup>, h.c.R= 13,59 eV)



# Spectre électronique d'absorption

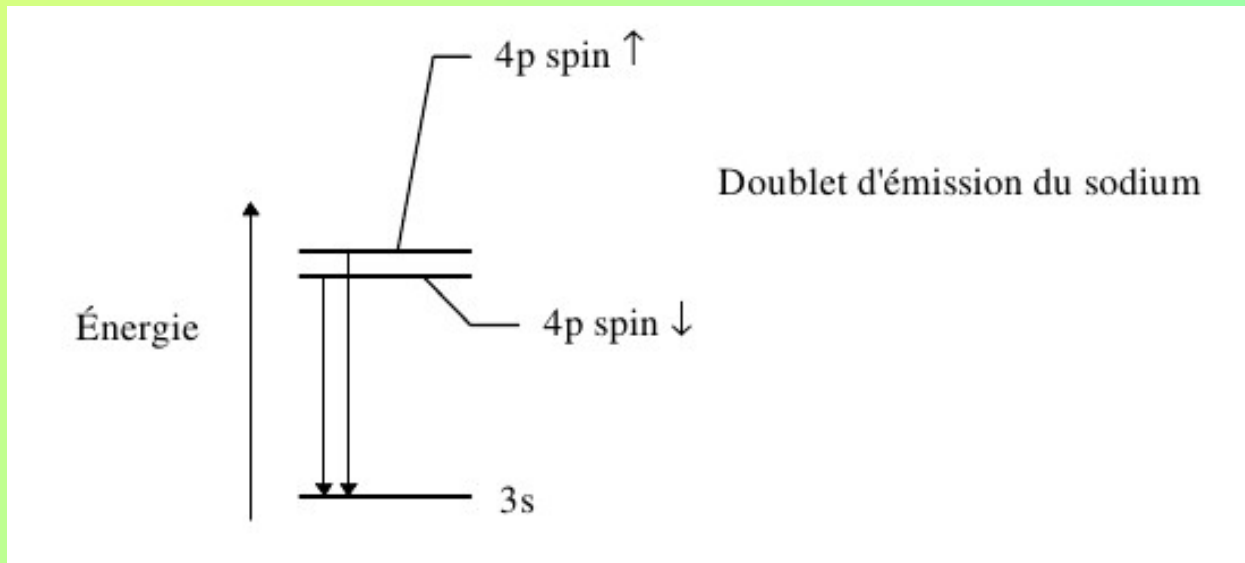
$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$



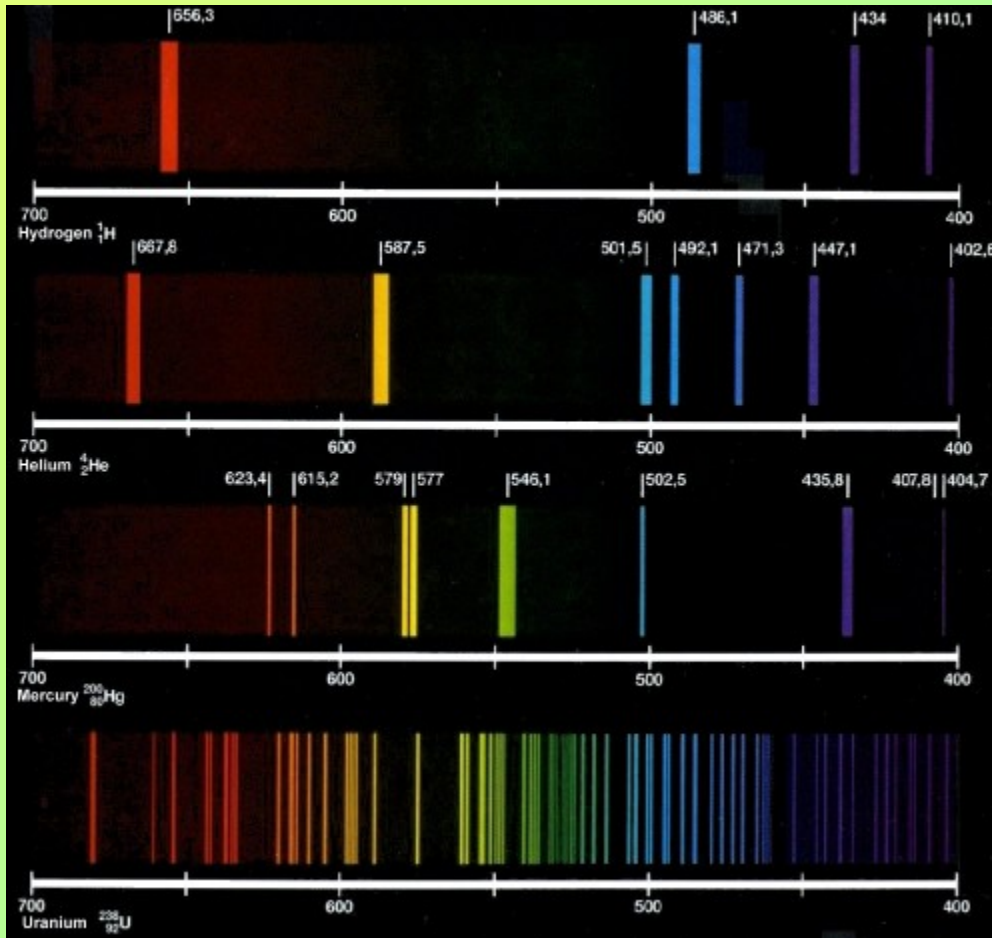
# Atome polyélectronique

Des cas simples: les alcalins (Li, Na, K, ...) avec:

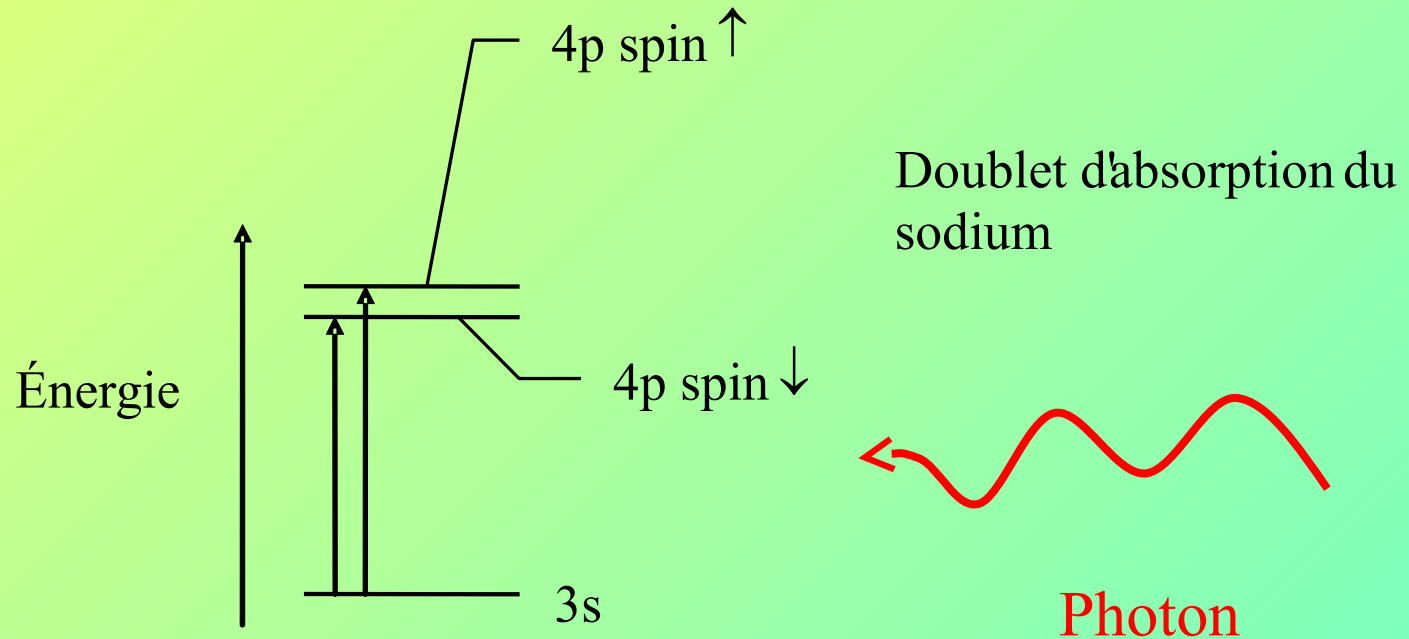
$$\frac{1}{\lambda} \approx Z^{*2} R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$



# Spectres de raie

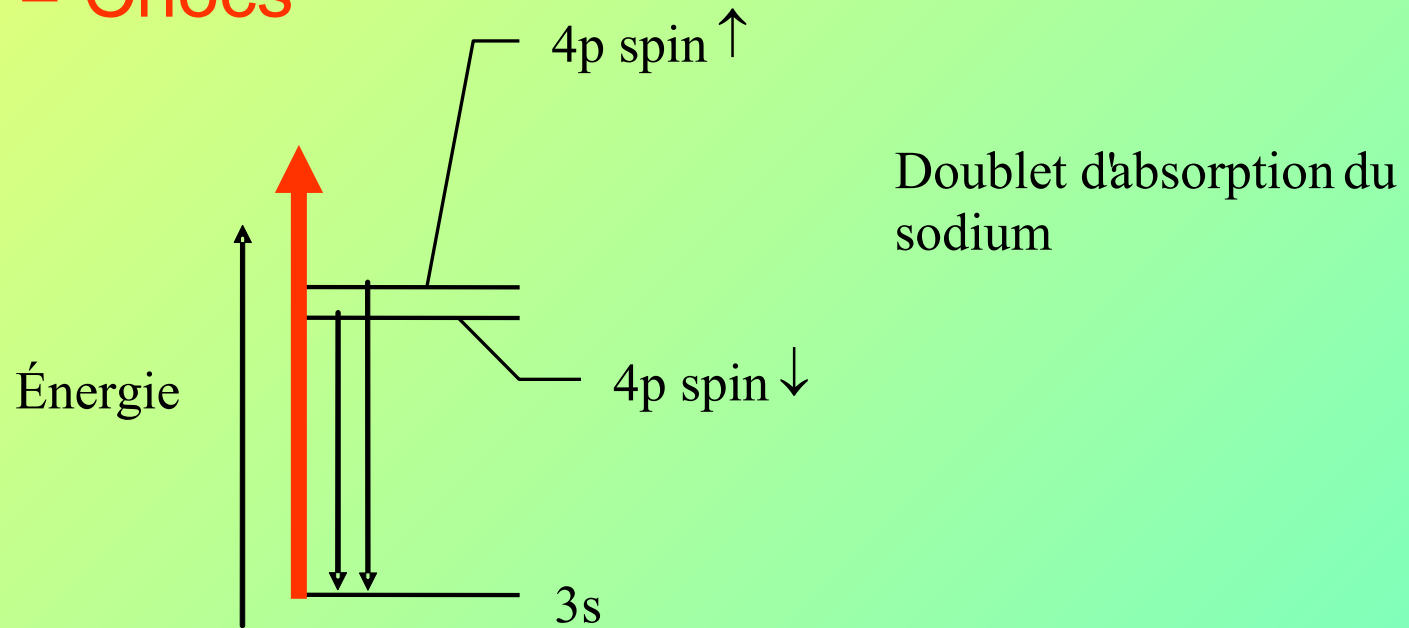


# Absorption atomique



# Émission atomique

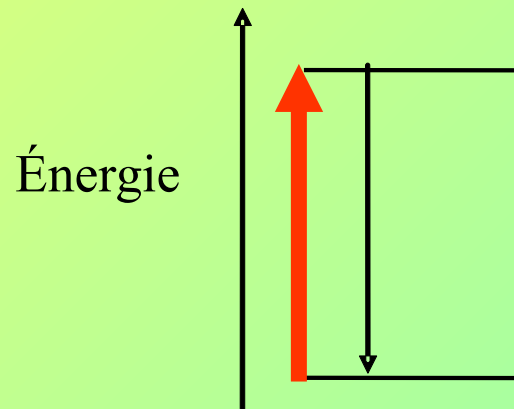
Excitation thermique:  
Chaleur = Chocs



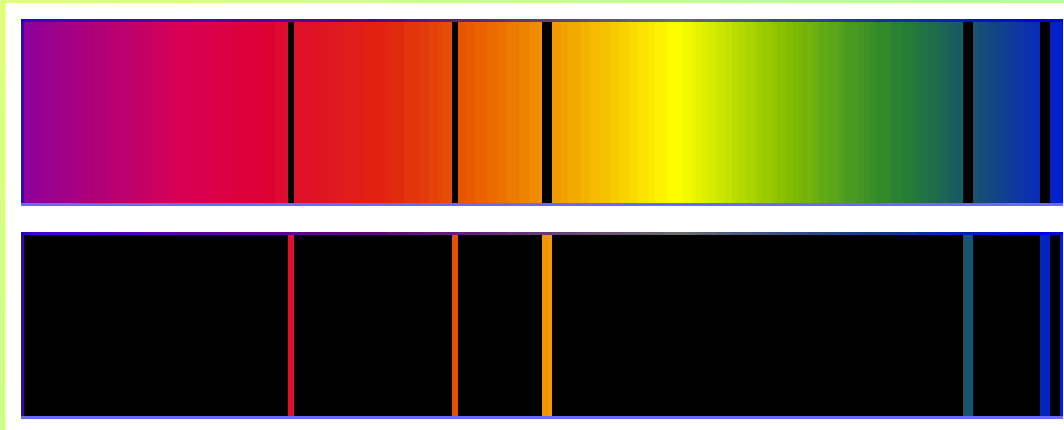
# Fluorescence atomique

Excitation par  
un photon

Mercure Hg



# Coïncidence des raies



Mercure: spectres d'émission et d'absorption

**Pour chaque élément, un ensemble unique  
de raies d'émission et d'absorption**

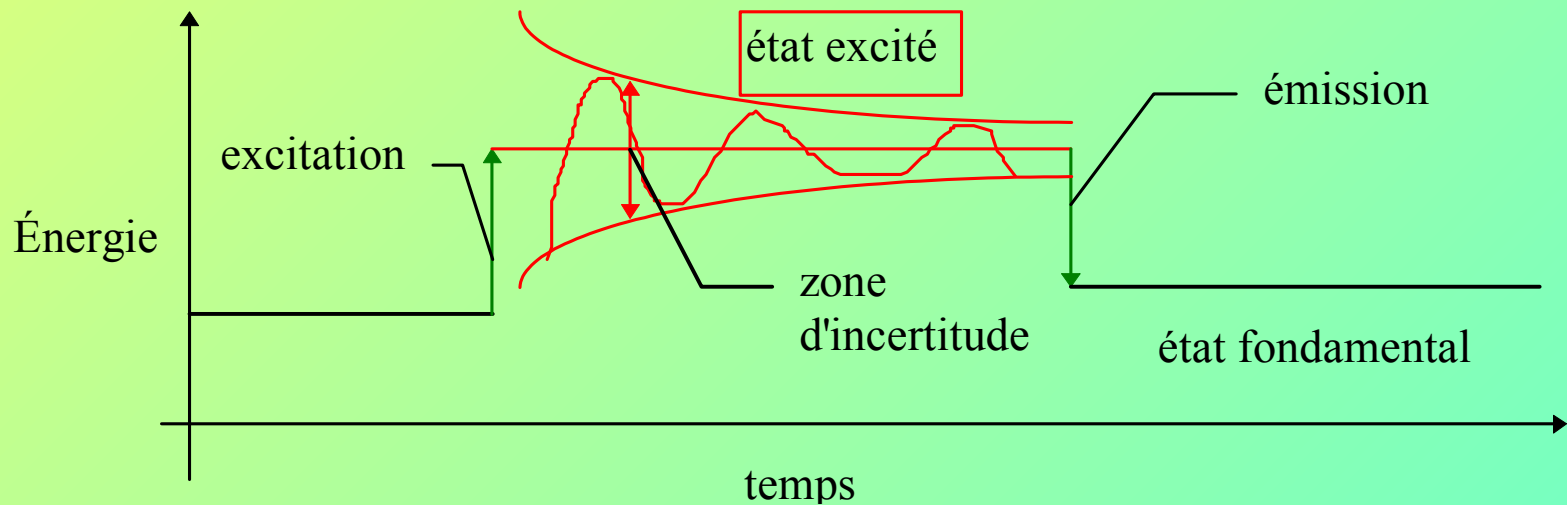


# Elargissement des raies

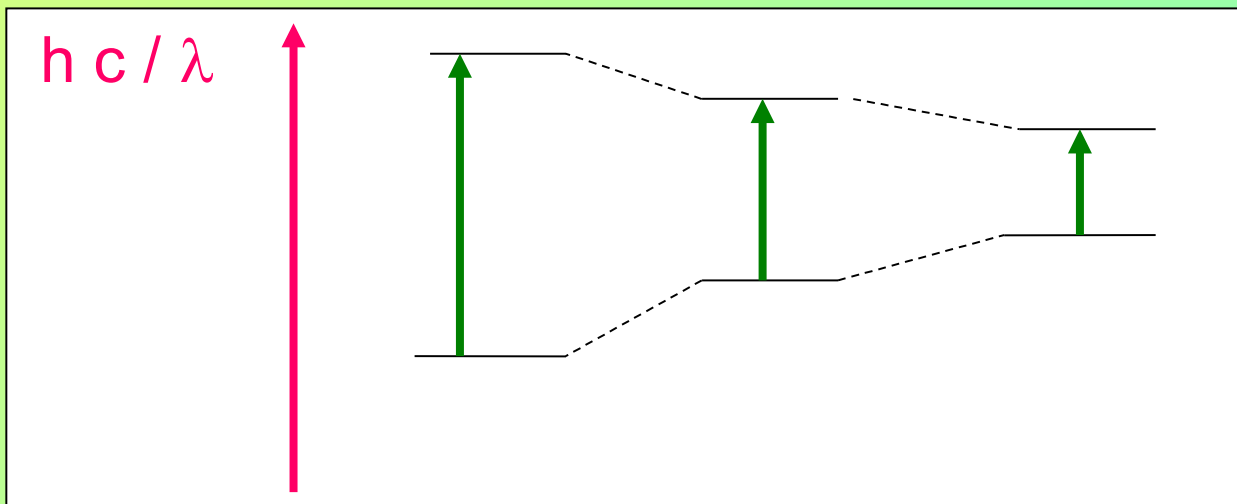
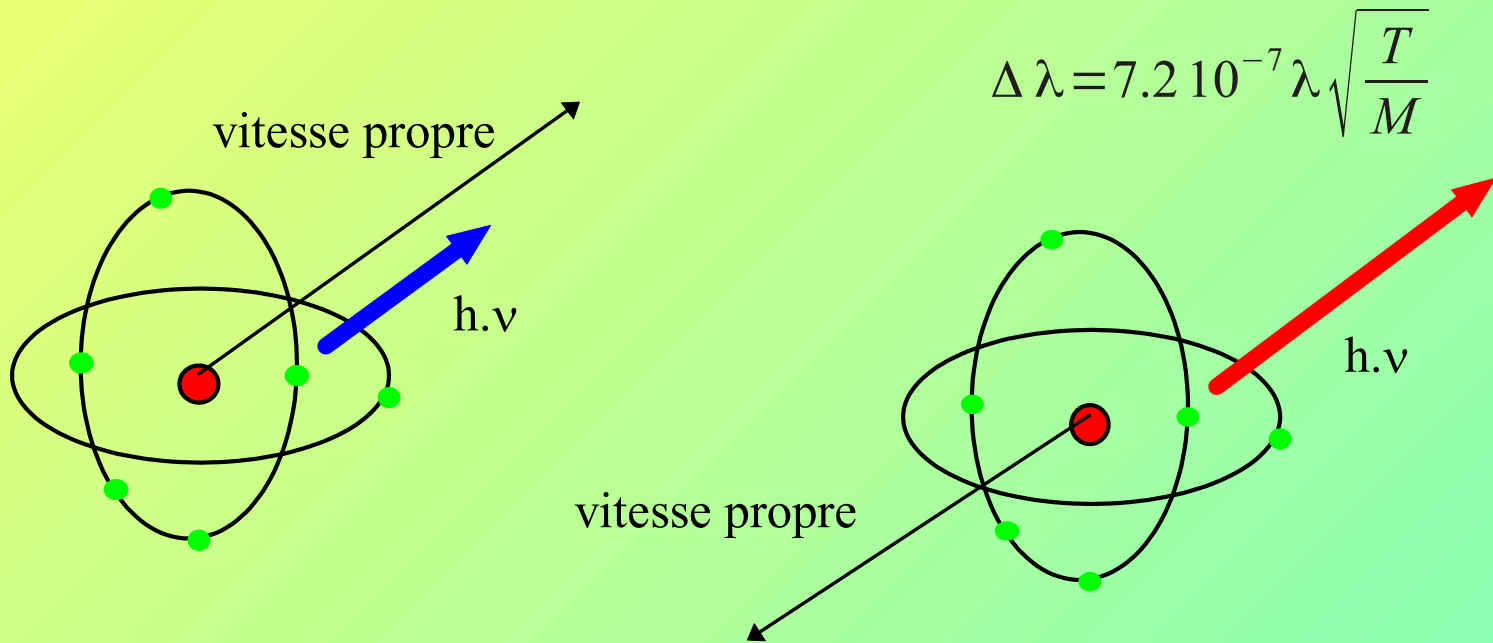
- Principe d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta t \Delta E > \frac{\hbar}{2}$$

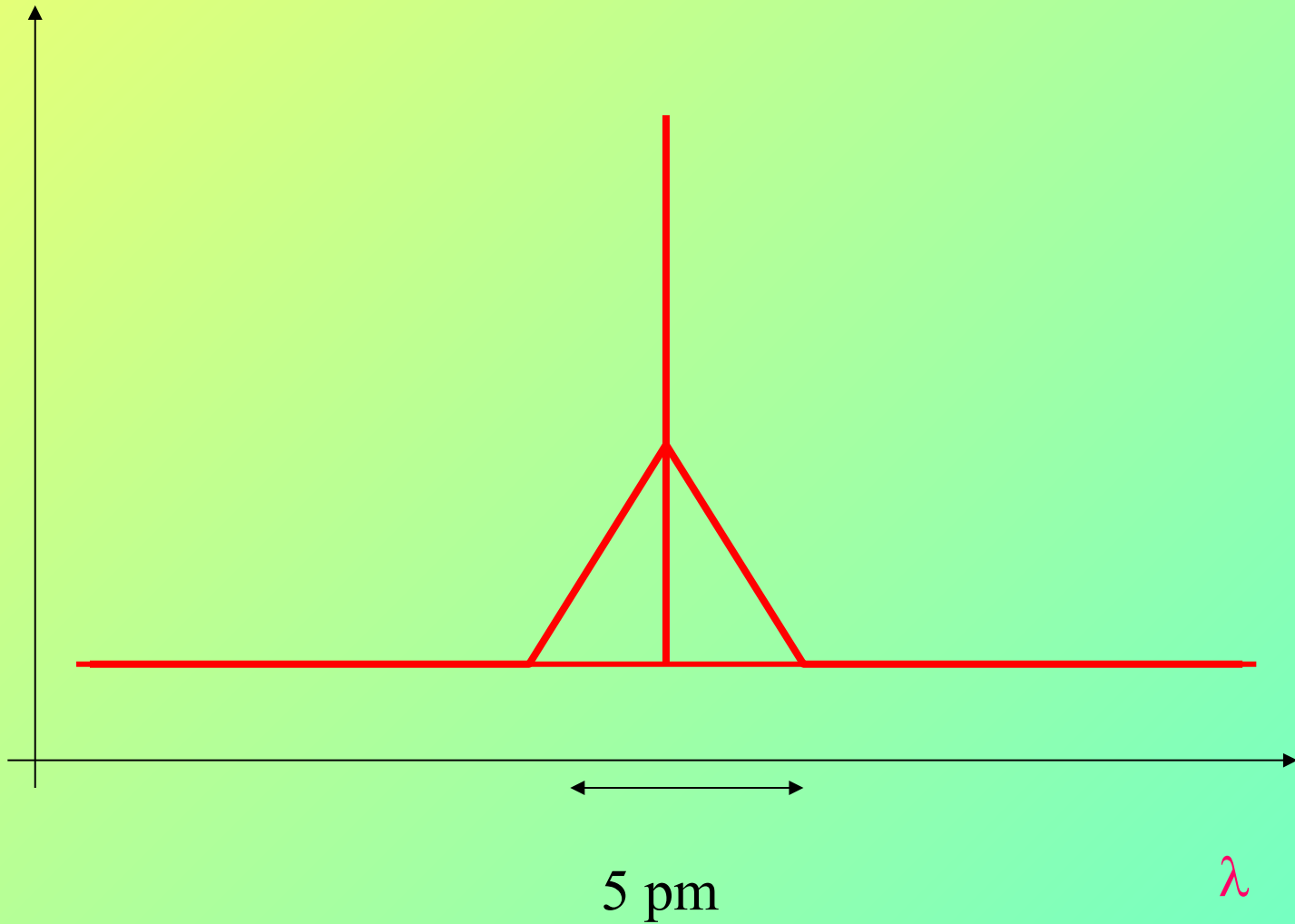
Effet Lorentz et effet Holzmark



# Effet Doppler



# Évolution du spectre



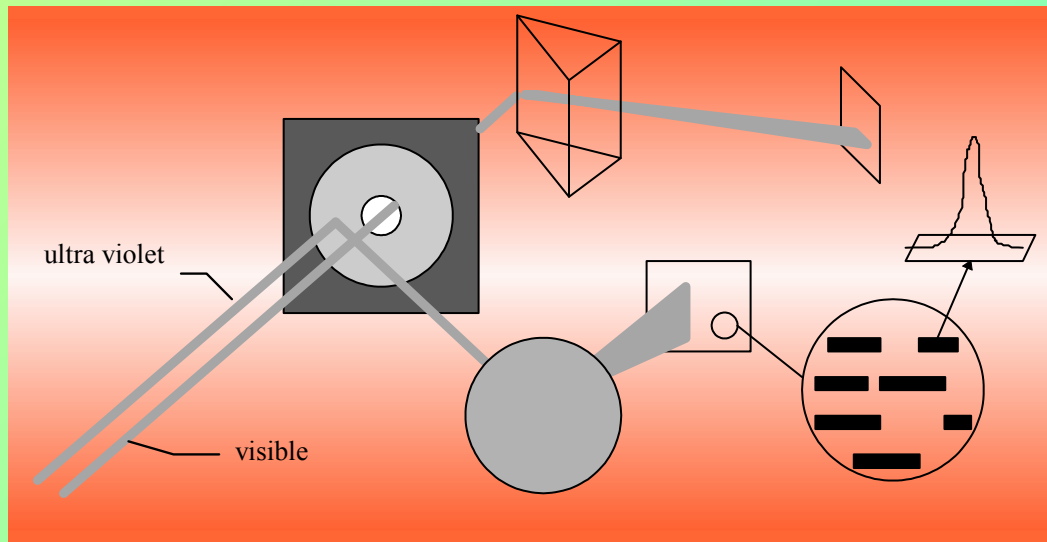
# Présentation de l'appareil

- Nébulisation (introduction de l'échantillon)
- Torche
- Optique
- Détecteur
- Acquisition et traitement (informatique)

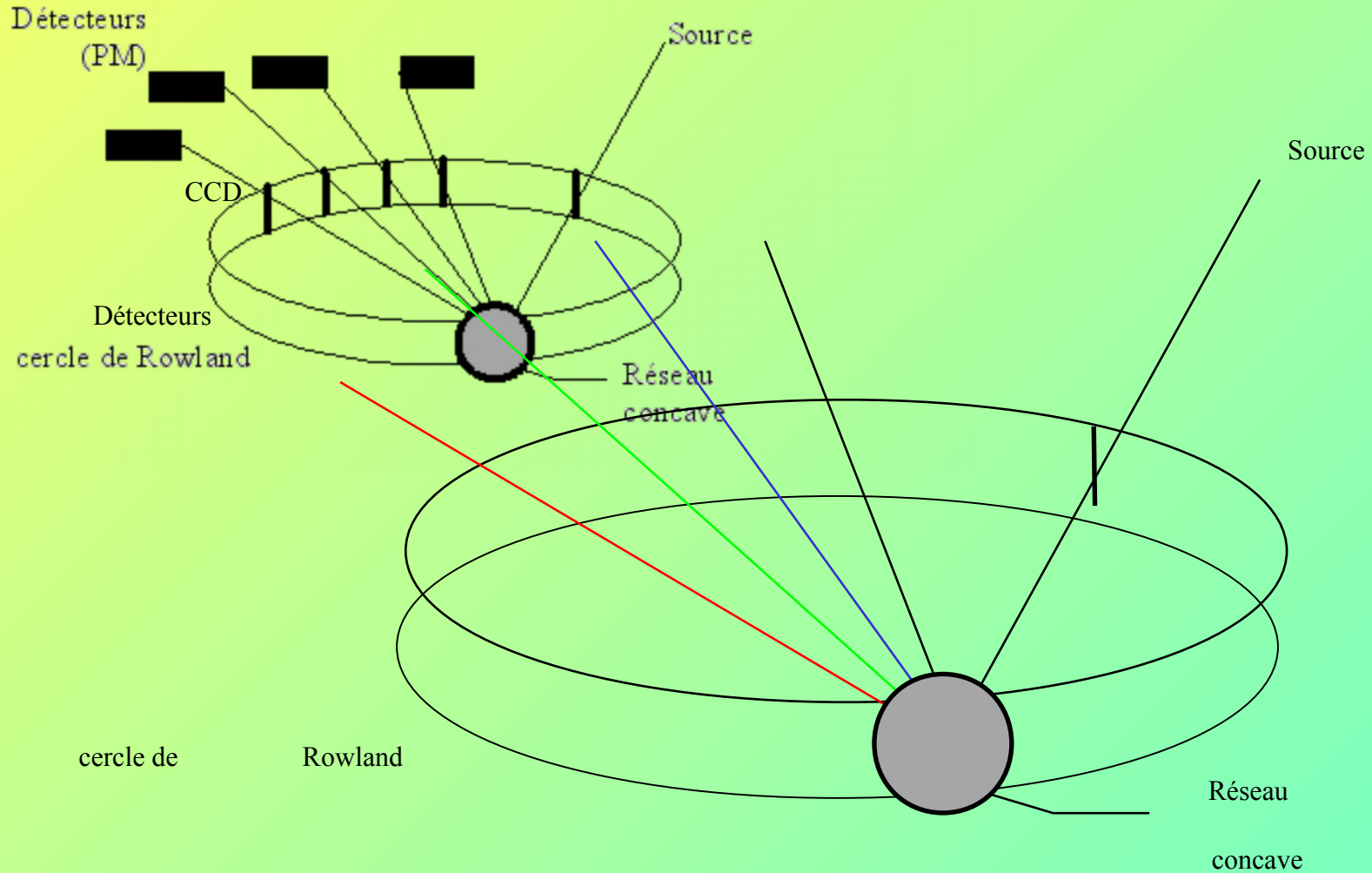
# Polychromateur à détecteur solide

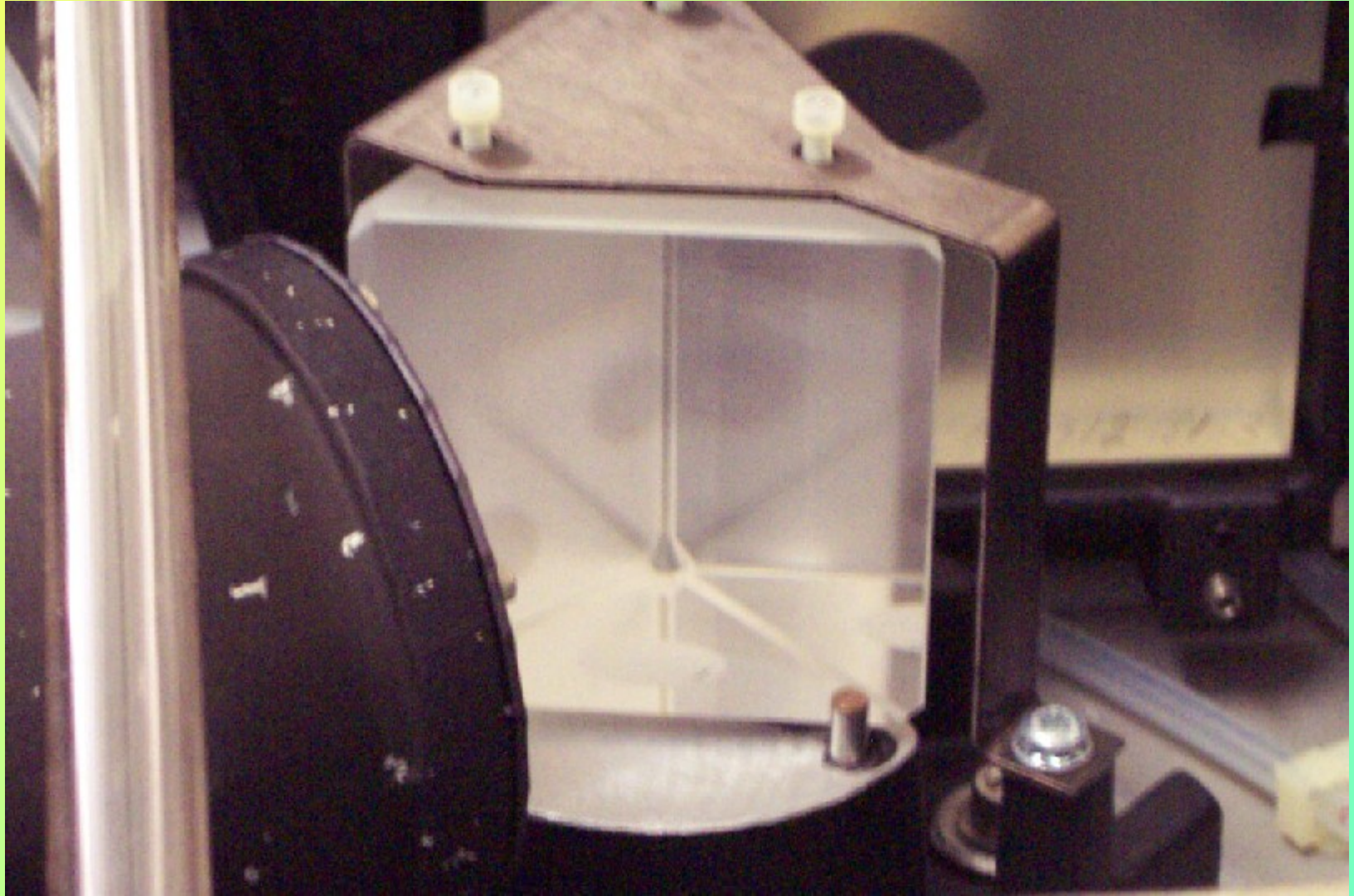
- On utilise une plaque CCD ou CID pour collecter les photons arrivant sur un plan  $xOy$ . La longueur d'onde est alors fonction des coordonnées  $x$  et  $y$  sur la plaque. Il y a deux systèmes dispersifs successifs en  $x$  et en  $y$ .

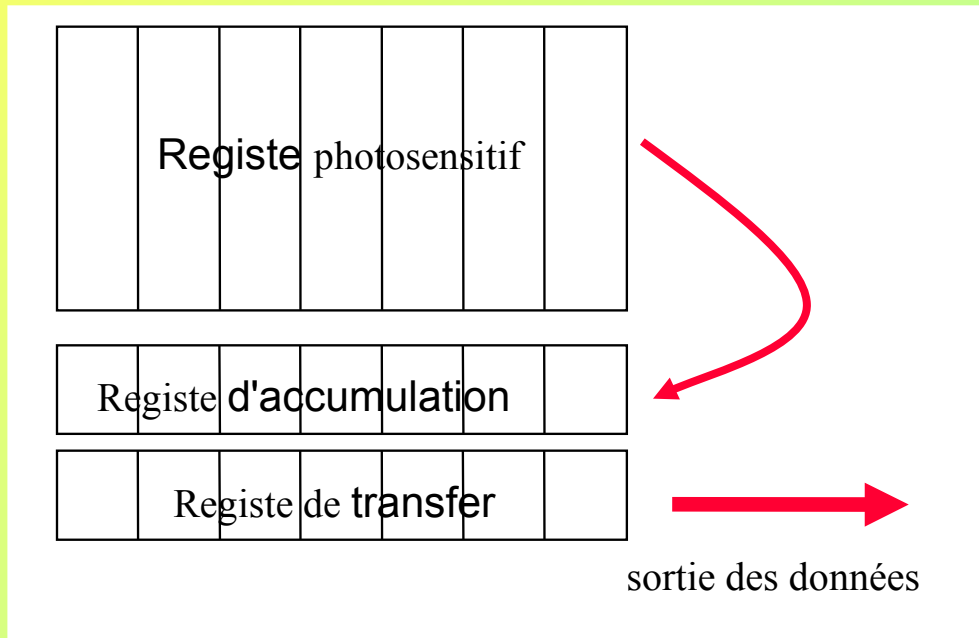
- Ce dispositif permet en outre de sélectionner les ordres de travail des réseaux.



# Cercle de Rowland (Jobin, Spectro)







## Capteur CCD

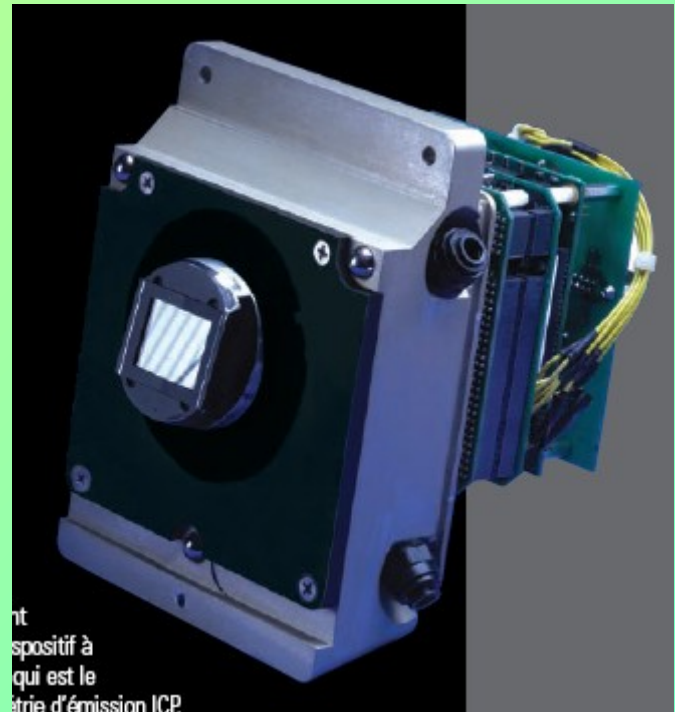
- Le capteur CCD est nécessairement segmenté car il y a diffusion des charges photoélectriques entre deux pixels successifs. Le capteur CCD est plus sensible mais ne peut être lu et déchargé qu'en une seule fois dans sa totalité.



# Capteur CID (Thermo)

Logique de commande plus élaborée:

- Chaque pixel adressable séparément
- Surface protégée
- Electronique en surface



# Optique séquentielle

- Détection par tube photomultiplicateur (PM)
  - Pas d'axial
  - Lent, ligne de base difficile à acquérir
  - Parties mobiles
- Détection par "barrette de diodes", en fait barrette CCD
  - Ligne de base complète
  - Parties mobiles

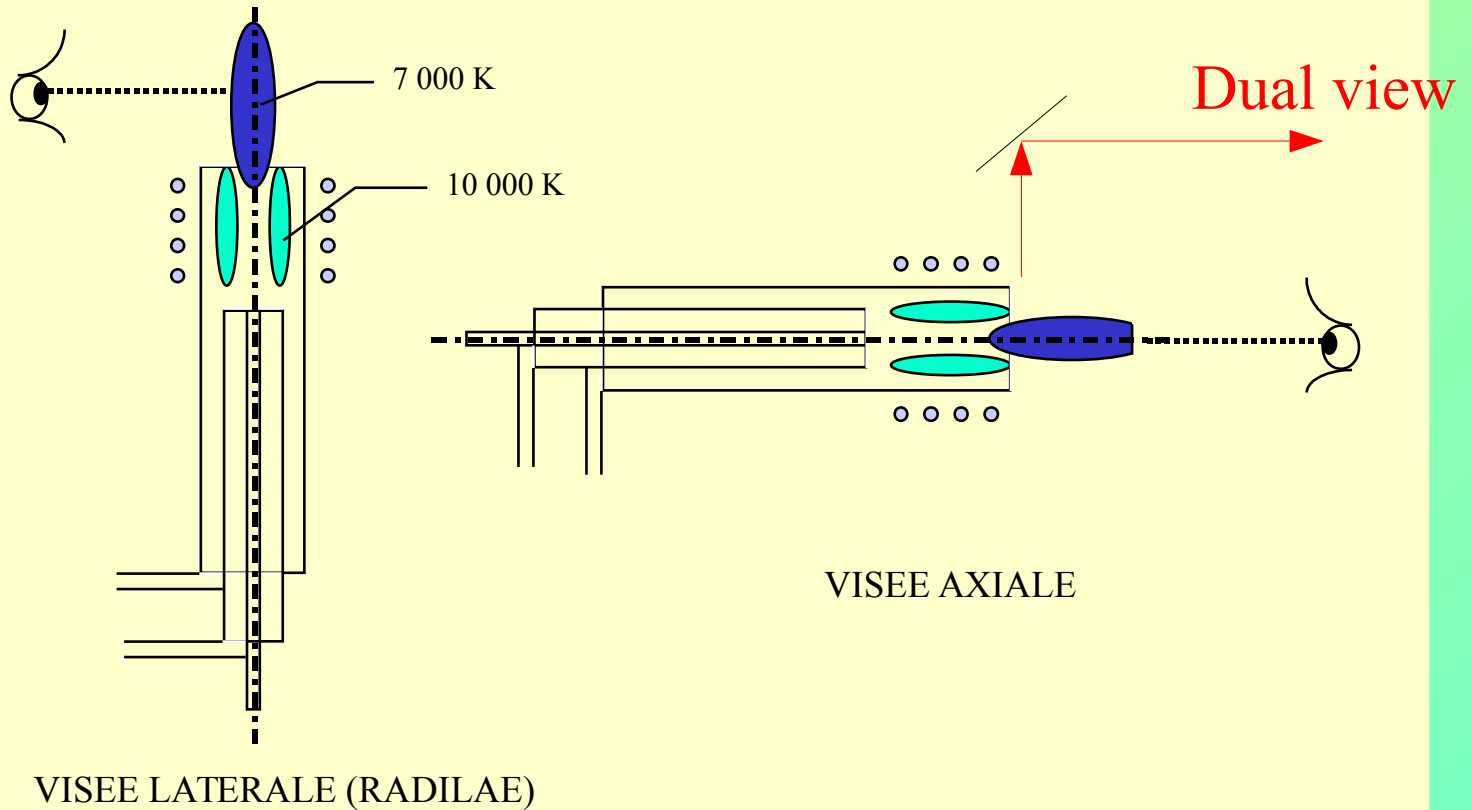
# Systeme de chauffage

- Courant induit (ICP) *ou micro-onde (MP)*.
- Couplage Plasma-Générateur avec une spire de 2 à 4 enroulements.
- Haute fréquence (MHz), forte puissance (kW).
- Plasma (gaz ionisé) de 6000 à 12000 K

# Générateur

- Solid State ou à tube
- Refroidi par air ou par eau
- Pilotable en énergie et en fréquence
- Relié à la torche via
  - La spire
  - La "match box"
  - Dans la "torch box"

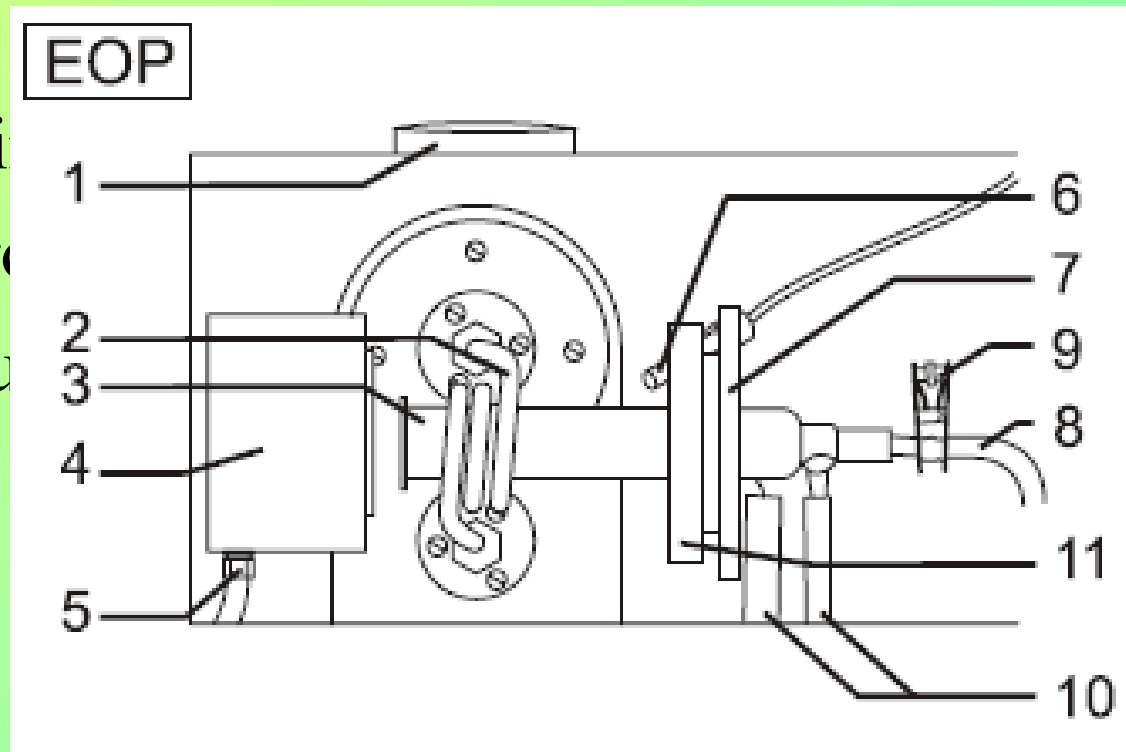
# Torche à plasma



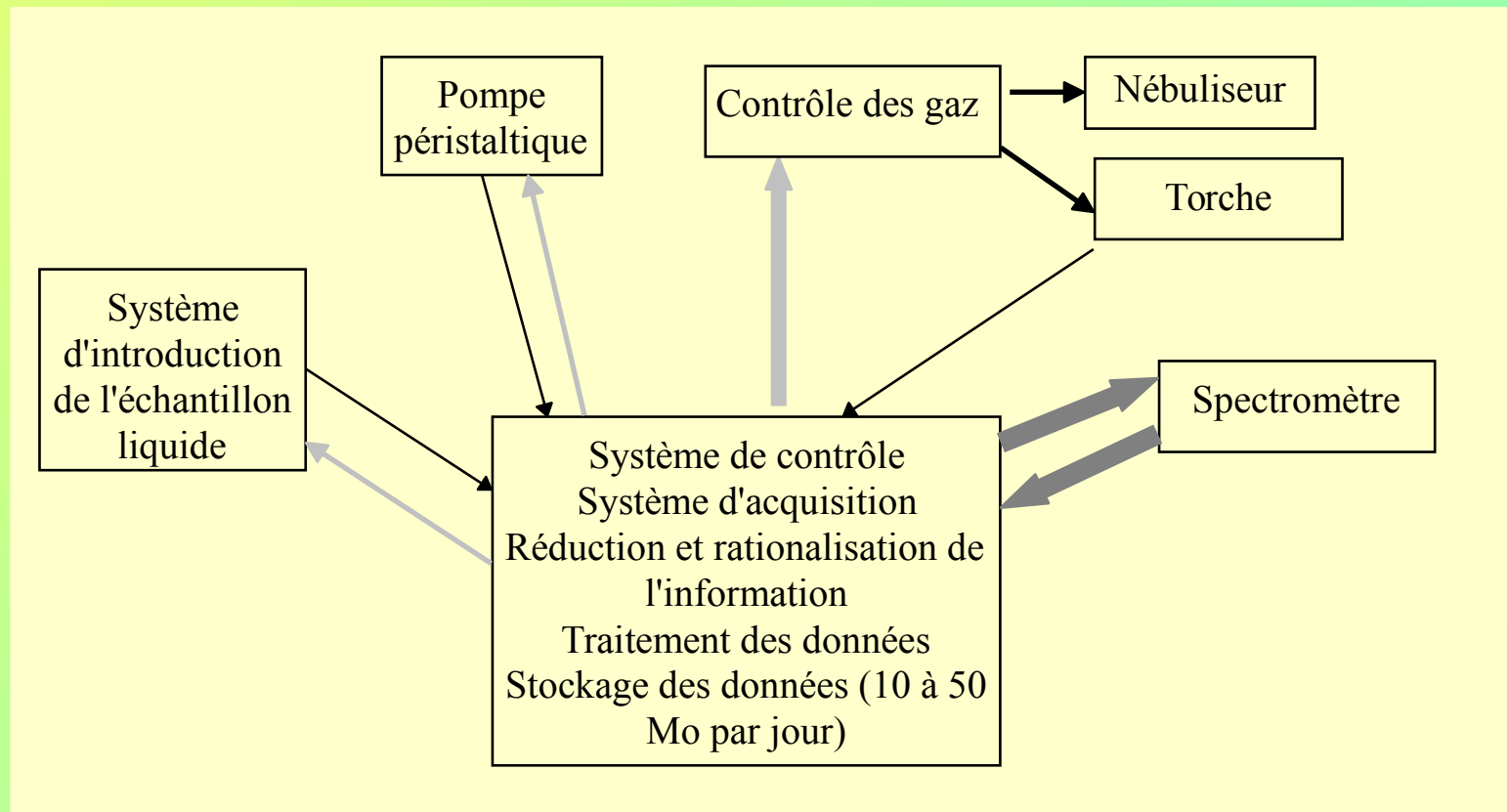
# Interface optique

- Radial: pas d'interface
- Axial

- lame d'air
- Cône refr
- Contre flu



# Schéma synoptique d'un système



à suivre ....