

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

Principes généraux

Chimie du plasma

Interférences

Systèmes d'introduction

Préparation des échantillons

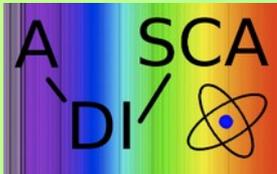
Comparaisons des techniques

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

 mét. alcalins	 terres rares
 alcalino-terreux	 non-métaux
 métaux	 gaz rares
 m. de transition	 metalloïdes

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

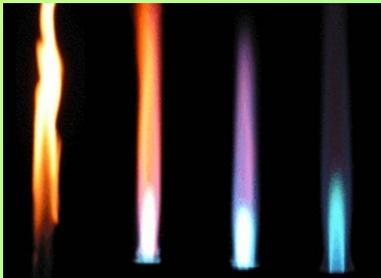
$$E = \sum e_i + \dots$$

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.



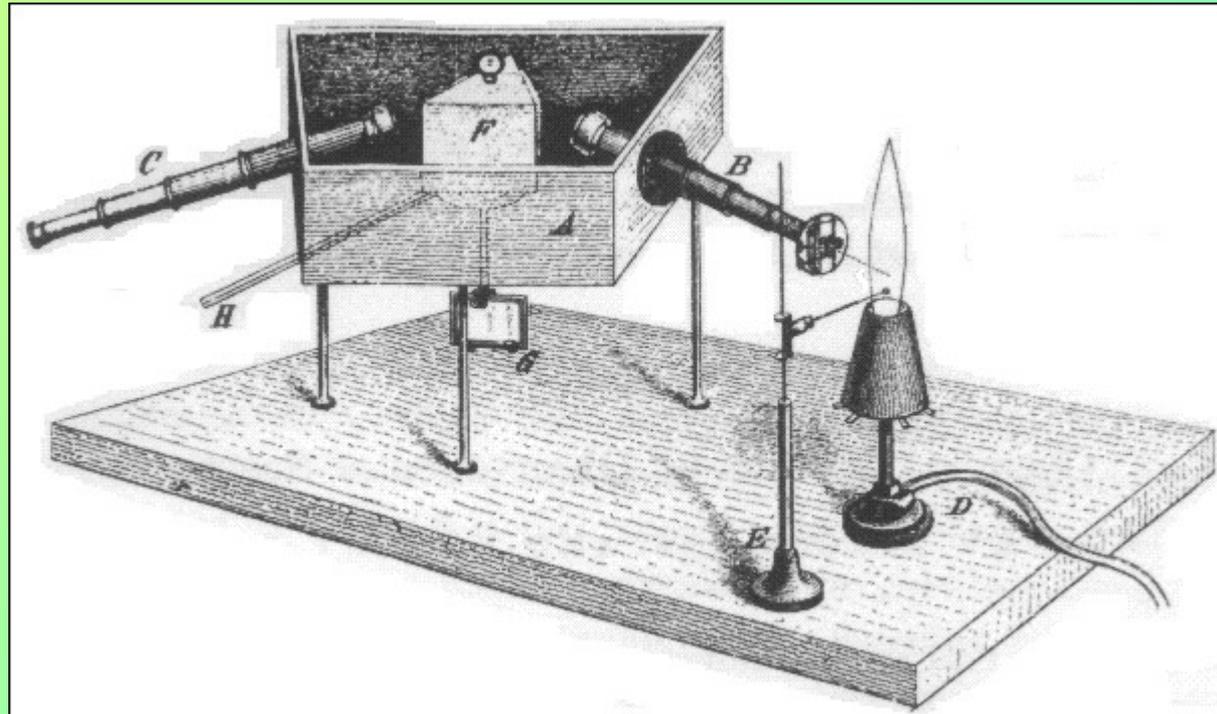
Kirchoff and Bunsen



Emission atomique:

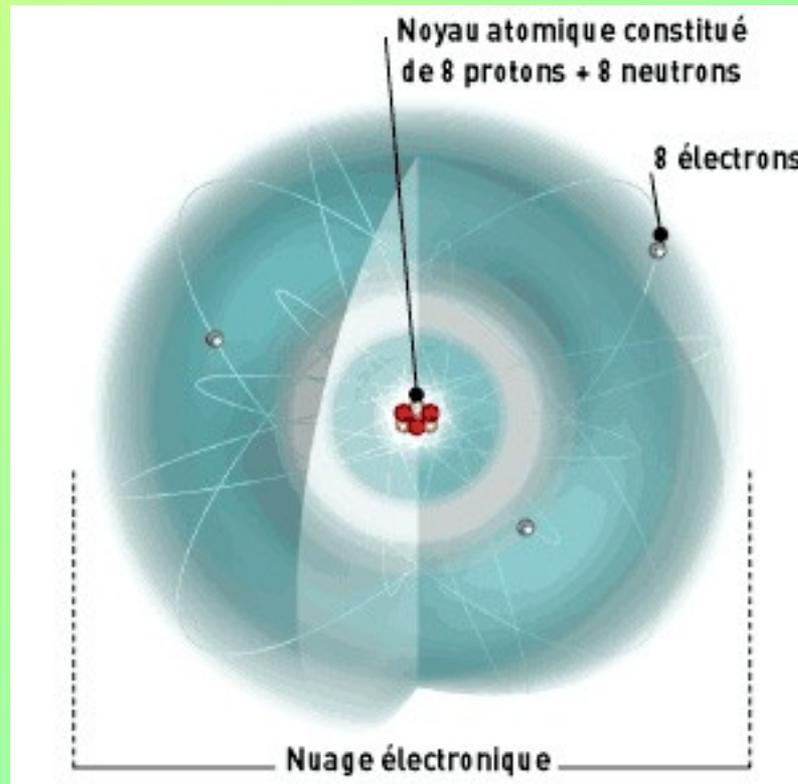
Annalen der Physik und der Chemie (Poggendorff), Vol. 110 (1860), pp. 161-189 (dated Heidelberg, 1860)

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



Rappel: structure électronique des atomes

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

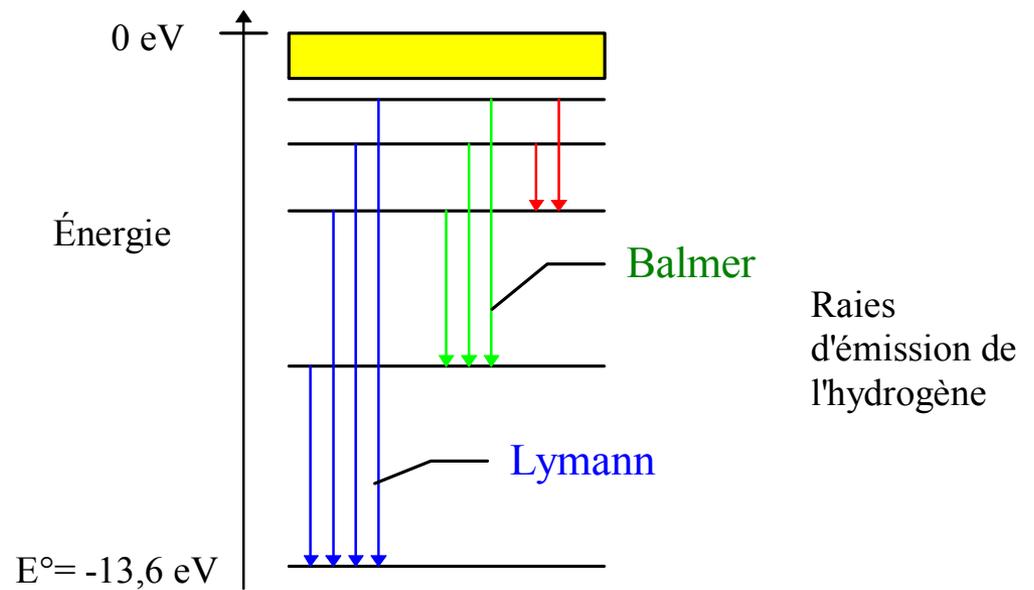


Spectre électronique d'émission

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

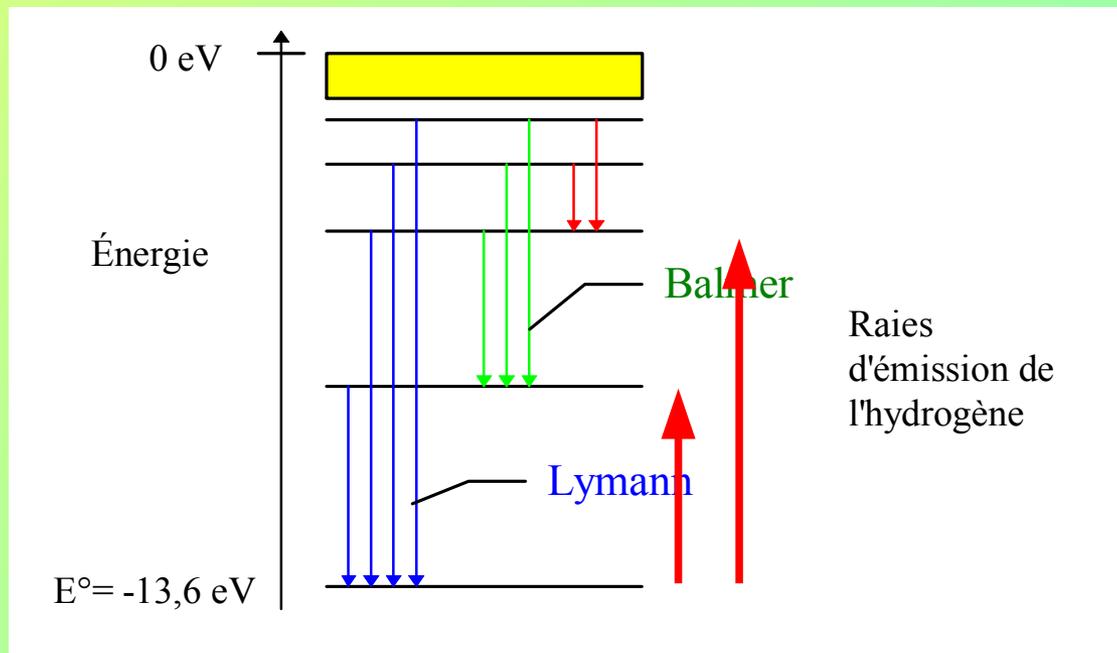
$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

où R est la constante de Rydberg (109 678 cm⁻¹, h.c.R= 13,59 eV)



Spectre électronique d'absorption

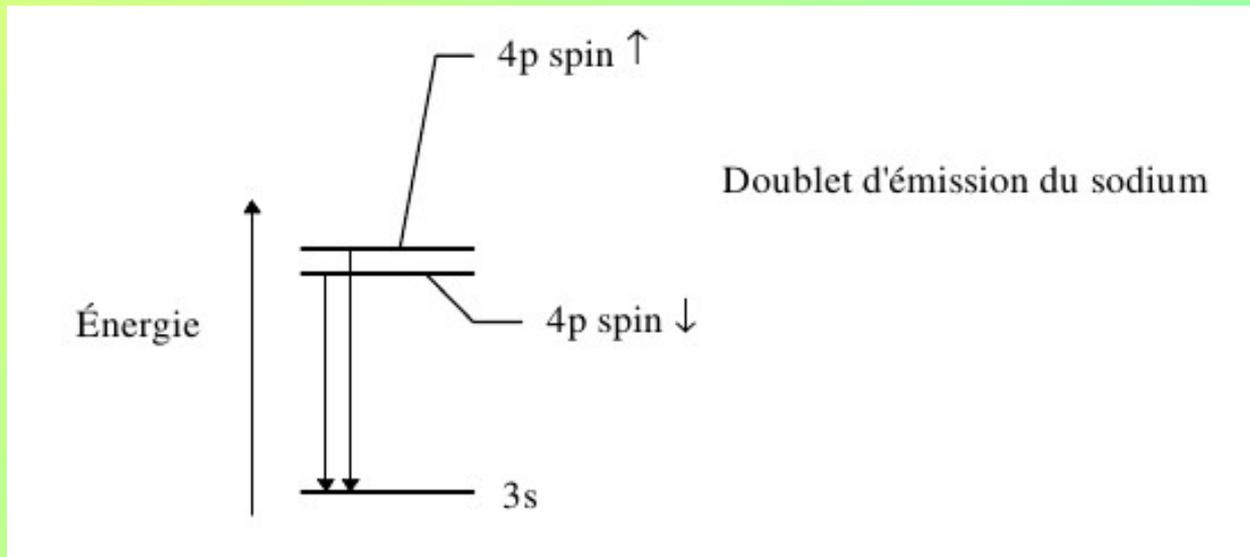
$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$



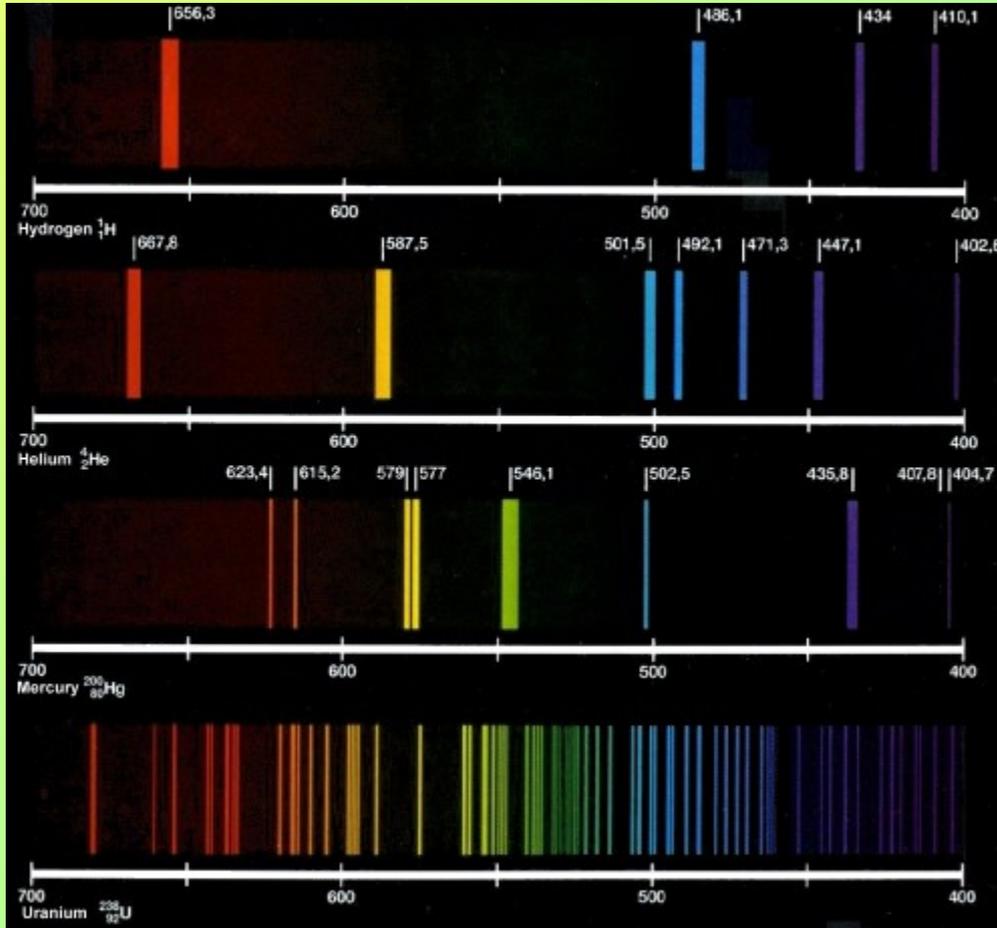
Atome polyélectronique

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

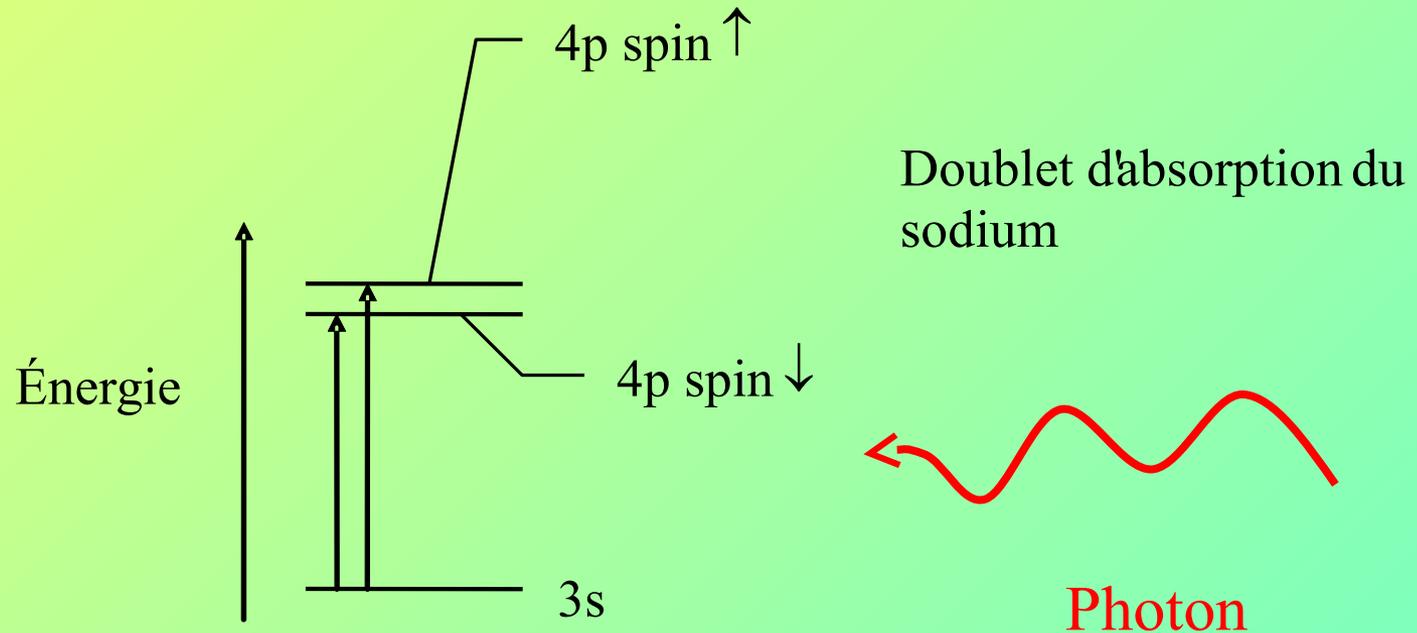
$$\frac{1}{\lambda} \approx Z^{*2} R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$



Spectres de raie

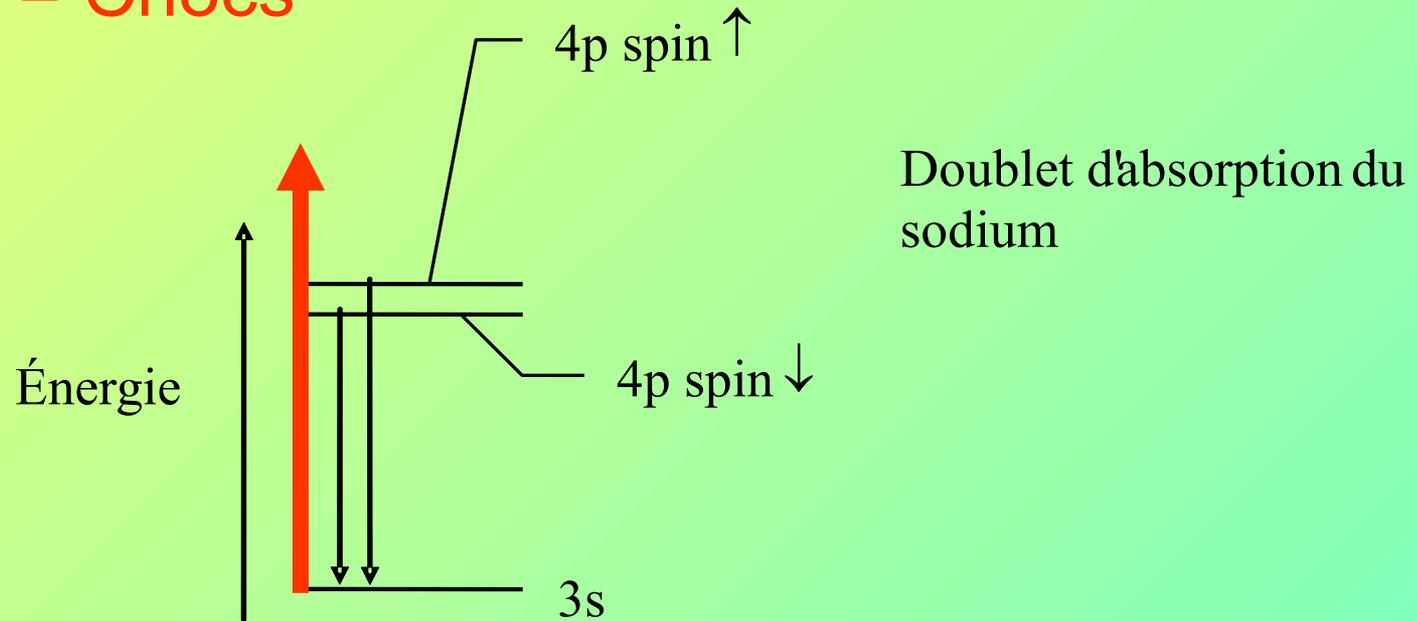


Absorption atomique



Émission atomique

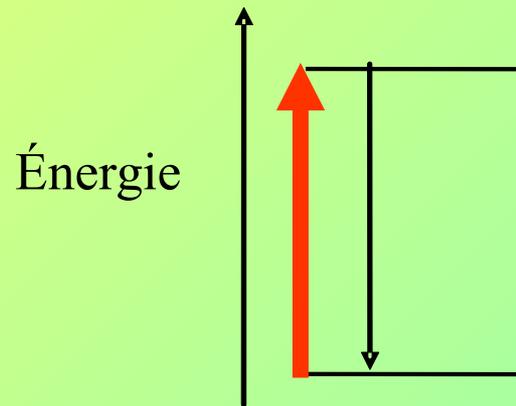
Excitation thermique:
Chaleur = Chocs



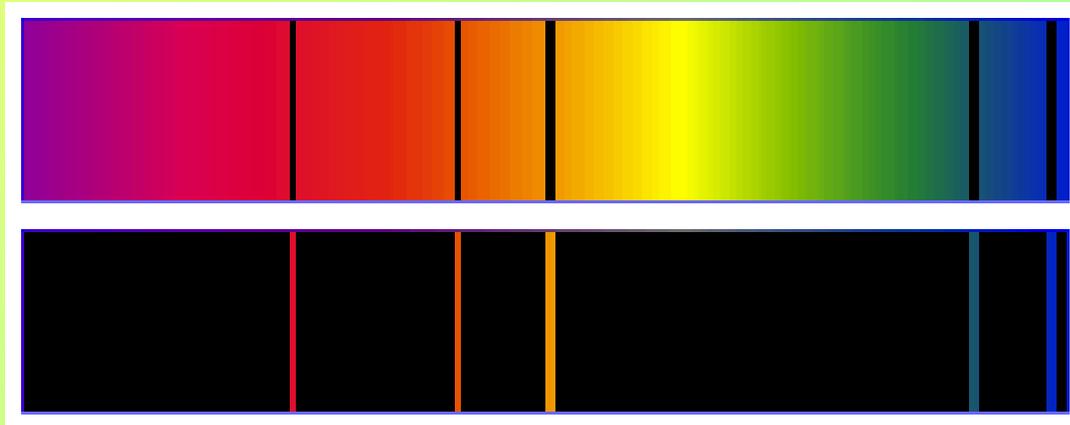
Fluorescence atomique

Excitation par
un photon

Mercure Hg



Coïncidence des raies



Mercure: spectres d'émission et d'absorption

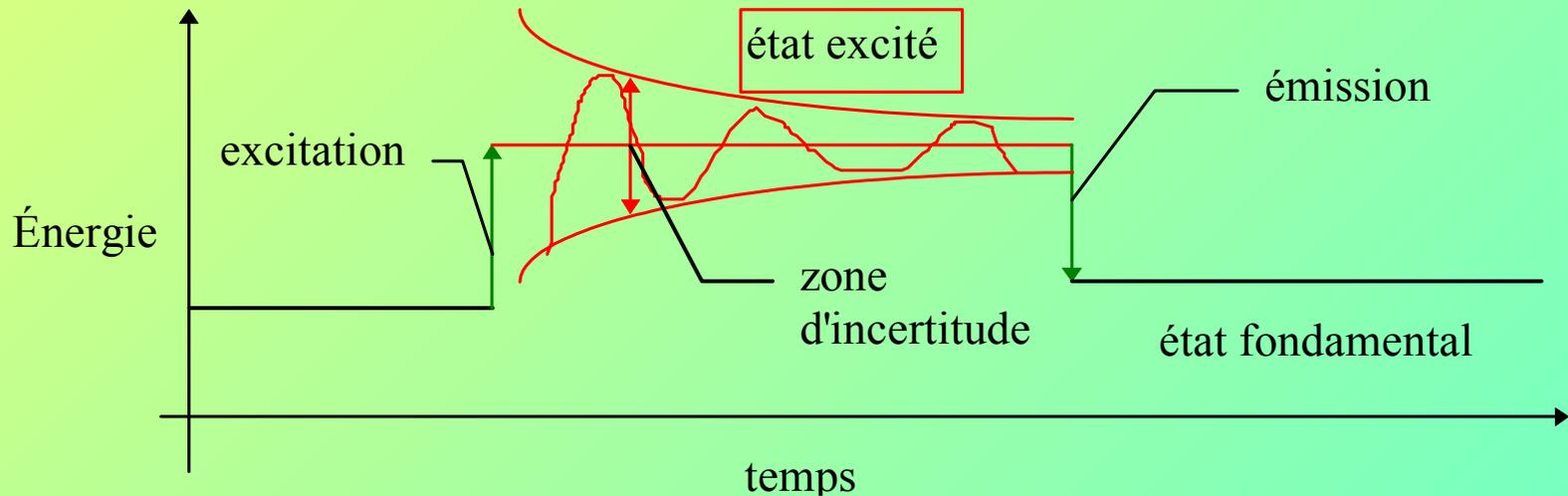
**Pour chaque élément, un ensemble unique
de raies d'émission et d'absorption**

Elargissement des raies

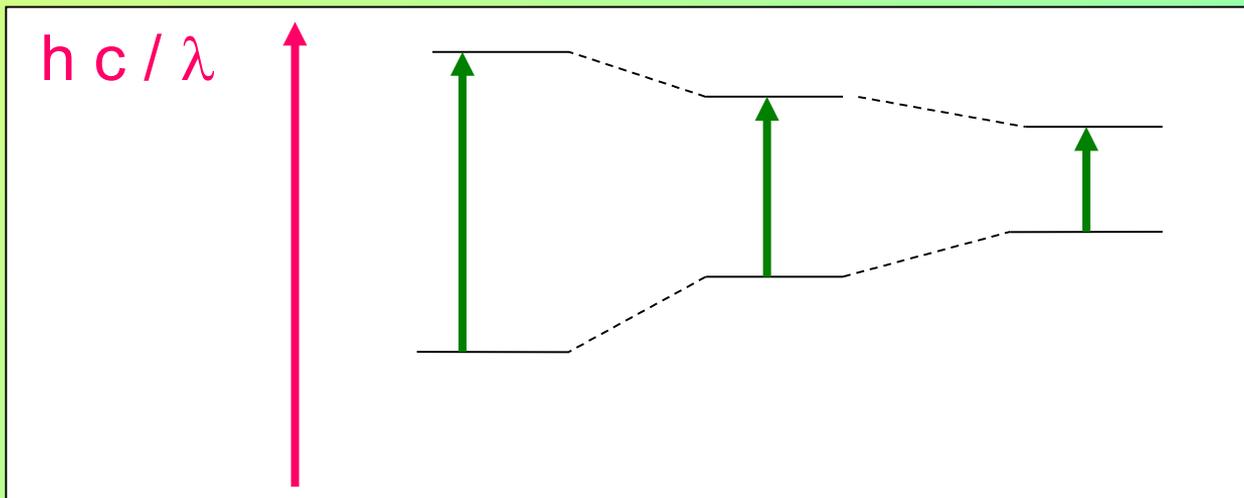
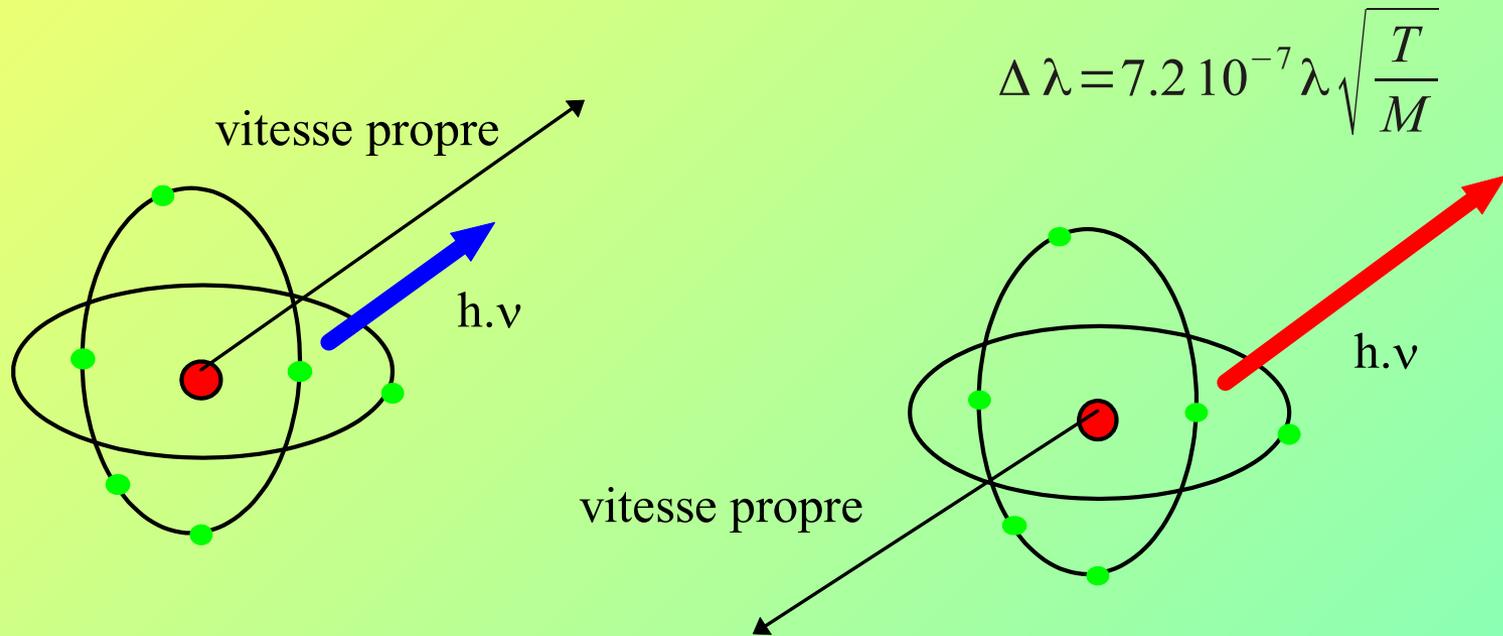
- Principe d'incertitude de Heisenberg

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

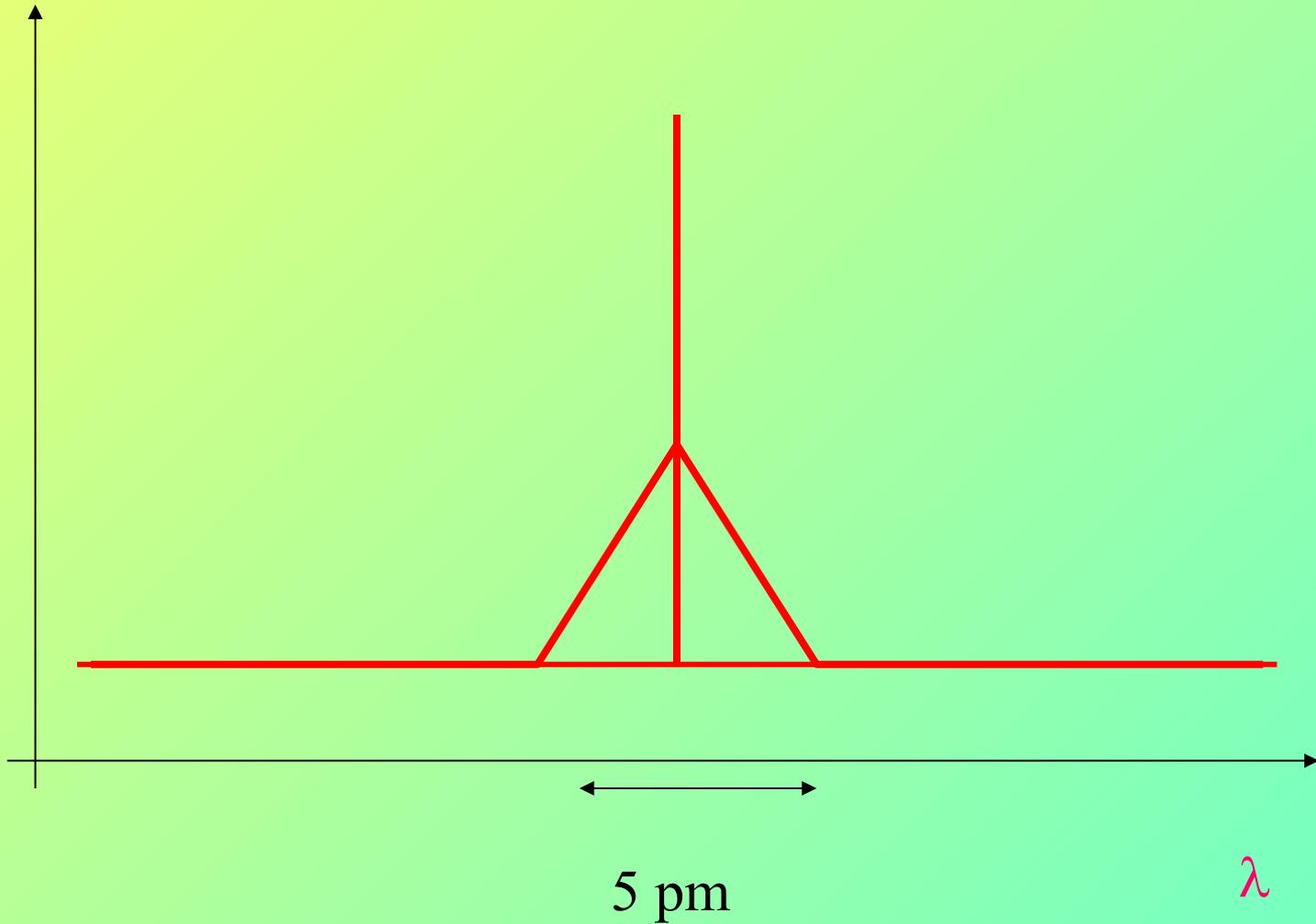
Effet Lorentz et effet Holzmark



Effet Doppler



Évolution du spectre



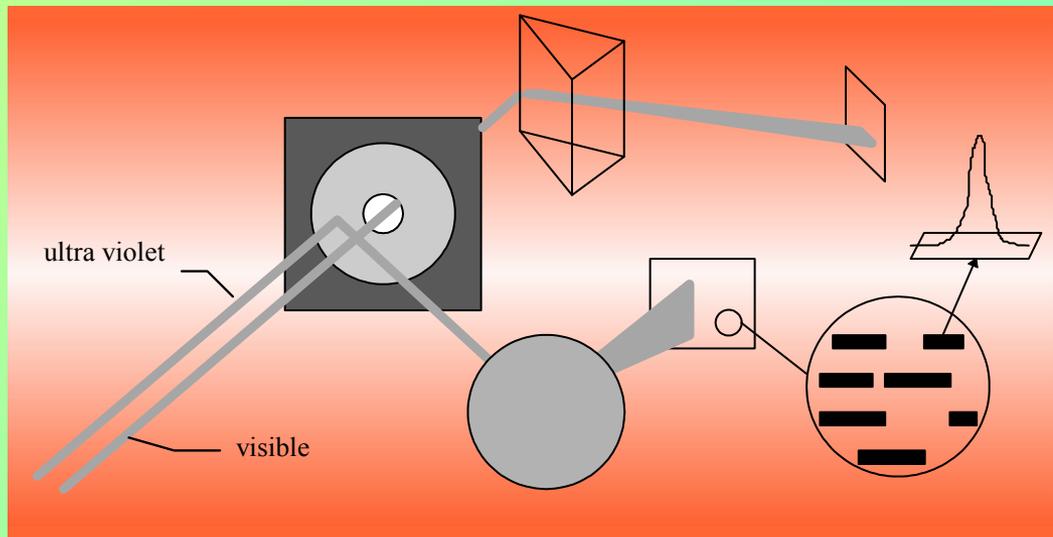
Présentation de l'appareil

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

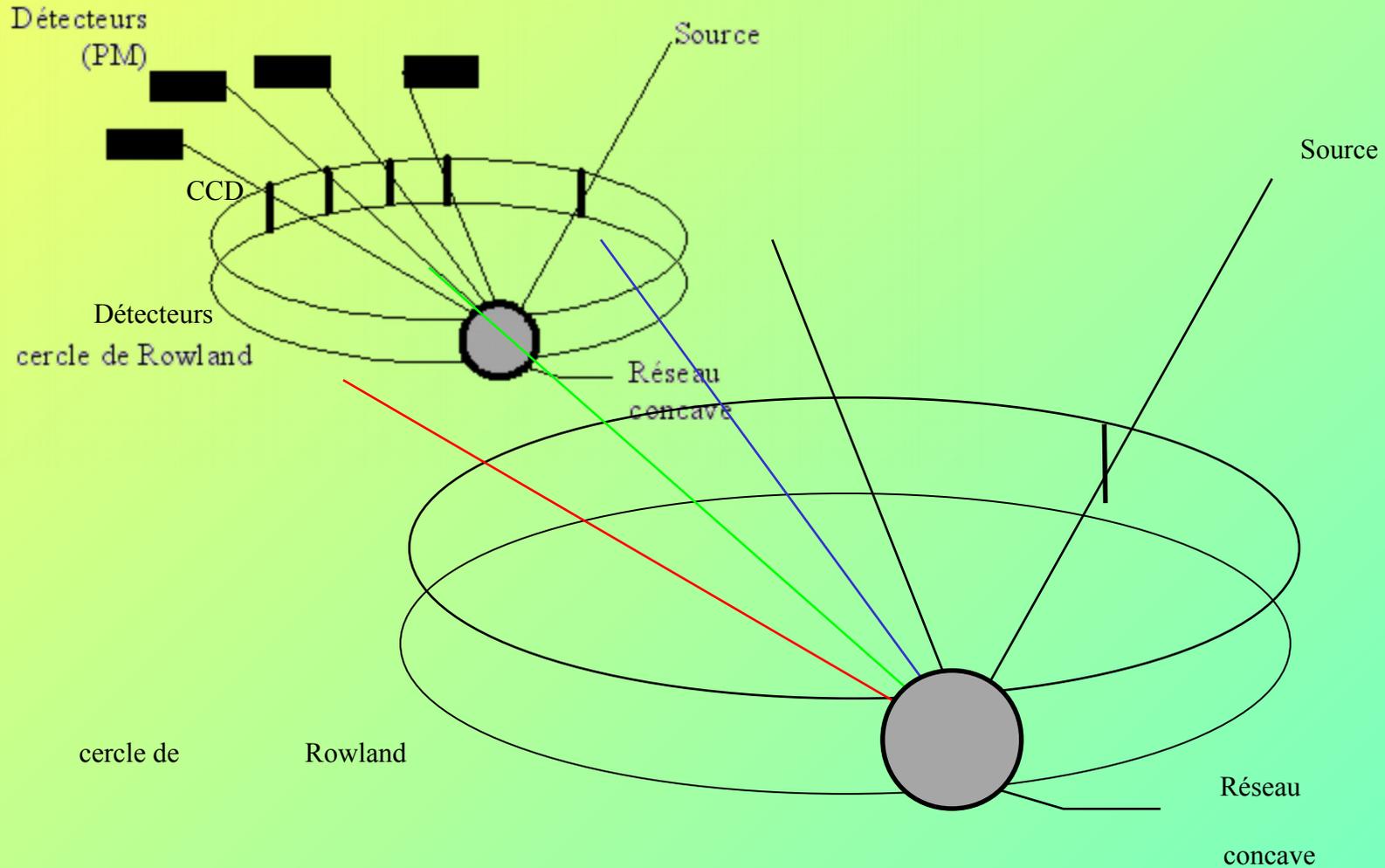
Polychromateur à détecteur solide

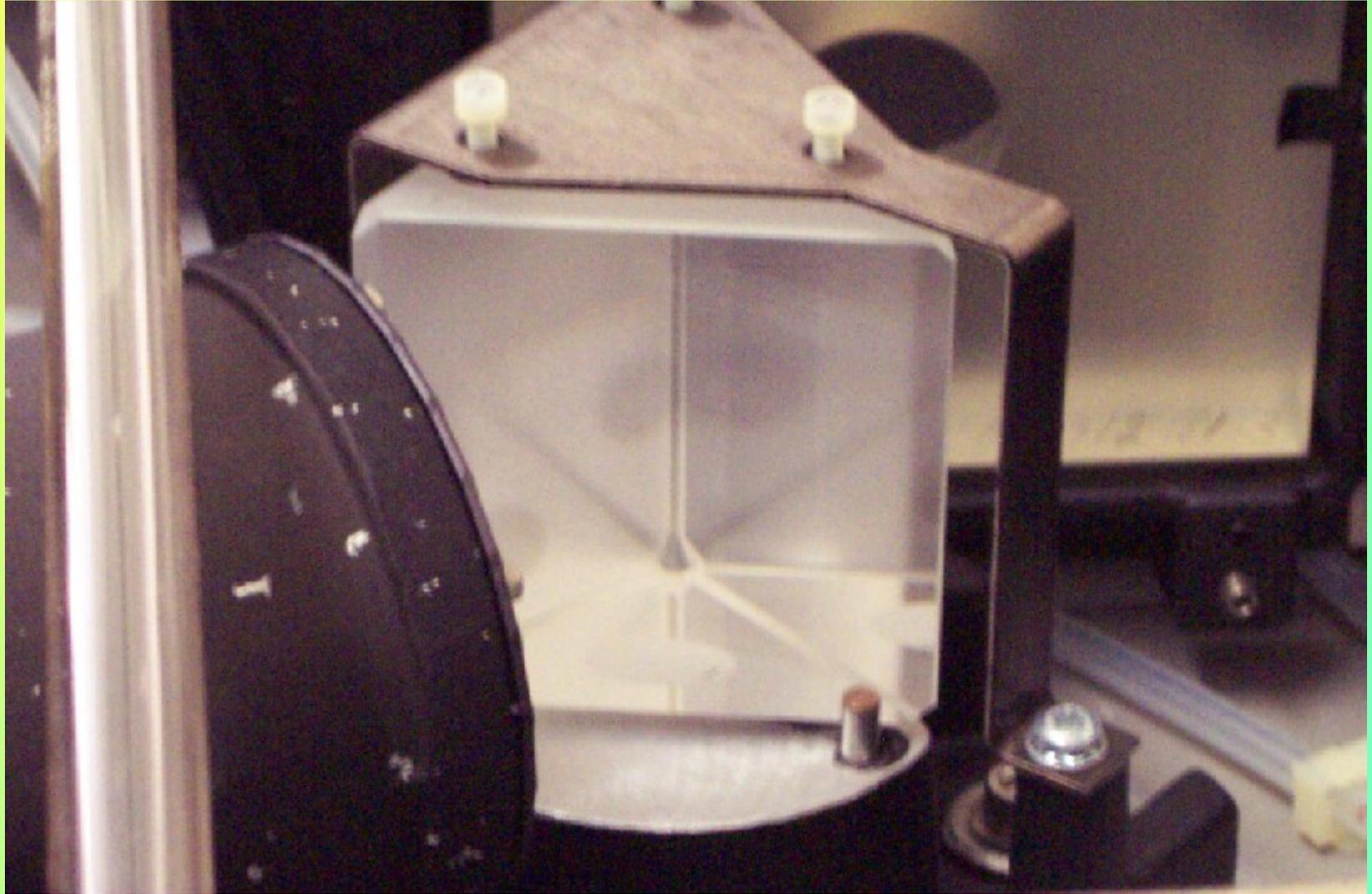
- On utilise une plaque CCD ou CID pour collecter les photons arrivant sur un plan xOy . La longueur d'onde est alors fonction des coordonnées x et y sur la plaque. Il y a deux systèmes dispersifs successifs en x et en y .

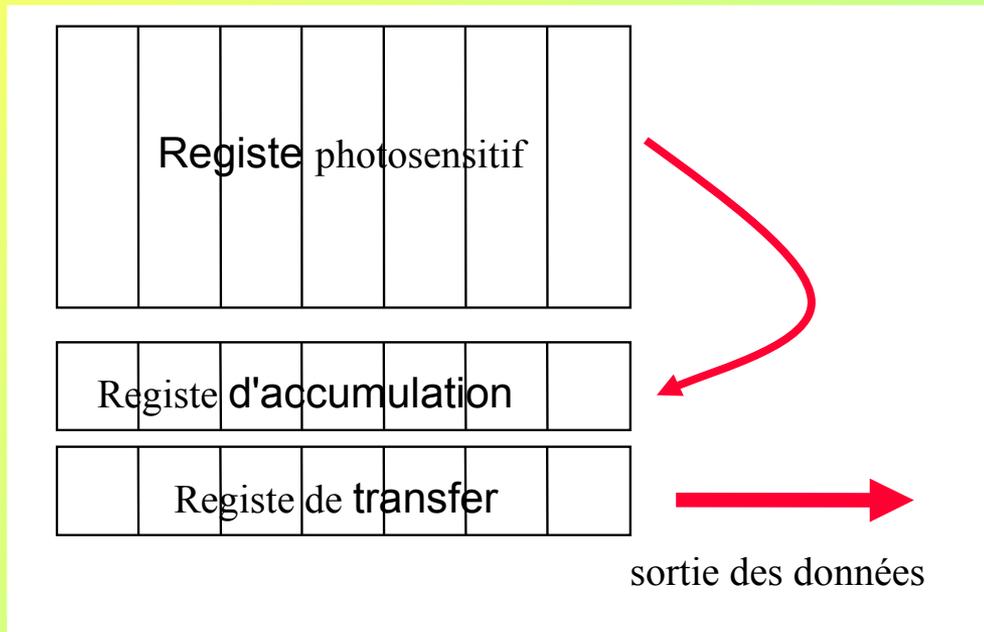
- Ce dispositif permet en outre de sélectionner les ordres de travail des réseaux.



Cercle de Rowland (Jobin, Spectro)







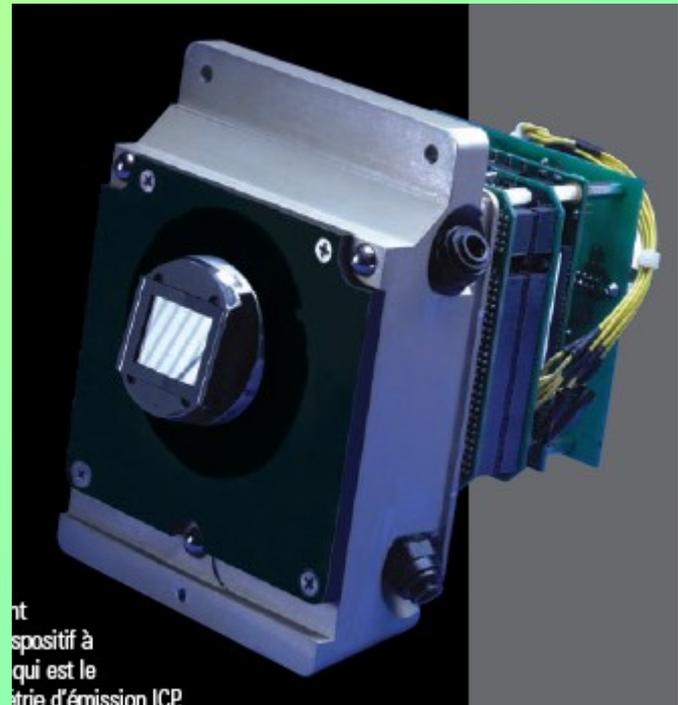
Capteur CCD

- 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

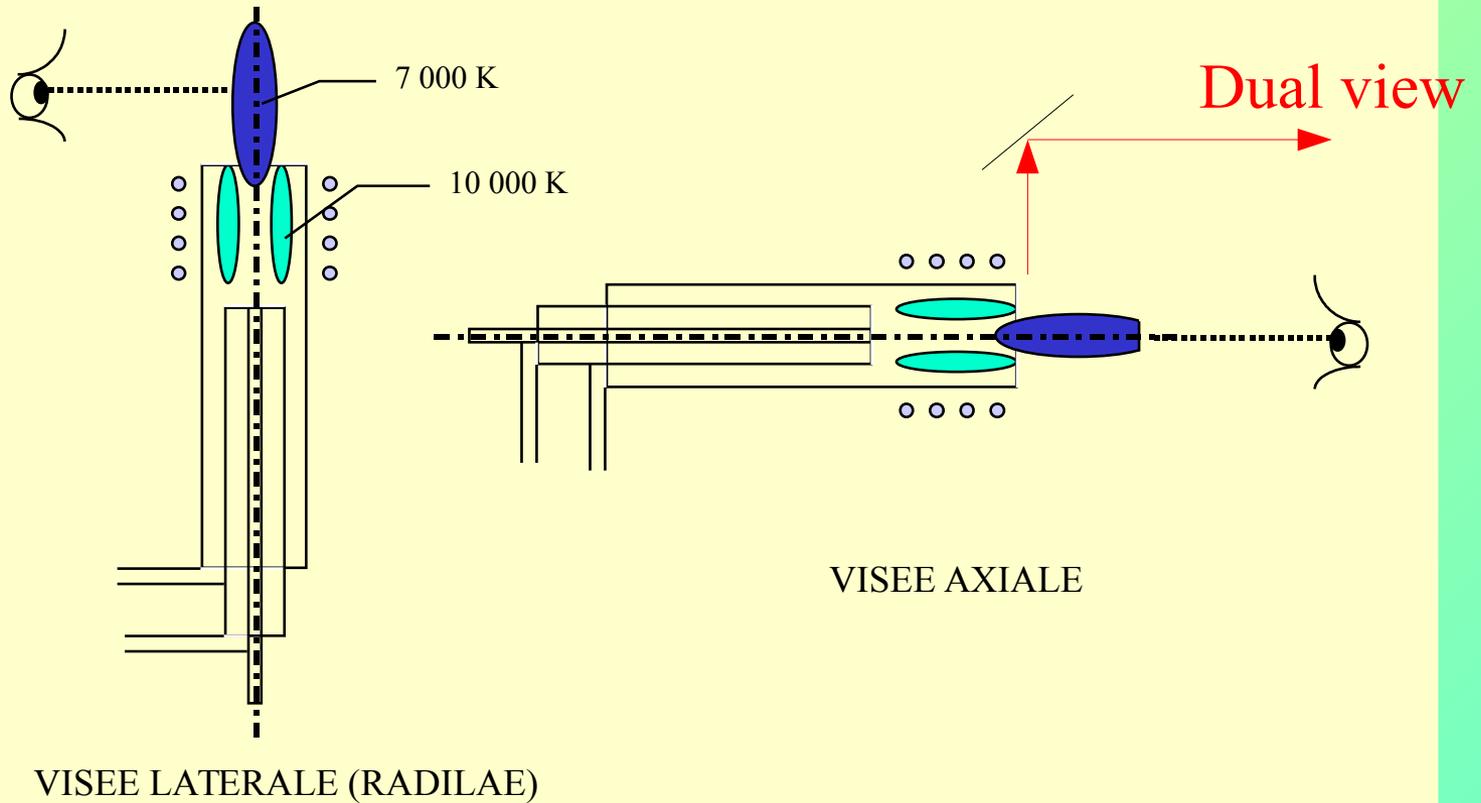
Systeme de chauffage

- 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

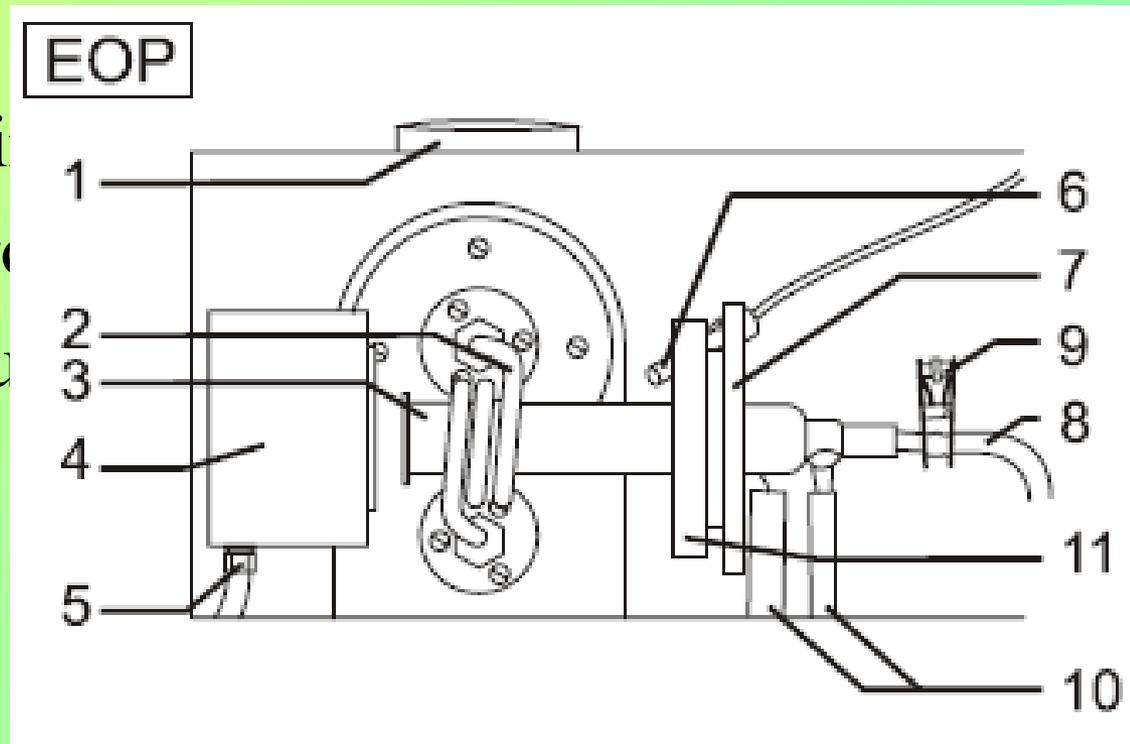
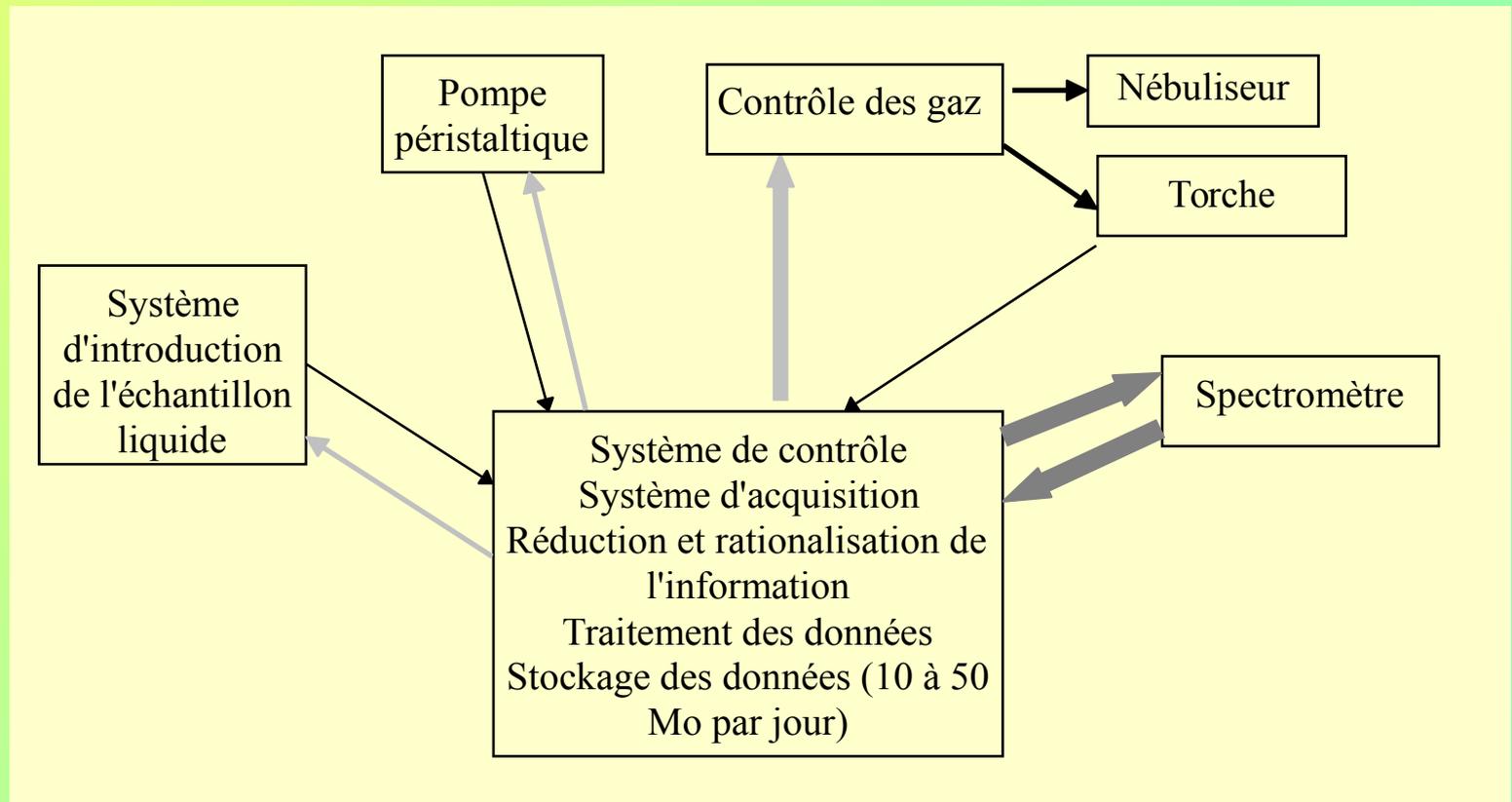


Schéma synoptique d'un système



à suivre