



# ADISCA

Stage de formation juin 2015

Spectrométrie d'absorption  
atomique four

# L'absorption atomique

Bases théoriques

# Absorption atomique

Rémi Losno, Professeur

Université Paris 7 Denis Diderot

IPGP: Institut de Physique du Globe de Paris

# Plan des exposés

- Emission et absorption atomique, théorie et pratique instrumentale.
- Physique et chimie des flammes et des fours. Combustion, Interférences chimiques.
- Physique et chimie des flammes: optimisation de la méthode analytique.
- Méthodes associées: atomes froids (Hg), hydrures (As, Se), fluorescence

# Niveaux d'énergie dans les atomes

- Niveaux d'énergie:

$$E \sim \sum e_i$$

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

- Historique:

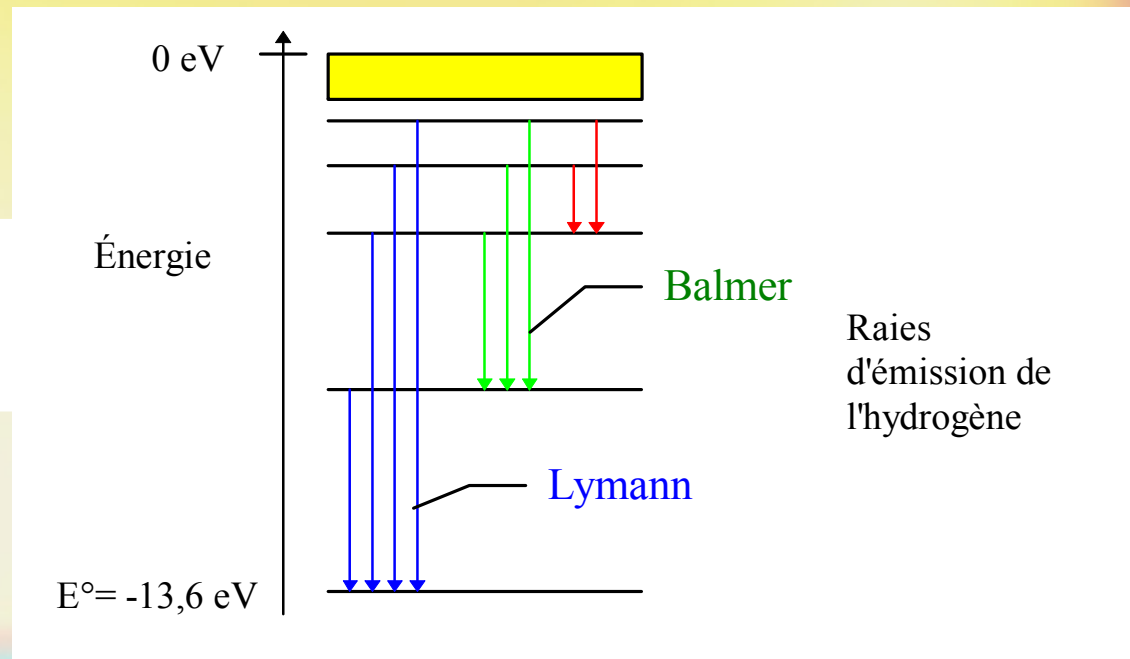
- Premiers travaux de Bunzen et Kischoff (1860): longueurs d'ondes caractéristiques des éléments chimiques sous forme d'atomes.

# Spectre électronique d'émission

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

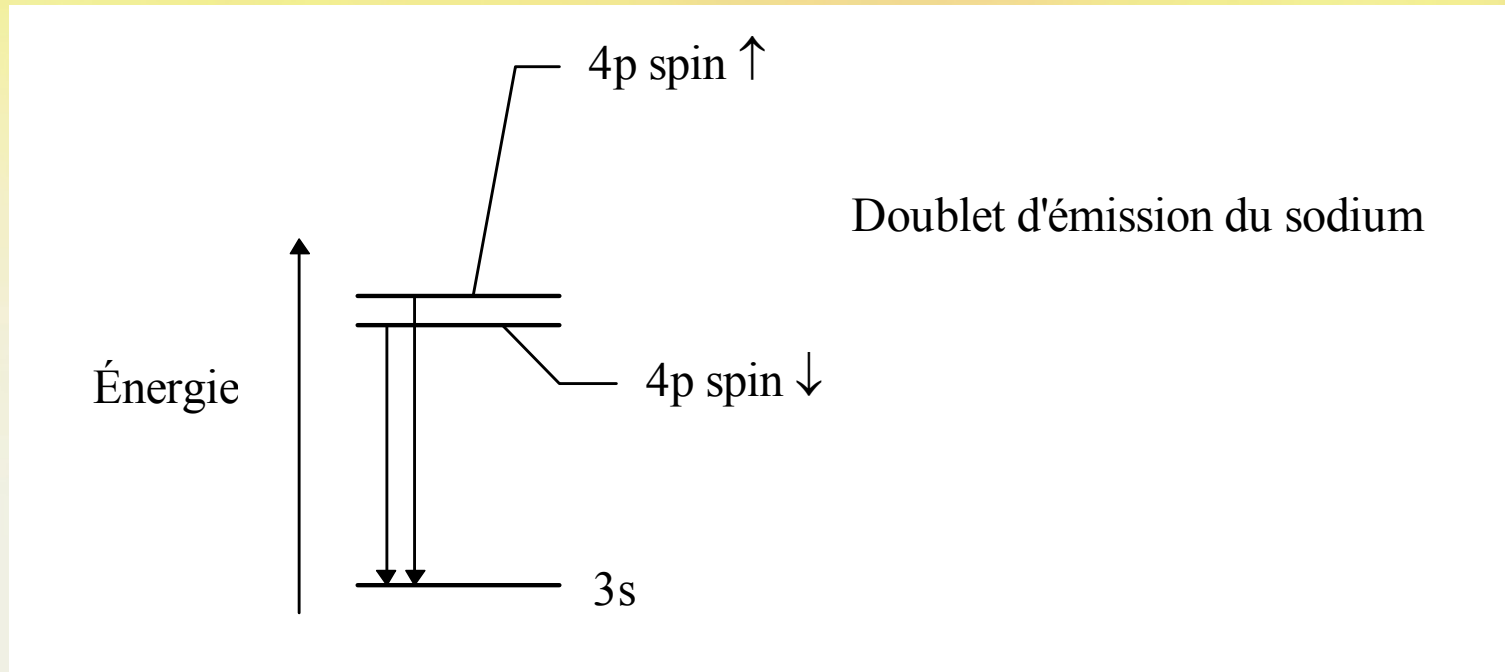
$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

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

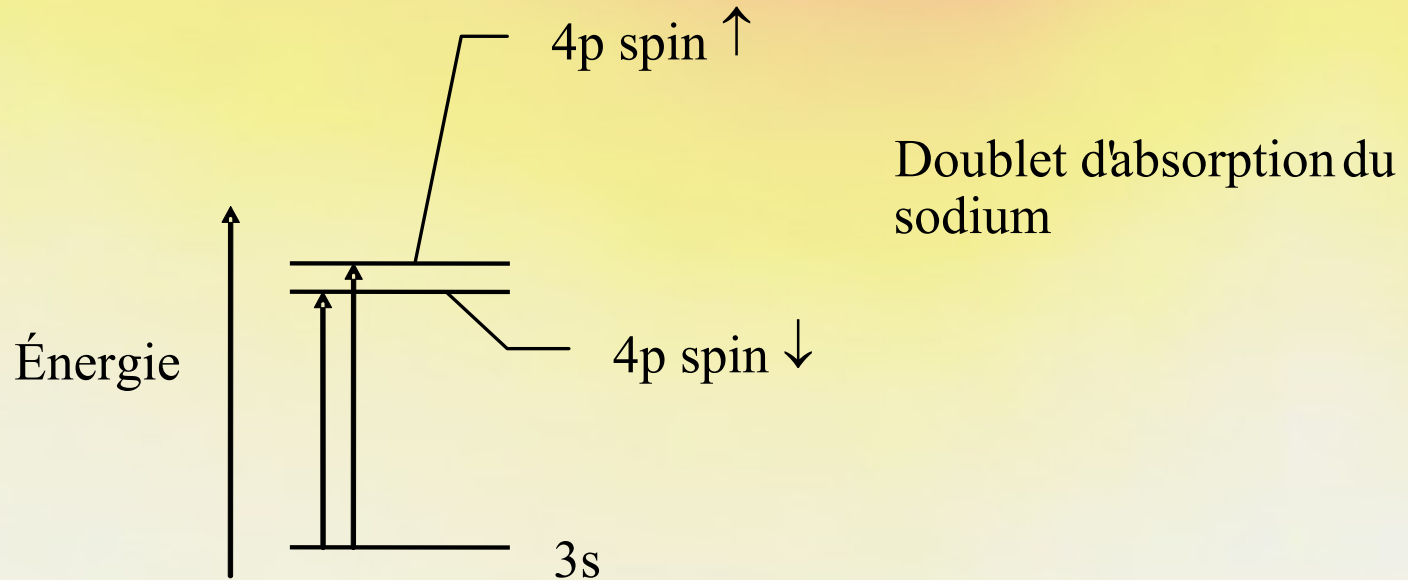


# Atome polyélectronique

Des cas simples: les alcalins avec:  $\frac{1}{\lambda} \approx Z^{*2} R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$

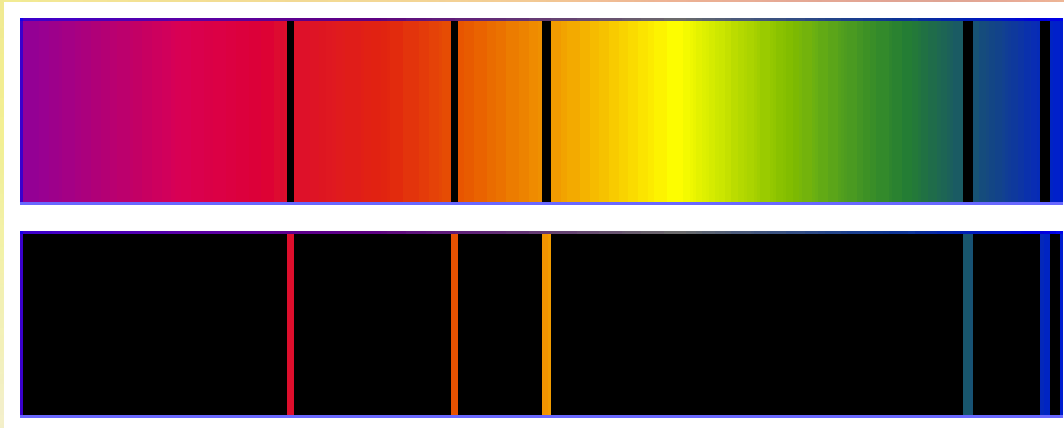


# Absorption atomique





# Coïncidence des raies



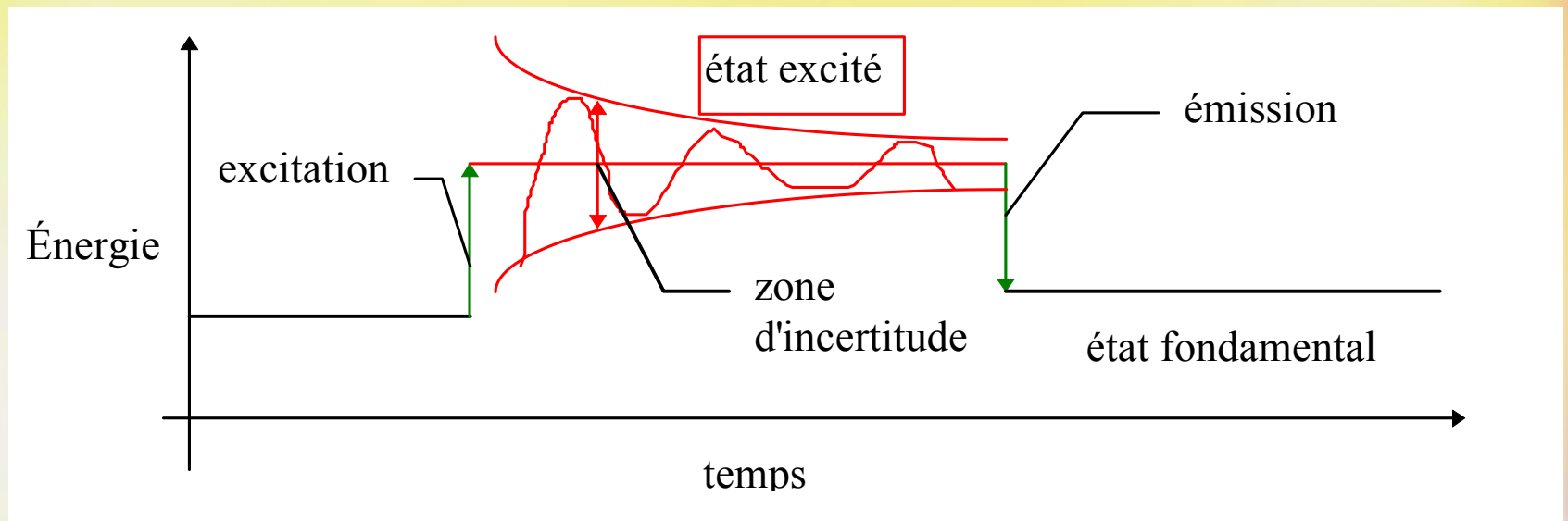
Mercure: spectres d'émission et d'absorption

# Elargissement des raies

- Principe d'incertitude de Heisenberg

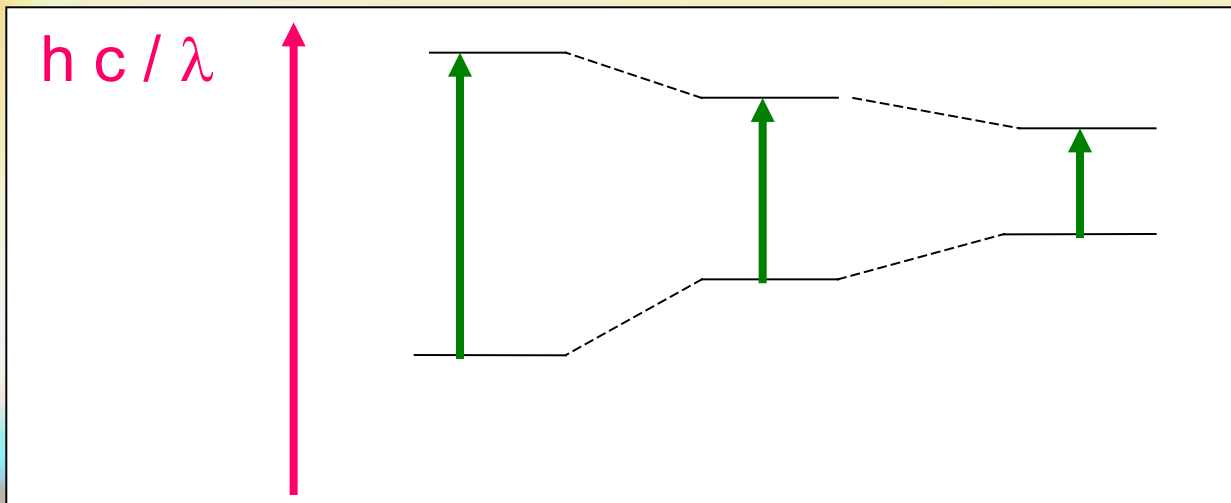
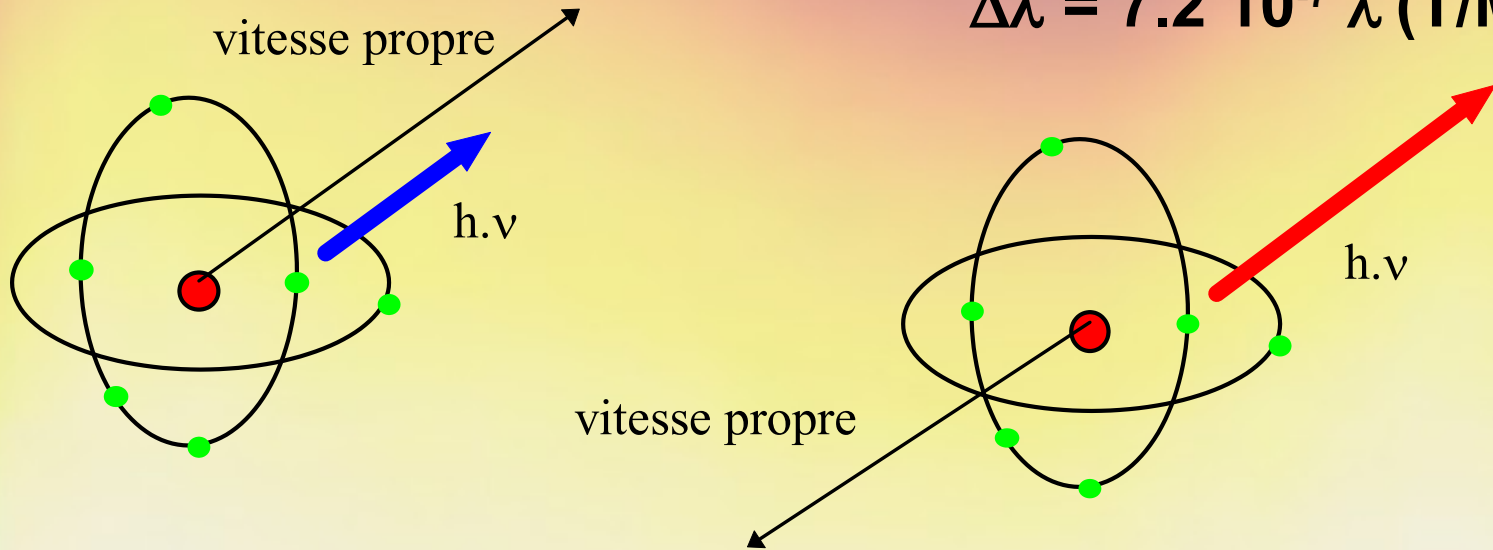
$$\Delta t \Delta E > \frac{\hbar}{2}$$

Effet Lorentz et effet Holzmark



# Effet Doppler

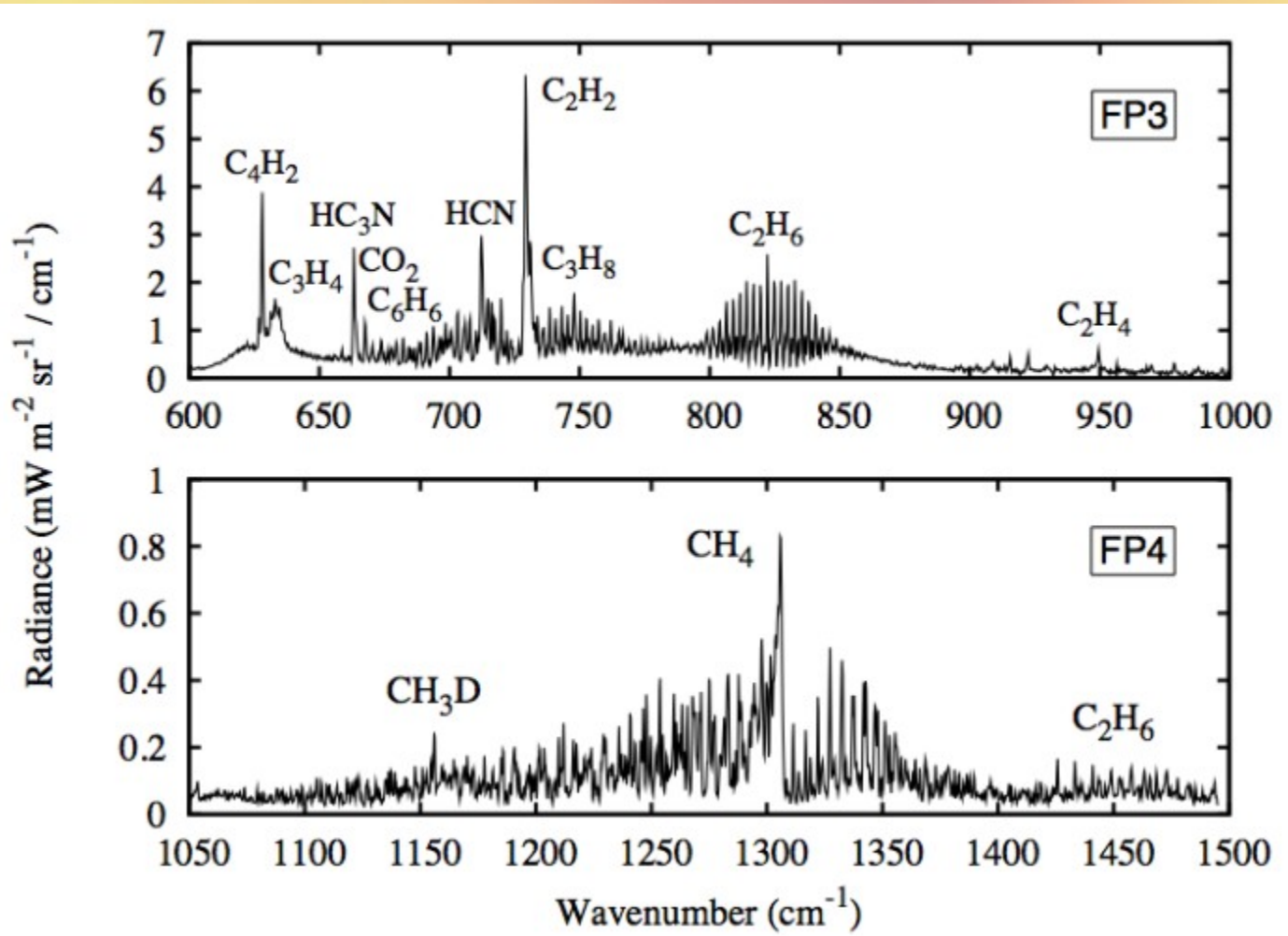
$$\Delta\lambda = 7.2 \cdot 10^{-7} \lambda (T/M)^{1/2}$$



# Absorption moléculaire

- Rotation et vibration des molécules
  - énergie vibrationnelle
  - énergie rotationnelle
- Énergie = Énergie électronique + Énergie roto-vibrationnelle
- De nombreux niveaux très rapprochés
  - Bande d'absorption

# Spectre moléculaire



# Interférences spectrales



# Instrumentation

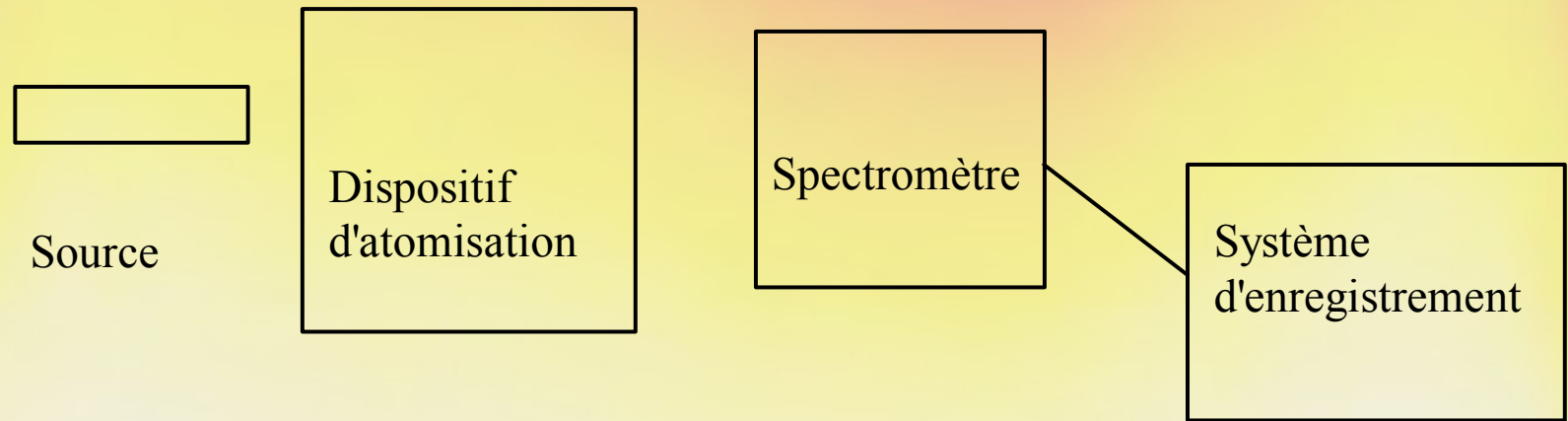
- Transformer l'échantillon en un gaz d'atomes.
- Etablir une mesure d'absorption de ce gaz atomique.
- Stocker et traiter l'information

# Présentation générale

L'absorption atomique est une méthode générale d'analyse élémentaire. On utilise l'absorption résonnante des atomes avec leur propre radiation d'émission. Lorsque l'on chauffe suffisamment un échantillon contenant le métal étudié sous forme dissoute, celui-ci se vaporise et une partie des éléments constitutifs de cet échantillon se retrouve sous forme d'un gaz d'atome. On mesure la concentration d'un atome d'un élément particulier de ce gaz par l'absorption qu'il induit sur un rayonnement d'une longueur d'onde caractéristique.



# Schéma synoptique d'un instrument



**Spectromètre d'absorption atomique**

# Chaîne optique

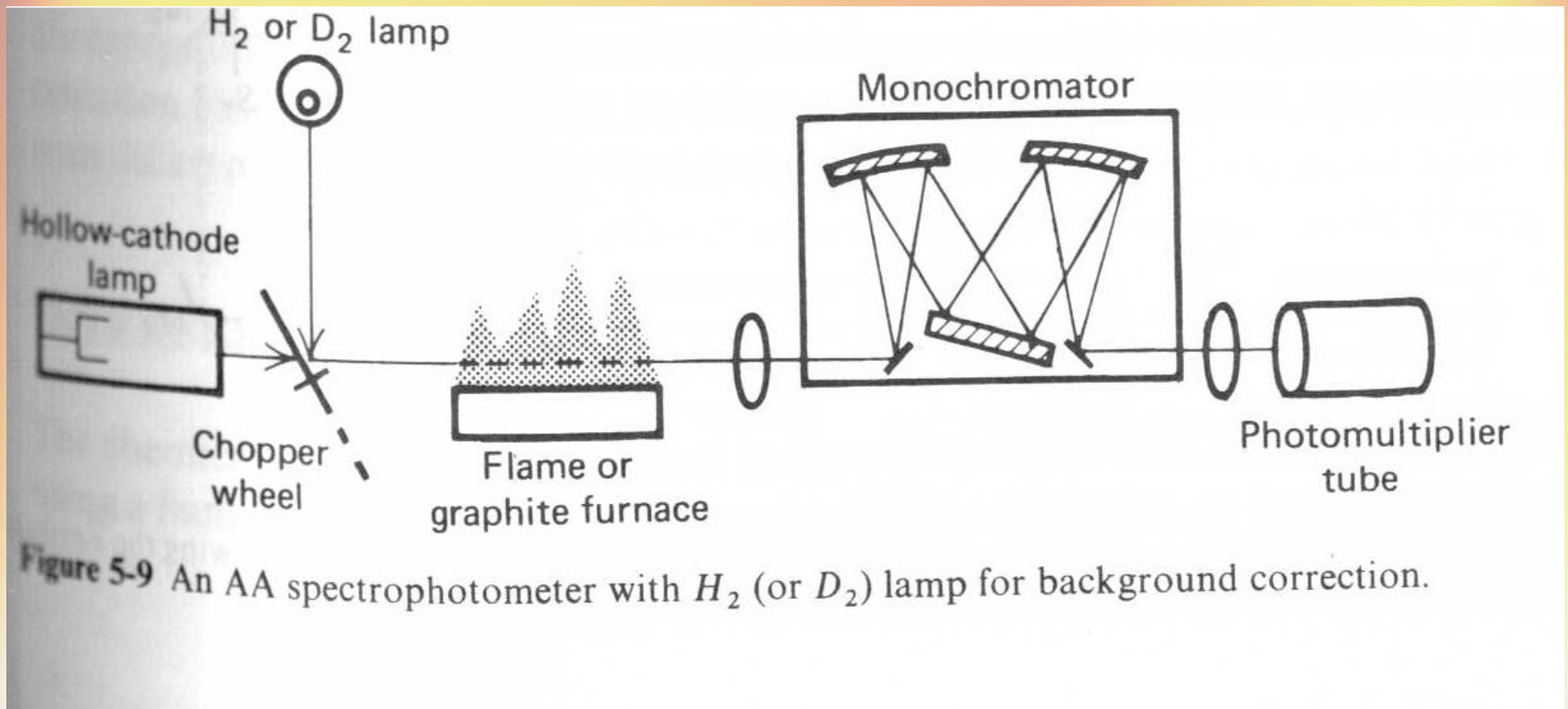


Figure 5-9 An AA spectrophotometer with  $H_2$  (or  $D_2$ ) lamp for background correction.



Alan Walsh and the First Atomic Absorption Spectrometer

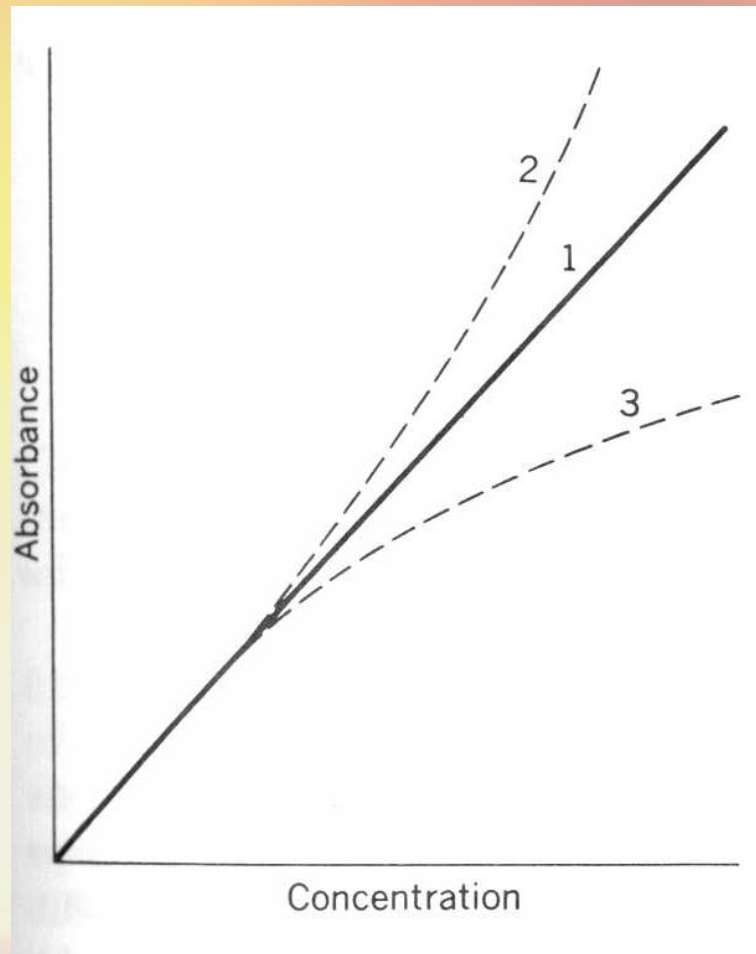
La source est constituée du métal que l'on désire analyser. Lorsque celui-ci est convenablement excité, il émet une série de raies très fines dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément chimique, celles-ci ne sont en général absorbées que par un atome du même élément. Le terme "en général" signifie seulement qu'il y a parfois des coïncidences entre une raie d'un élément A et une raie d'un autre élément B. Si on a choisi d'analyser l'élément A sur cette raie particulière, alors la présence de B sera détectée comme étant du A. On appelle cette coïncidence une interférence, de B sur A si c'est A que l'on mesure, ou de A sur B si c'est l'inverse.

# Loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon_i l c$$

- A est l'absorbance mesurée à travers le dispositif d'atomisation,  $\varepsilon_i$  le coefficient d'extinction atomique pour la raie i, l la longueur du chemin optique absorbant et c la concentration en atome dans le milieu absorbant.
- La sensibilité d'une raie i est proportionnelle au coefficient d'extinction atomique  $\varepsilon_i$ .
- Souvent, on norme les sensibilités de toutes les raies i d'un atome donné par rapport au plus fort  $\varepsilon_{(\max)}$ .

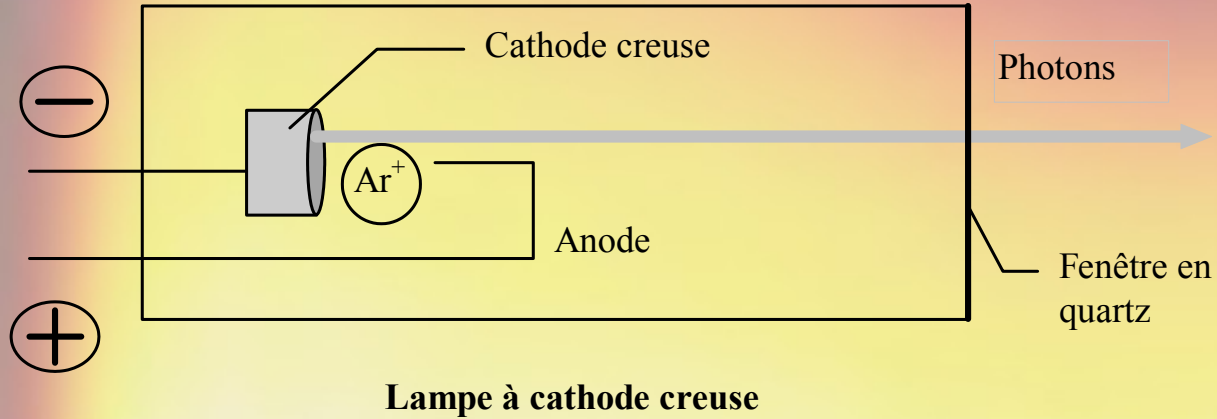
# Ecart à la linéarité



# Tables de raies

- Table de raies où figurent d'une part les différentes longueurs d'onde caractéristiques de l'atome considéré, et d'autre part un facteur d'intensité, égal à 1 pour la raie la plus intense et à  $\varepsilon_{(\max)} / \varepsilon_i$  pour les autres.
- Plus le coefficient est important, plus la raie est faiblement absorbée. C'est aussi la quantité d'élément à atomiser pour obtenir la même absorbance qu'avec 1 unité de quantité de ce même élément sur la raie la plus intense.

# Source de photons

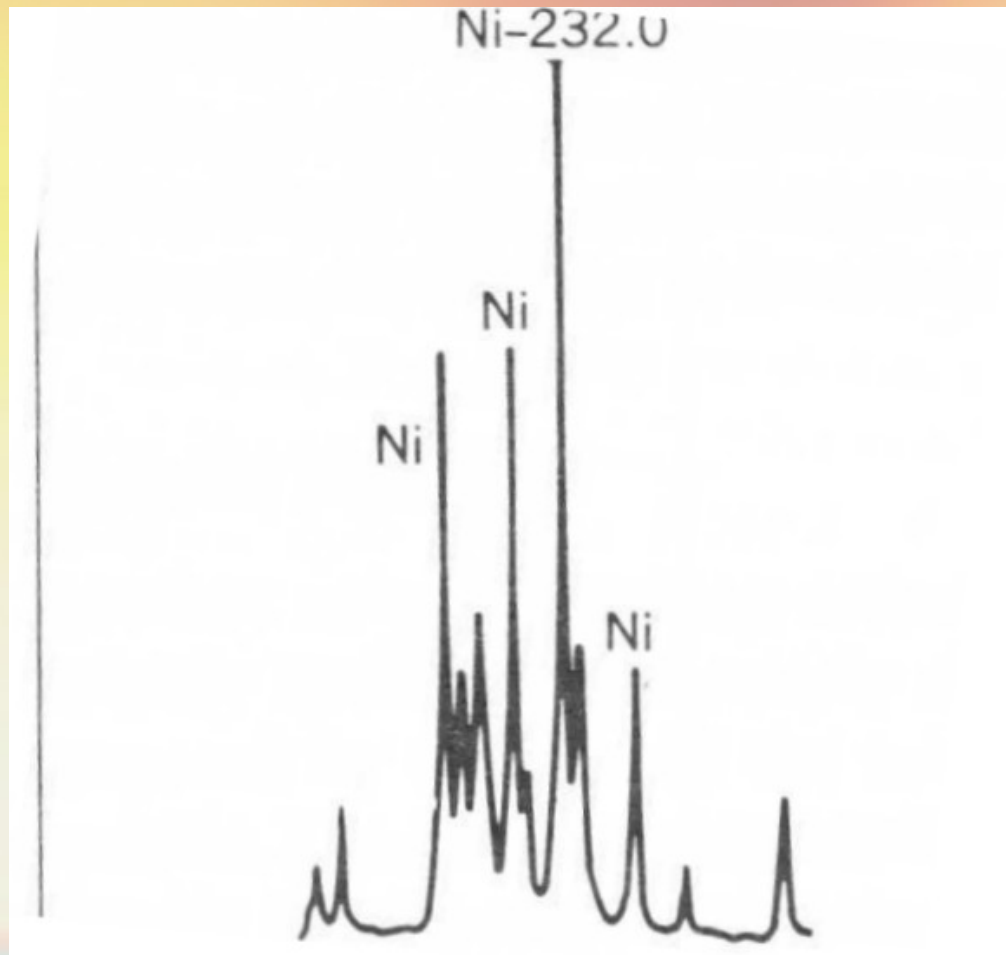


Durée de vie: entre 3000 et 5000 mA.h



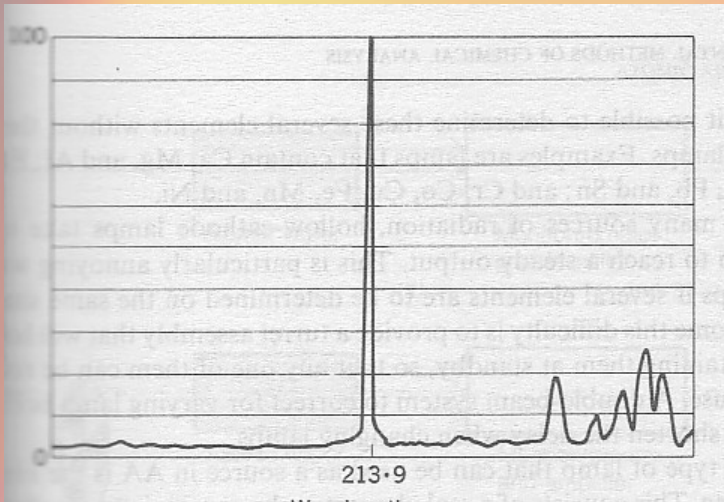


# Spectre d'émission Ni

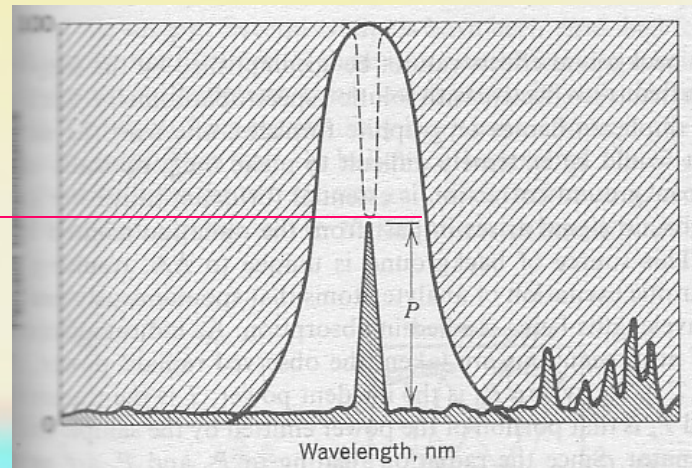
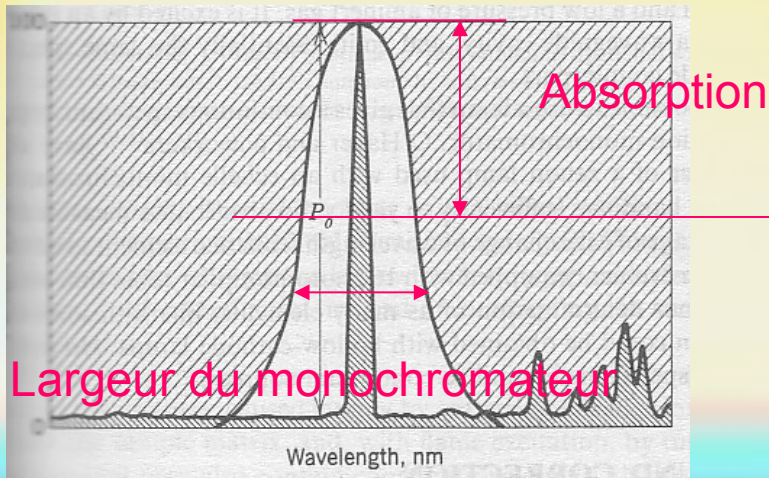


La lampe à cathode creuse est formée d'une coupelle (la cathode) du métal recherché surmontée d'une pointe portée à un potentiel très positif, le tout dans de l'argon à très basse pression. Le champ électrique très intense présent sur la pointe va arracher un électron aux atomes d'argon présents à sa proximité. Les ions  $\text{Ar}^+$  ainsi formés vont se précipiter sur la coupelle (potentiel négatif) et arracher des atomes du métal à la surface de cette coupelle en les portant à l'état gazeux dans une forme excitée. Avant de se condenser à nouveau sur la surface de la coupelle, ces atomes auront émis un ou plusieurs photons en retombant à l'état fondamental. La forme creuse de la cathode confine le métal à l'intérieur et l'empêche de se déposer sur les parois de la lampe. Le flux des photons émergeant porte un bruit de fond principalement dû à la luminescence de l'argon excité sur lequel se surimpose des raies très intenses de l'atome choisi. La luminosité de la lampe est proportionnelle au courant qui la traverse et est limitée par le "claquage", formation d'un arc électrique entre la cathode et la pointe et par l'évaporation excessive du métal dû à l'échauffement de la cathode.

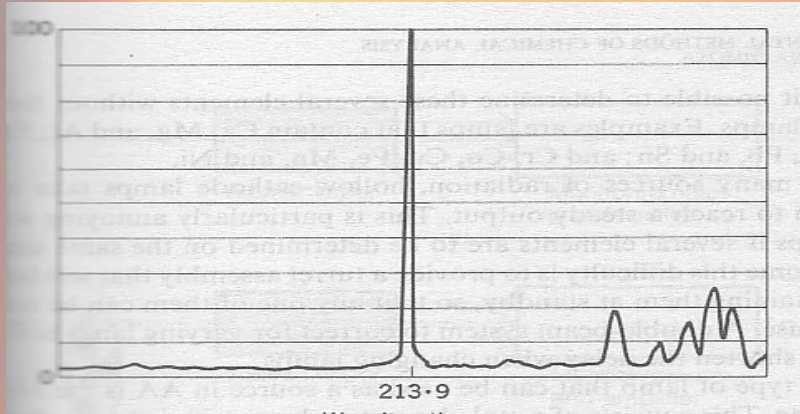
# Principe de l'absorption



Lampe de zinc

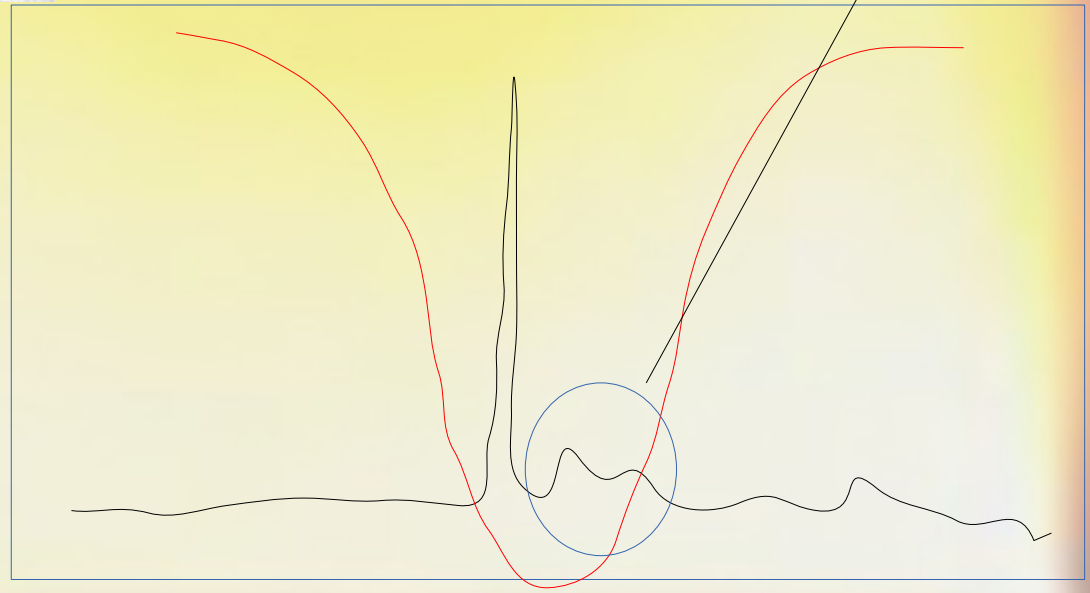


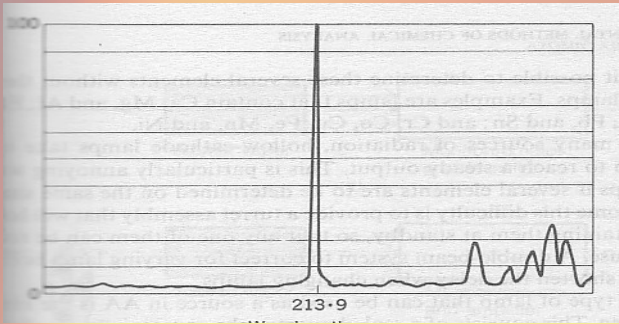
# Principe



Lampe de zinc

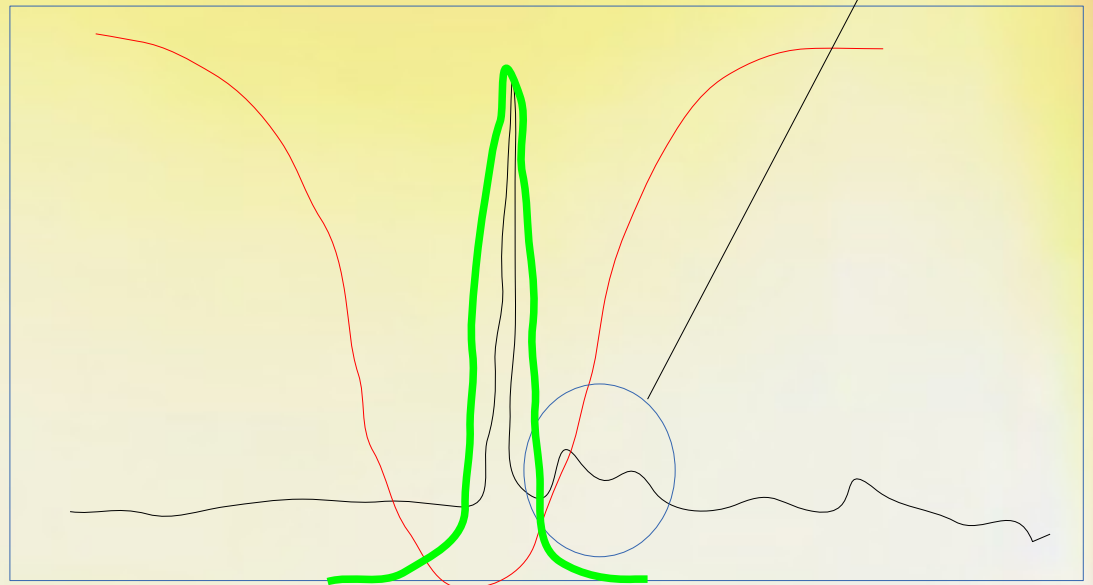
Absorption non spécifique





Lampe de zinc

Cette zone  
n'est pas  
vue

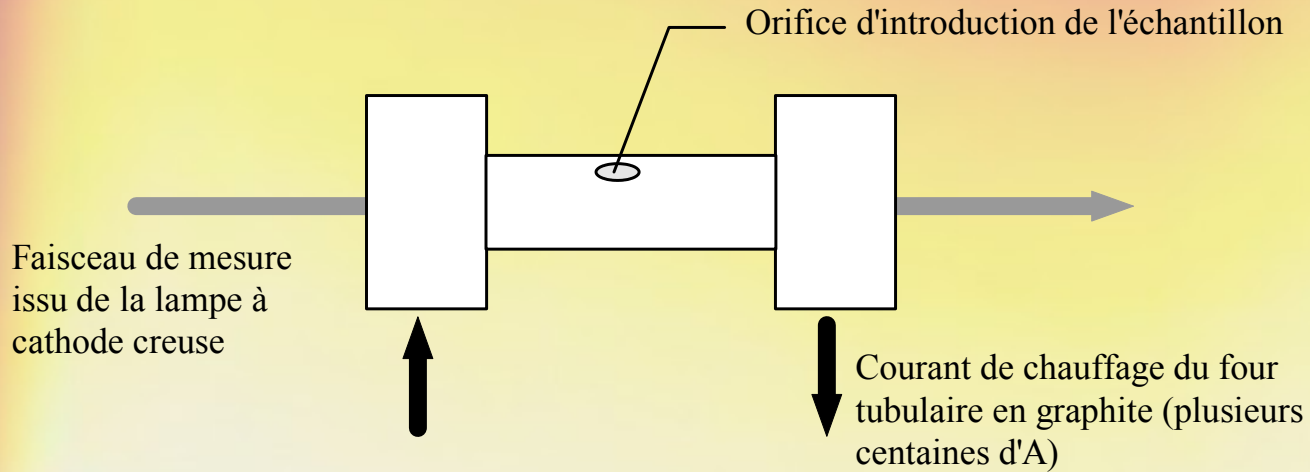


# Source continue

- Lampe au Xénon haute pression
- Analyse du spectre d'absorption avec capteur CCD
- Correction de ligne de base sur spectre
  - (ContrAA)



# Le dispositif d'atomisation



# Atomisation par flamme



Mélange  
stoechiométrique Air-  
Acétylène

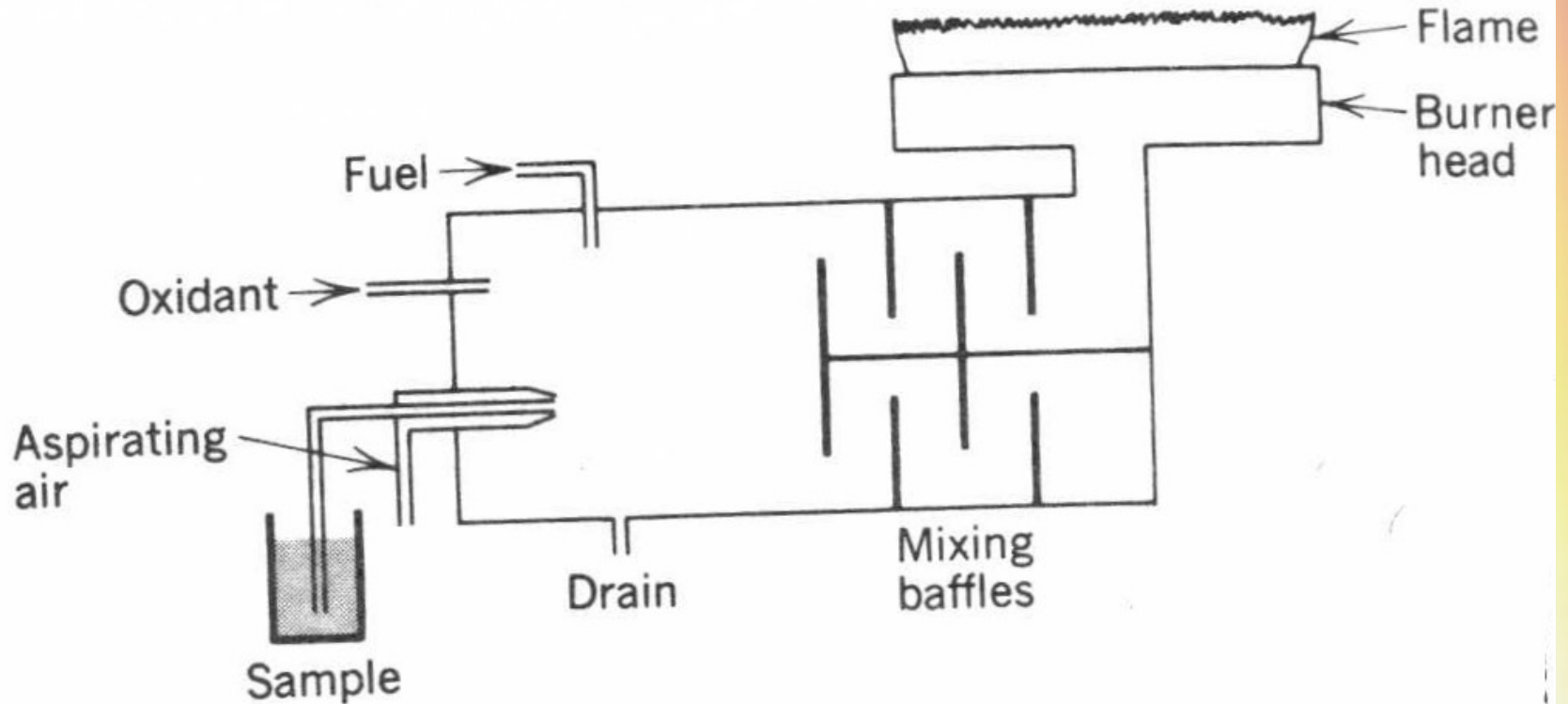
Détecteur



# Introduction de l'échantillon

- Micropipette, microseringue de passeur pour le four
- Nébuliseur pour la flamme.
  - par effet venturi
  - avec pompe péristaltique

# Nébuliseur de flamme

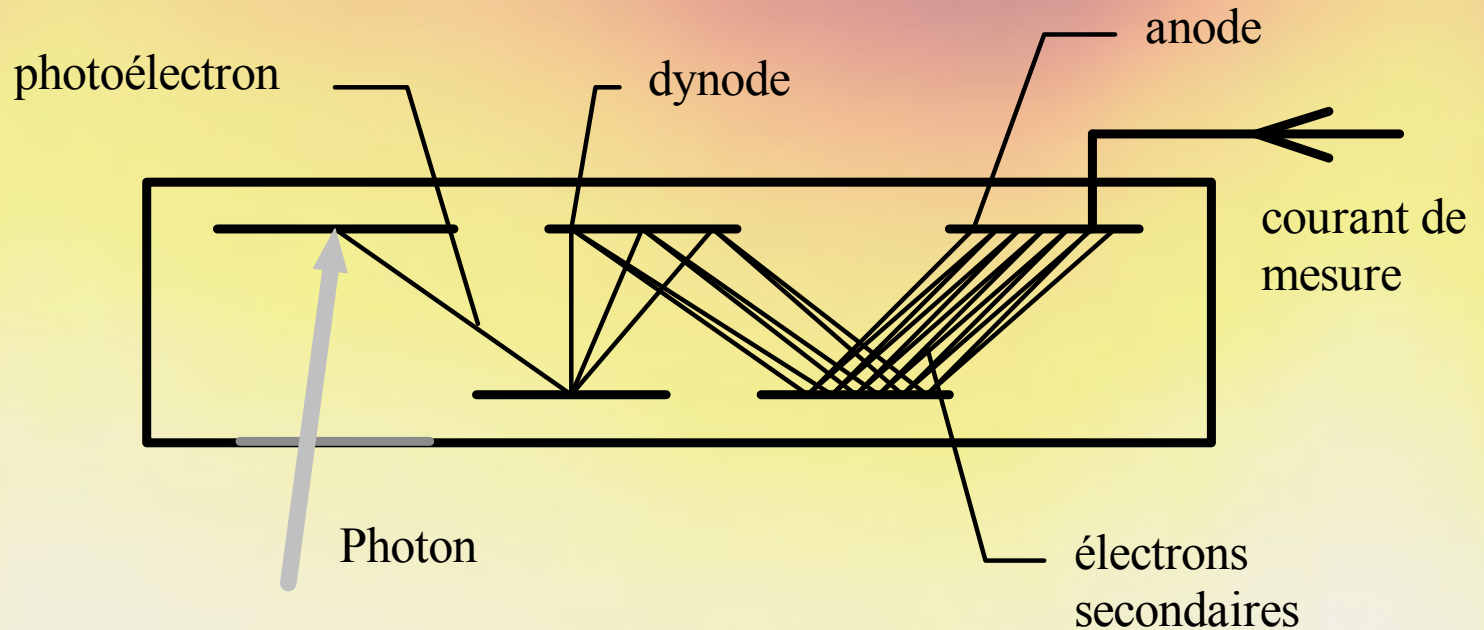


**Figure 5-1** Laminar flow, premix burner for AA.

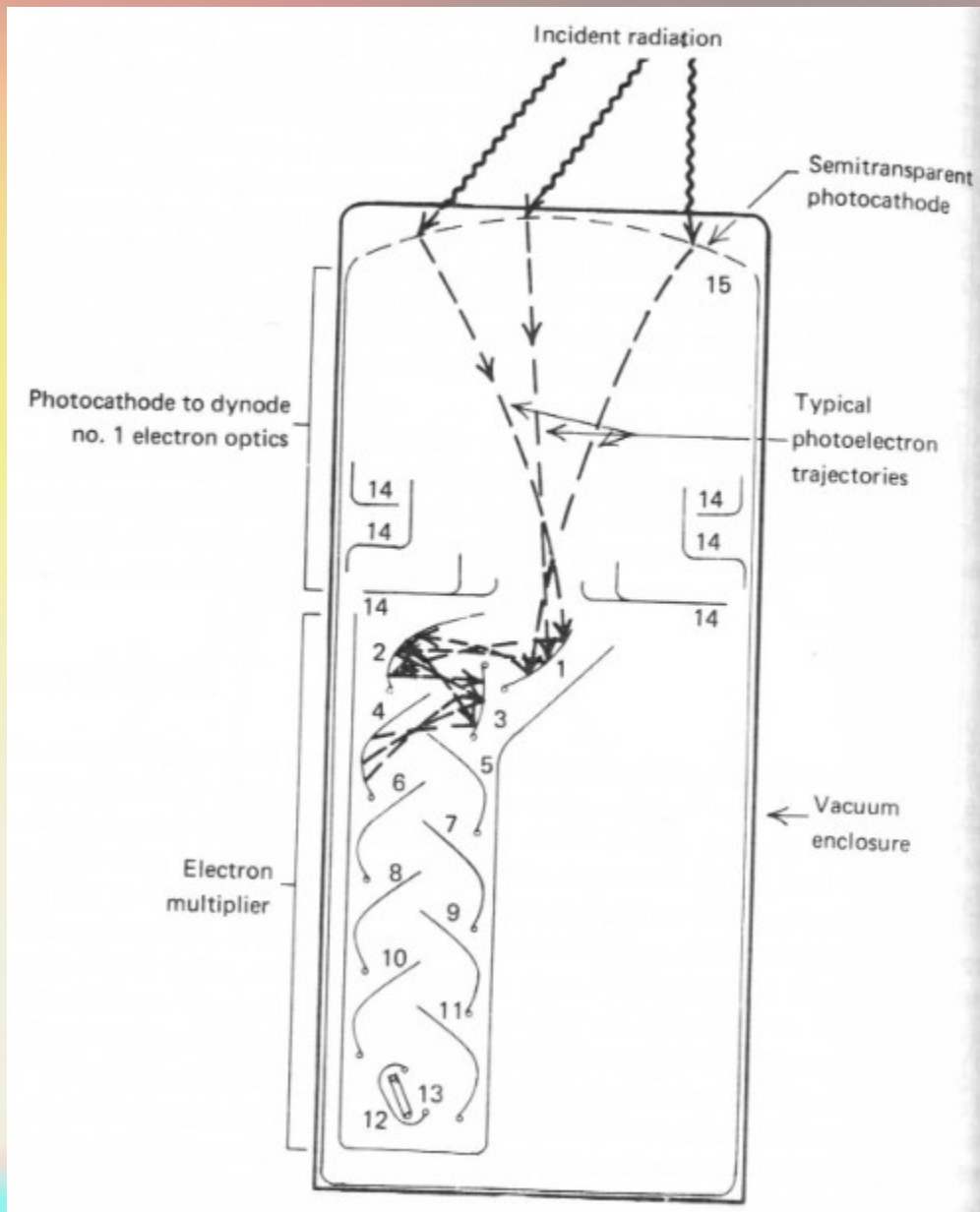
On utilise un dispositif qui permet d'une part un échauffement très rapide de l'échantillon à très haute température et d'autre part la réduction des cations métallique dont on désire utiliser les atomes pour absorber le rayonnement de la lampe. On peut utiliser soit une flamme air/acétylène ou  $N_2O$ /acétylène (absorption atomique en flamme ou FAAS), soit un tout petit four en graphite (absorption atomique sans flamme ou GFAAS, le four a des dimensions de l'ordre du cm). Ces deux dispositifs permettent de porter l'échantillon rapidement à des températures de l'ordre de 1500 à 3000°C. L'échantillon, le plus souvent introduit sous la forme d'une solution aqueuse doit subir un traitement thermique avant son atomisation pour le porter dans un état chimique reproductible. Dans le cas de la flamme, l'échantillon est pulvérisé en fines gouttelettes dans le flux des gaz à brûler, s'y dessèche en laissant un aérosol solide de sels très fin et s'échauffe brutalement au contact des gaz de combustion. Ceux-ci apportent la chaleur nécessaire à l'atomisation de l'élément sous forme gazeuse et les réducteurs pour transformer les cations en atomes.

Dans le cas du four, l'échantillon est introduit au milieu du four en graphite sous la forme d'une goutte calibrée. Il subit alors un échauffement contrôlé destiné tout d'abord à évaporer le solvant (la plupart du temps l'eau), puis à calciner les sels formés (transformation en composés le plus simple possible), à les réduire au contact du carbone, et enfin à atomiser ce qui reste de l'échantillon. Le four est donc programmable en température, de l'ambiante à plus de 3000°C. Pour éviter que le four en carbone ne se consume dans l'air ambiant lorsqu'on le chauffe, il est en permanence balayé par un flux d'argon qui l'isole de l'oxygène de l'air, sauf pendant la phase d'atomisation où on essaye de confiner au maximum dans l'axe du faisceau les gaz formés porteurs des atomes de l'élément à analyser. La figure suivante représente le dispositif avec un chauffage par effet joule, la longueur du tube en graphite étant de 3 à 4 cm.

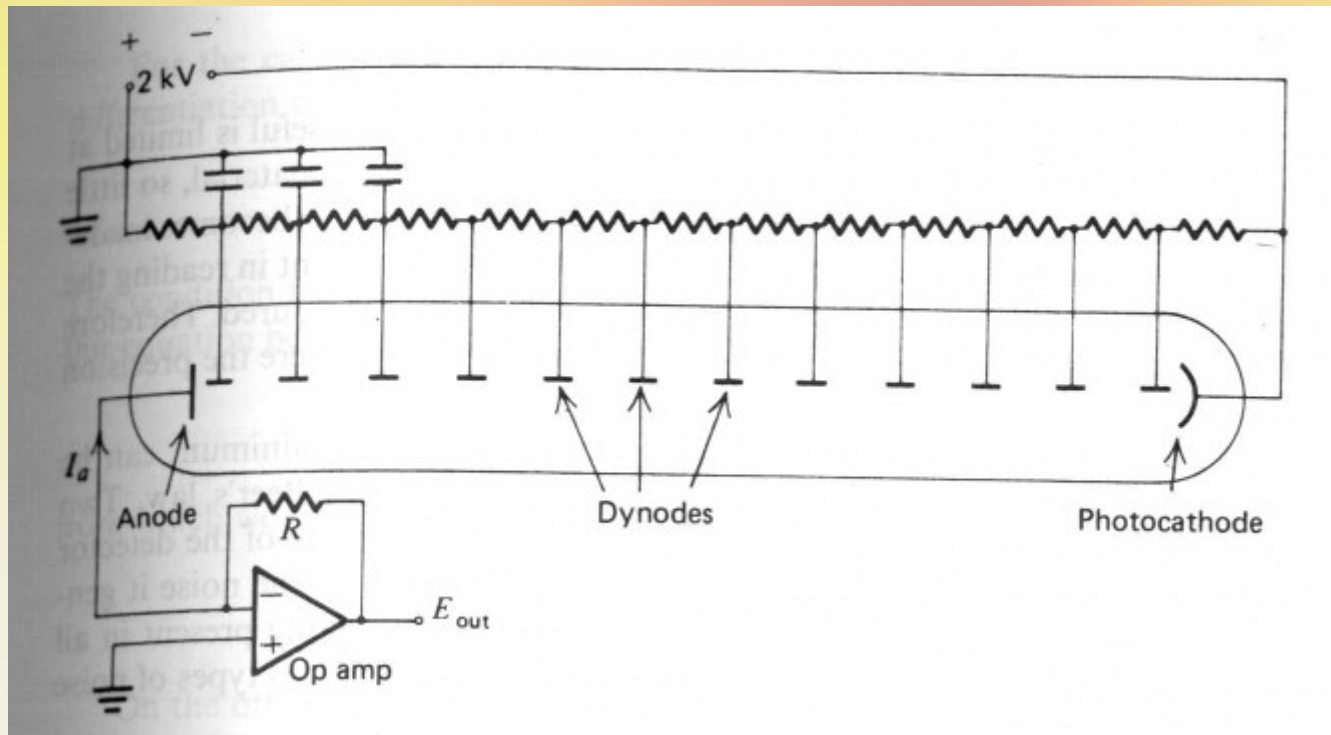
# Le détecteur



Tube photomultiplicateur

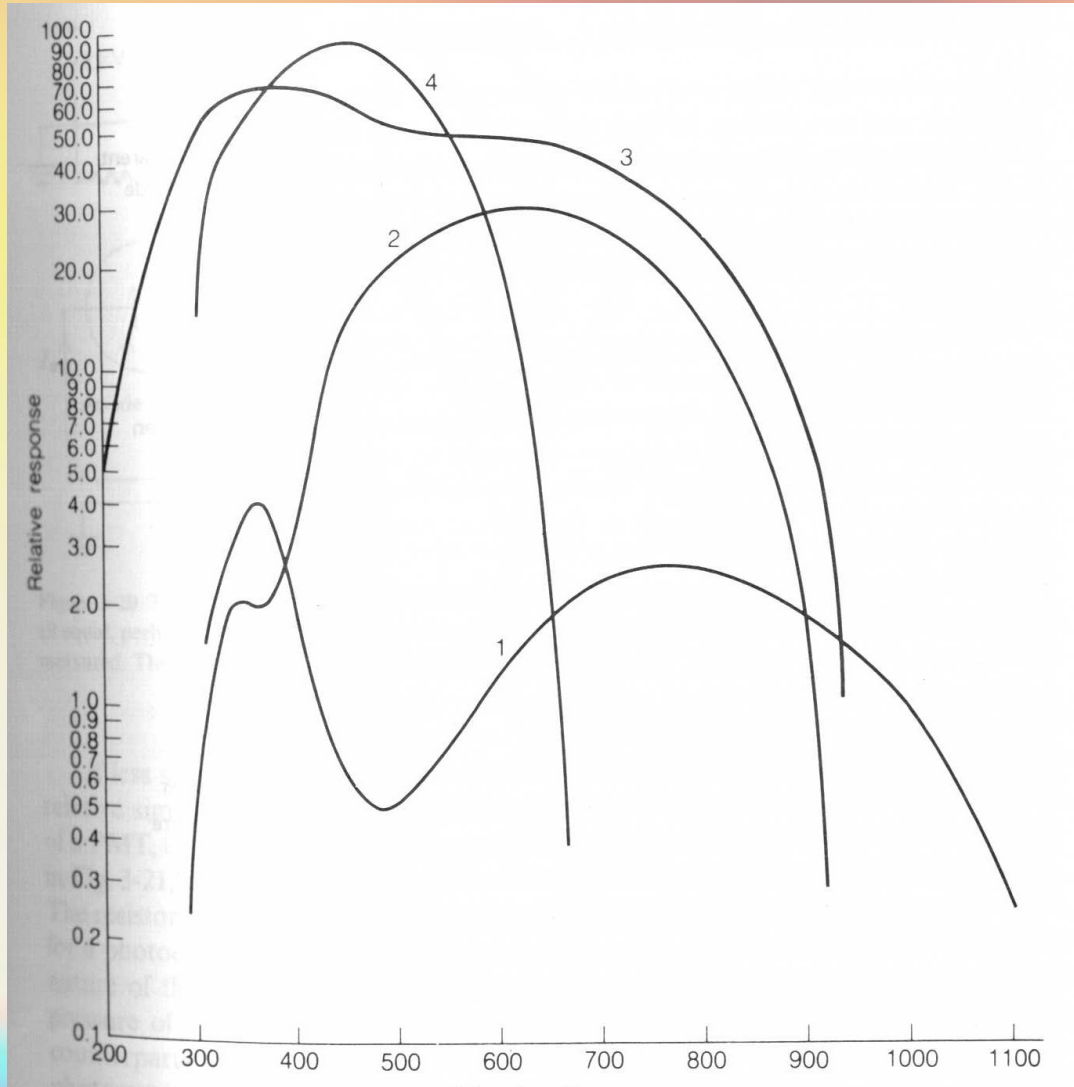


# Electronique du PM



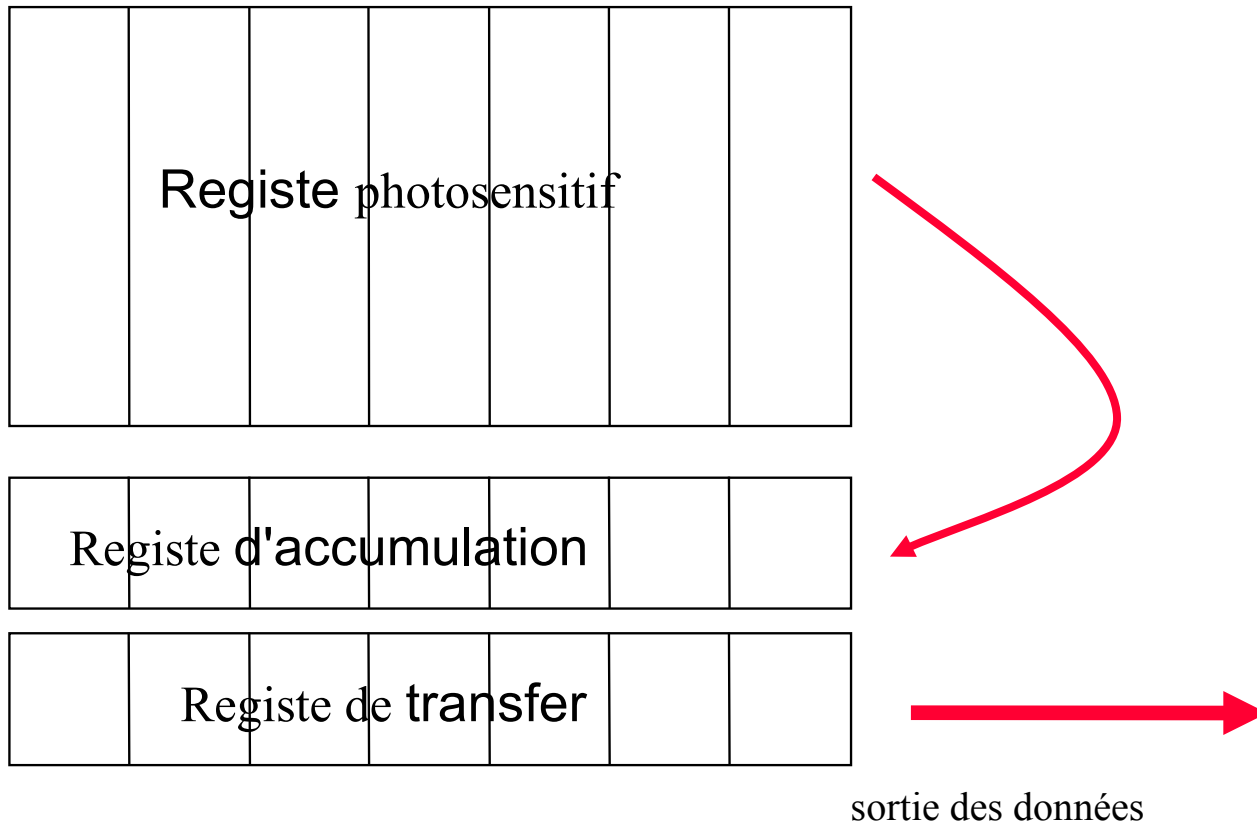


# Réponse du PM



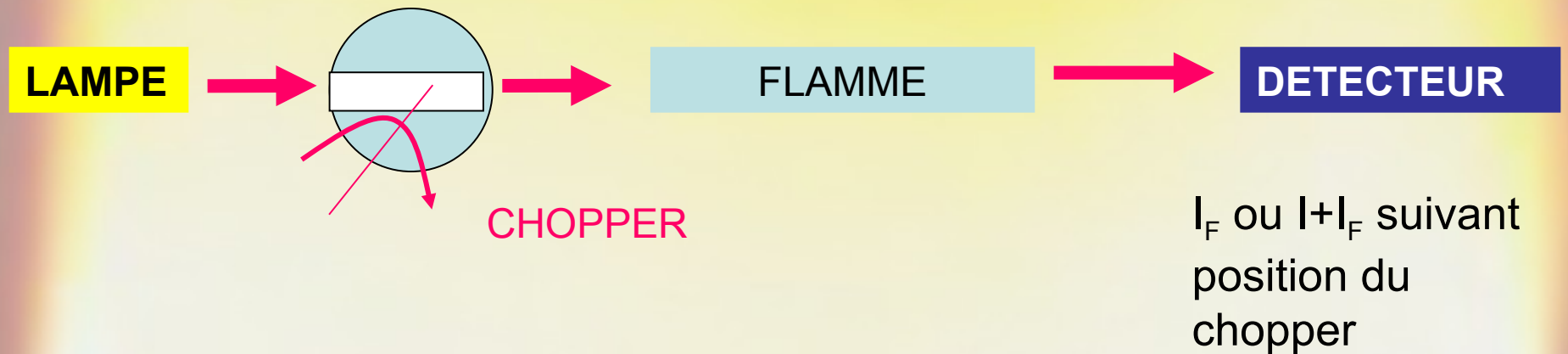


# Détecteur CCD



# Mesure du signal

- Transmittance:  $Tr = I / I^0$
- Absorbance:  $A = -\log_{10} (Tr)$



## *Le détecteur*

C'est souvent l'assemblage d'un réseau dispersif et d'un tube photomultiplicateur. Le réseau sert à isoler une des raies atomiques à mesurer, et le tube photomultiplicateur mesure l'intensité lumineuse qui traverse le four. On doit régler la tension appliquée aux dynodes afin de lire un courant raisonnable dans le photomultiplicateur. On appelle cela régler le gain du tube. Les appareils les plus récents possèdent un réseau dispersif suivi d'une barrette de diodes ou, mieux, d'une caméra CCD. Le courant mesuré dans les diodes (ou les pixels de la caméra) est aussi proportionnel à l'intensité lumineuse reçue par chacune d'elles, la différence par rapport au précédent système étant la possibilité de lire le signal simultanément à plusieurs longueurs d'onde, et donc de pratiquer l'analyse simultanée de plusieurs éléments.

### ***L'enregistrement du signal***

On mesure, au moment de l'atomisation, le courant circulant dans le photomultiplicateur. Le rapport avec le courant présent juste avant cette atomisation nous donne la transmittance du gaz atomique présent dans le four, donc son absorbance et donc la concentration en atomes de l'élément analysé si on applique la loi de Beer-Lambert. Il faudra donc au préalable étalonner notre appareil à l'aide de solutions de concentrations connues pour pouvoir obtenir la relation linéaire  $A = f[C]$ , concentration de l'élément choisi. Toutes les solutions devront être préparées à l'aide d'acide nitrique 0,1 M environ.

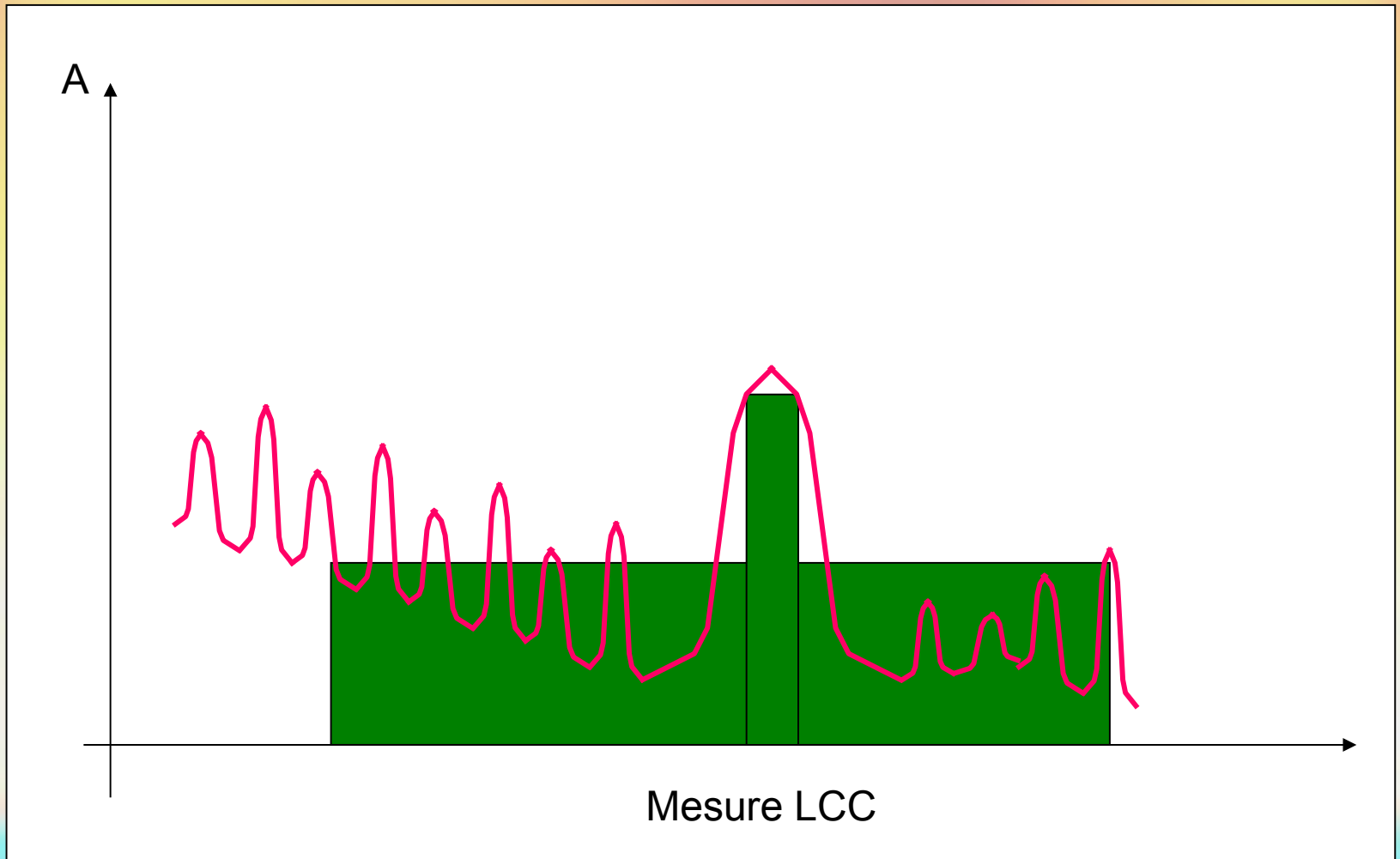
### ***Émission atomique***

Les alcalins ou les alcalino-terreux rayonnent aussi beaucoup d'énergie à la température du four. Leur rayonnement viendra donc s'ajouter au rayonnement de la lampe et donc se soustraire au signal d'absorption. La loi de Beer-Lambert n'est alors plus respectée. On peut mettre à profit ce rayonnement thermique en mesurant non plus l'absorption mais l'émission atomique. Les meilleurs résultats sont obtenus en chauffant l'analyte à plusieurs milliers de degrés (entre 7000 et 10000 K) à l'aide d'un plasma d'argon. Il est possible ainsi de mesurer l'intensité de plusieurs dizaines de millier de raies atomiques en même temps et donc d'analyser presque l'ensemble du tableau périodique.

# Correction d'absorption

- Lampe D2
- Effet Zeemann source
- Effet Zeemann four

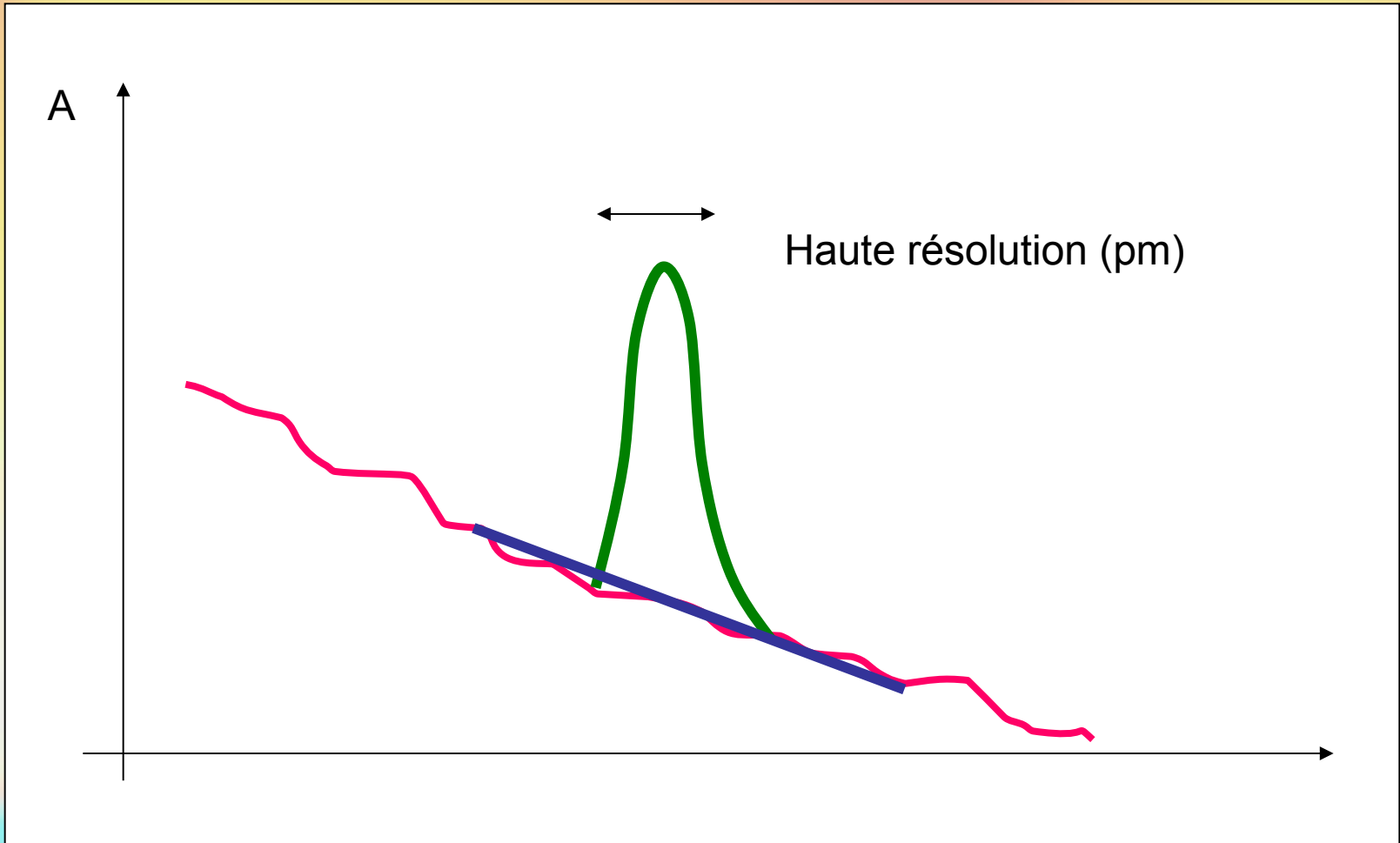
# Correction deuterium



# Correction Zeeman



# Correction spectrale





# Etalonnage I

- Solution monoélémentaire
- Gamme de linéarité limitée
  - sensibilité de l'appareil
  - écart à la loi de Beer
    - épaisseur optique
    - émission
    - fluorescence
- Effet de matrice

# Etalonnage II

- On analyse la composition de la flamme
  - Dilution de l'échantillon dans le mélange air-acétylène
  - Rapport de mélange constant
  - Fonction de transfert constante entre échantillon et flamme
- On analyse le gaz atomique du four
  - Intégration du signal dans le four

# Ajouts dosés

- Matrices "chargées" et variables.
- Matrices non reproductibles
  - matrices complexes
  - matrices inconnues

# Chimie de la flamme

- Combustion avec le dioxygène en présence d'azote (ou avec  $N_2O$ ).
- Chimie radicalaire et ionique
  - $Na = Na^+ + e^-$
  - $C_2H_2 + O_2 \rightarrow C_2H^\circ + HO_2^\circ \rightarrow \dots$
- OxydoRéduction par  $e^-$  et O

# Etats excités

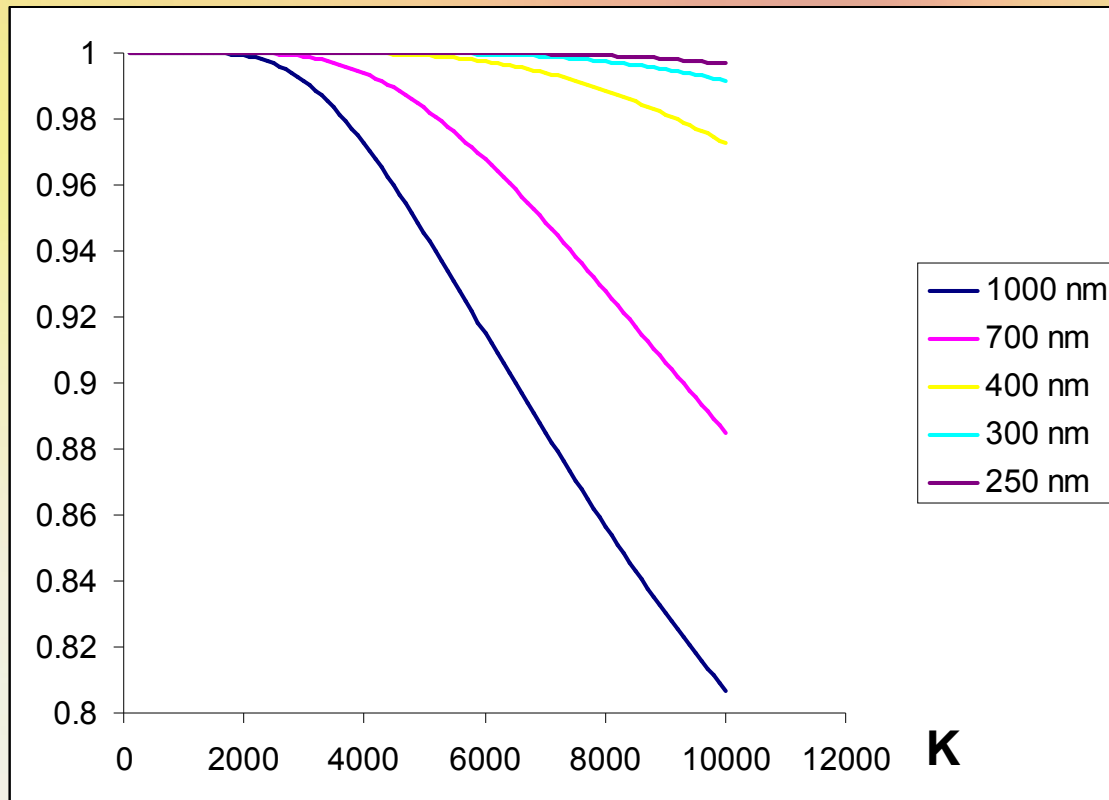
- Soit une population de  $N$  atomes présents dans la flamme.  $N_i$  atomes sont au niveau d'énergie  $E_i$  et  $N_0$  au niveau d'énergie  $E_0$  (fondamental).

## ***Loi de Boltzmann***

$$N_i/N_0 = g_i/g_0 e^{-(E_i - E_0) / RT}$$

- $N_0$  est le nombre d'atomes qui sera vu par absorption.  $N_0/N = g_0 (1 + \sum g_i e^{-(E_i - E_0) / RT})^{-1}$
- L'intensité du signal peut décroître si  $T$  augmente

# Variation de la réponse en fonction de l'énergie



# Ionisation

- Equilibre chimique des flammes et des plasmas: loi de Saha

$$M = M^+ + e^- \quad K_{Saha} = \frac{(M^+)(e^-)}{(M)}$$

- Ajout de M' alors  $M' = M'^+ + e^-$ 
  - Si M' s'ionise facilement, alors  $e^- = f((M'))$  et M dépend aussi de M'
- Alcalins

# Quelques valeurs d'ionisation

% ionisation

Li 16%

Cs 96%

Ca 7%

Ba 42%

Al 15%

Ti 15%



# Oxydes

- $\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO}$
- $\text{La} + \text{O} = \text{LaO}$
- $\text{Ca} + \text{O} = \text{CaO}$

Equilibres avec l'oxygène: une augmentation de T favorise la dissociation

- T élevé  $\Rightarrow$  moins d'oxydes
- T élevé  $\Rightarrow$  Plus d'ions !

# Oxydes

- $\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO}$
- $\text{La} + \text{O} = \text{LaO}$
- $\text{Ca} + \text{O} = \text{CaO}$

Equilibres avec l'oxygène: une augmentation de T favorise la dissociation

- T élevé  $\Rightarrow$  moins d'oxydes
- T élevé  $\Rightarrow$  Plus d'ions !

**COMPROMIS ou modificateur de matrice**

# Carbures

- $2 \text{ Al} + 6 \text{ C} = \text{Al}_2\text{C}_6$
- Dépôt de tantale

# Etalonnage

- On mesure  $\{M\}$  dans la flamme
  - Rendement de nébulisation
  - Rendement d'atomisation
  - Rendement d'ionisation
  - Rendement oxydes, chlorures
- Maîtrise
  - Nébuliseur
  - Température et chimie de la flamme

# Perturbation

- Formation de molécules (O, Cl)
  - Tamponner la matrice en Cl<sup>-</sup> (HCl)
  - Éliminer Cl<sup>-</sup> (HNO<sub>3</sub>)
  - Tamponner O: ajout de lanthane pour former LaO
- Formation de carbure
  - Four: tantaliser
- Ionisation: tampon spectral (Li)

# Optimisation de la méthode

- Choix de la température
  - O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O
  - hauteur de visée
- Choix du pouvoir oxydo-réducteur
  - mélange des gaz
  - hauteur de visée
- Ajout de tampon spectral et moléculaire  
(Li, HCl, La, ....)

# Vapeur froide

- Atomisation à froid, par réduction: Hg
  - Oxydation totale avec HCl/Br<sub>2</sub> (BrCl)
  - Réduction avec SnCl<sub>2</sub> ou NaBH<sub>4</sub>.
  - Piégeage sur Or
  - Libération par chauffage
- Atomisation à chaud (four + catalyseur), appareil AMA.

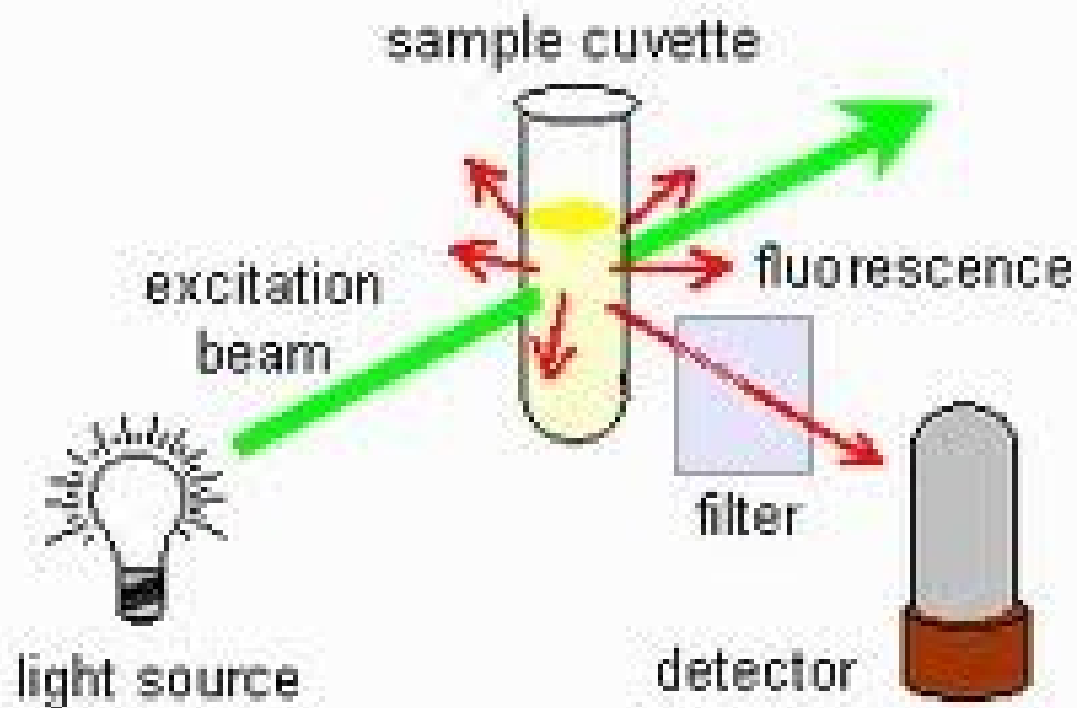
# Vapeur "Tiède"

- Méthode des hydrures: As mais aussi Se
  - Oxydation totale
  - Réduction par  $I^-$  pour former  $As_2O_3$
  - Réduction par  $NaBH_4$  pour former  $AsH_3$  ou  $SeH_2$ .
  - Chauffage  $800^\circ C$  pour décomposer l'hydrure en atome



# Fluorescence atomique

- Excitation des atomes et mesure fluorescence à  $90^\circ$
- Température pas trop élevés (pas d'émission spontanée)
- Très grand domaine de linéarité



© 2001 B.M. Tissue

- Hg: CVAF
- As, Se, Bi: HGAF

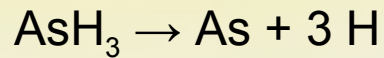
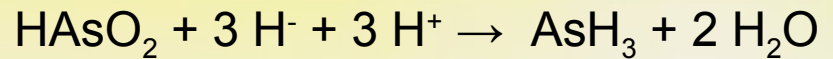
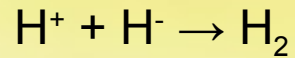
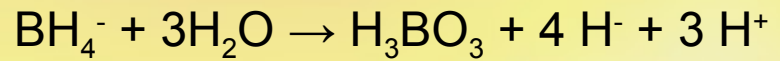
Désexitation par chocs

Sensible au quenching et aux interférences: travailler dans un gaz porteur constant: séparer l'analyte de l'échantillon

Séparateurs: Solide/Gaz (Hg-Au) ou Gaz/Liquide



## Génération d'hydrures





**FIN**