

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE

<http://ligodin.free.fr>
ligodin@free.fr



La spectroscopie atomique s'applique à l'analyse qualitative et quantitative d'environ 70 éléments. Sa sensibilité couvre un domaine qui s'étend du ppm au ppb. Le dosage spectroscopique d'espèces atomiques ne peut s'effectuer que dans un milieu gazeux pour que les atomes individuels (ou qqs ions monoatomiques) soient bien séparés les uns des autres.

Classification des méthodes spectrales atomiques

Méthode d'atomisation	Température d'atomisation/°C	Base de la méthode	Nom courant et abréviation de la méthode
Flamme	1700–3150	Absorption Émission Fluorescence	Spectroscopie d'absorption atomique, SAA Spectroscopie d'émission atomique, SEA Spectroscopie de fluorescence atomique, SFA
Électrothermie	1200–3000	Absorption Fluorescence	Spectroscopie d'absorption atomique électrothermique, SAAE Spectroscopie de fluorescence atomique électrothermique, SFAE
Plasma d'argon à couplage inductif	6000–8000	Émission Fluorescence	Spectroscopie à plasma induit par couplage inductif, ICP* Spectroscopie de fluorescence à plasma induit par haute fréquence
Plasma d'argon à courant continu	6000–10 000	Émission	Spectroscopie à plasma à courant continu, DCP†
Arc électrique	4000–5000	Émission	Spectroscopie d'émission d'arc
Étincelle électrique	40 000(?)	Émission	Spectroscopie d'émission d'étincelle

*N.d.tr. : En anglais : *Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*.

†N.d.tr. : En anglais : *Direct Current Plasma Spectroscopy*.

Il s'ensuit que la première étape de toute spectroscopie atomique est l'**atomisation, un processus par lequel l'échantillon est volatilisé et décomposé de manière à obtenir un gaz atomique.**

L'efficacité et la reproductibilité de l'étape d'atomisation déterminent dans une large mesure la sensibilité, la précision et l'exactitude de la méthode; **en d'autres termes, l'atomisation constitue de loin l'étape la plus critique.**

Comme le montre le tableau, il existe plusieurs manières d'atomiser les échantillons. La plus communément utilisée est l'atomisation de flamme qui est présentée dans ce chapitre.

Il existe aussi d'autres méthodes, à savoir les méthodes d'électrothermie, à plasma à couplage inductif et à plasma à courant continu.

Les échantillons atomisés peuvent donner des spectres d'absorption, d'émission ou de fluorescence.

■ I - Les sources de spectres atomiques

Sans liaison chimique, il ne peut y avoir ni états énergétiques vibrationnels ou rotationnels, ni de transitions entre ces états.

Dès lors, les spectres d'émission, d'absorption et de fluorescence atomiques ne peuvent être constitués que d'un nombre limité de pics étroits, ou raies.

■ 1) Les spectres d'émission

▀ La figure 1 est un diagramme partiel des niveaux d'énergie du sodium atomique qui montre d'où proviennent 3 de ses plus importantes raies d'émission.

Ces raies sont émises lorsqu'on chauffe du sodium gazeux dans une flamme jusqu'à 2000 à 3000 °C, ce qui fait passer l'e- périphérique de l'OA 3s (état fondamental) vers les OA 3p, 4p ou 5p (états excités).

En moins d'une microseconde, la relaxation de l'atome excité vers l'état fondamental libère de l'énergie sous forme d'un photon de rayonnement UV ou visible.

▀ Comme on le voit, les l.o du rayonnement émis peuvent être 590, 330 ou 285 nm.

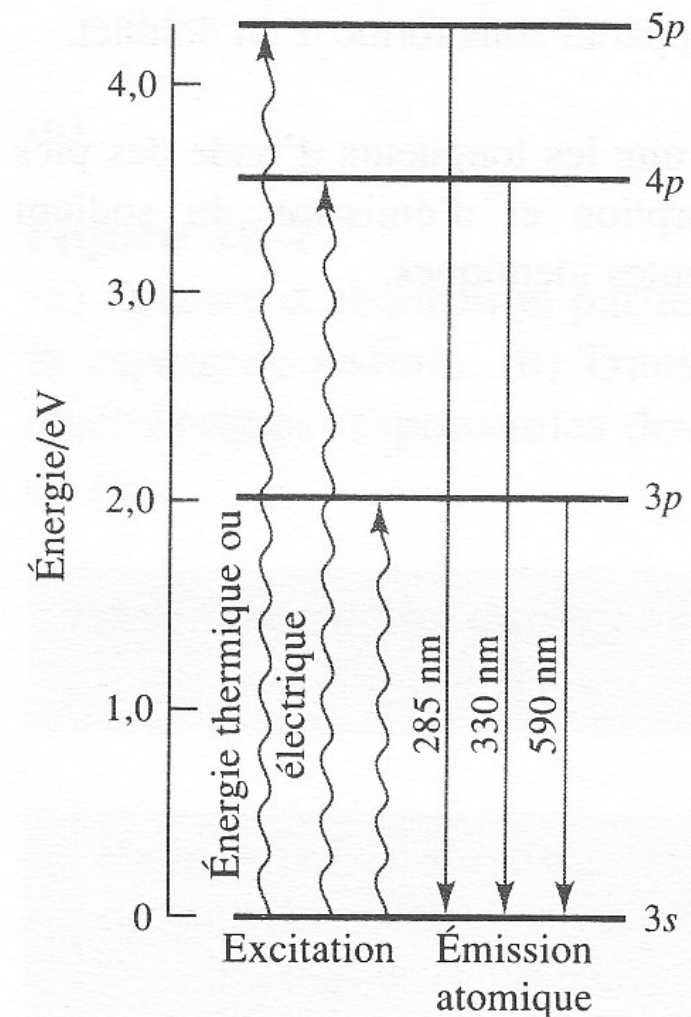


Figure 1

Origine des trois raies d'émission du sodium.

■ 2) Les spectres d'absorption

▀ La figure 2a montre 3 des nombreux pics d'absorption de la vapeur de sodium. L'origine de ces pics est indiquée sur le diagramme énergétique partiel (fig. 2b).

L'absorption de rayonnement à 285, 330 et 590 nm excite le seul e⁻ périphérique du sodium de son niveau d'énergie fondamental 3s, respectivement vers les OA 3p, 4p ou 5p.

Remarque : les l.o des pics d'absorption sont toutes identiques à celles d'émission.

▀ Après qqs μ s, la relaxation des atomes excités vers l'état fondamental s'accompagne d'un transfert de leur excès d'énergie à d'autres atomes ou molécules du milieu. La relaxation peut également s'accompagner de fluorescence.

▀ Les spectres d'absorption et d'émission du sodium sont relativement simples et consistent en une quarantaine de pics. Pour des éléments qui ont plusieurs e⁻ périphériques excitables, les spectres d'absorption peuvent être beaucoup plus complexes et peuvent comporter des centaines, voire des milliers de pics.

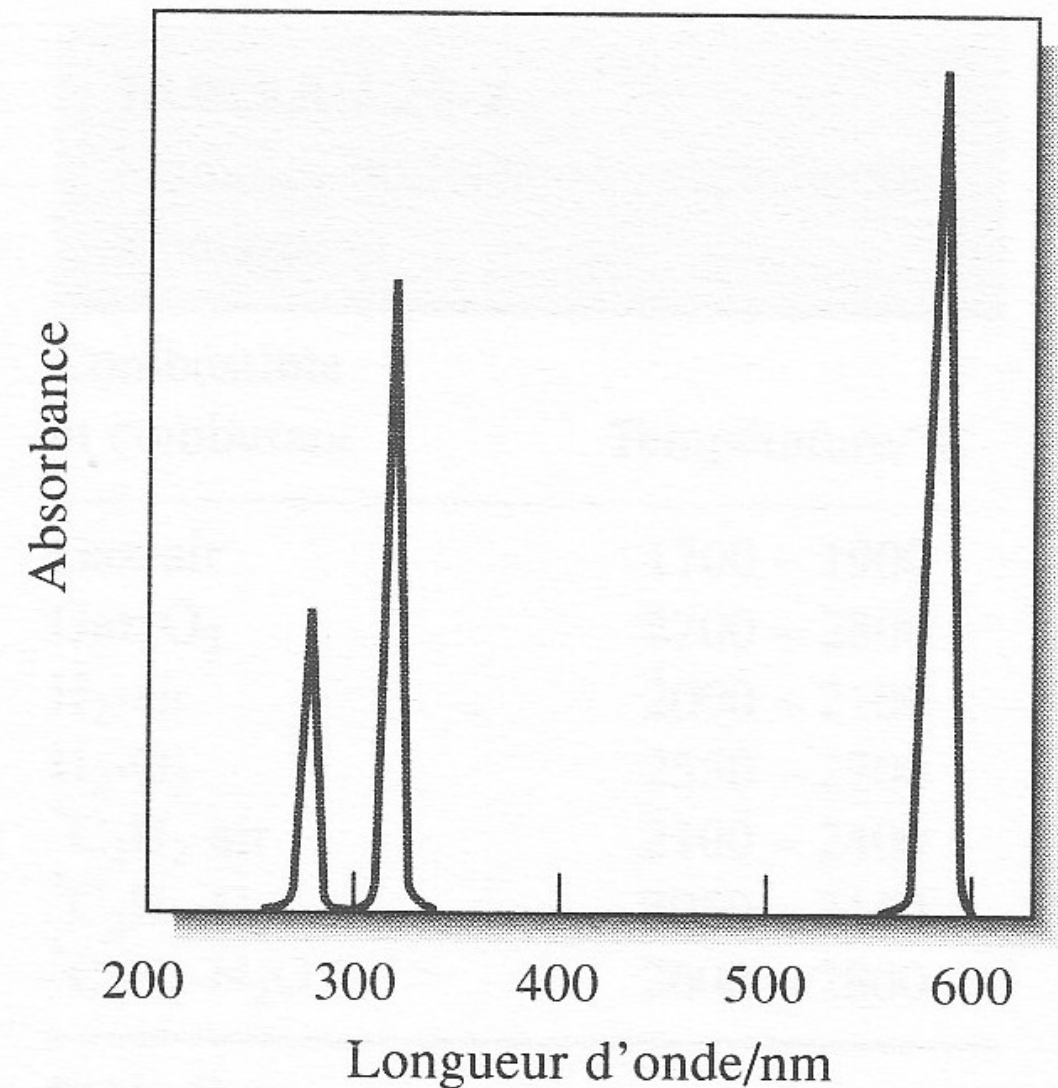


Figure 2
(a) Spectre d'absorption partiel de la vapeur de sodium.

■ II - La spectroscopie atomique de flamme

■ Comme le montre le tableau précédent, 3 types de méthodes atomiques sont basées sur l'atomisation de flamme : (1) SAA, (2) SEA et (3) SFA. Nous considérerons les 2 premières de ces méthodes.

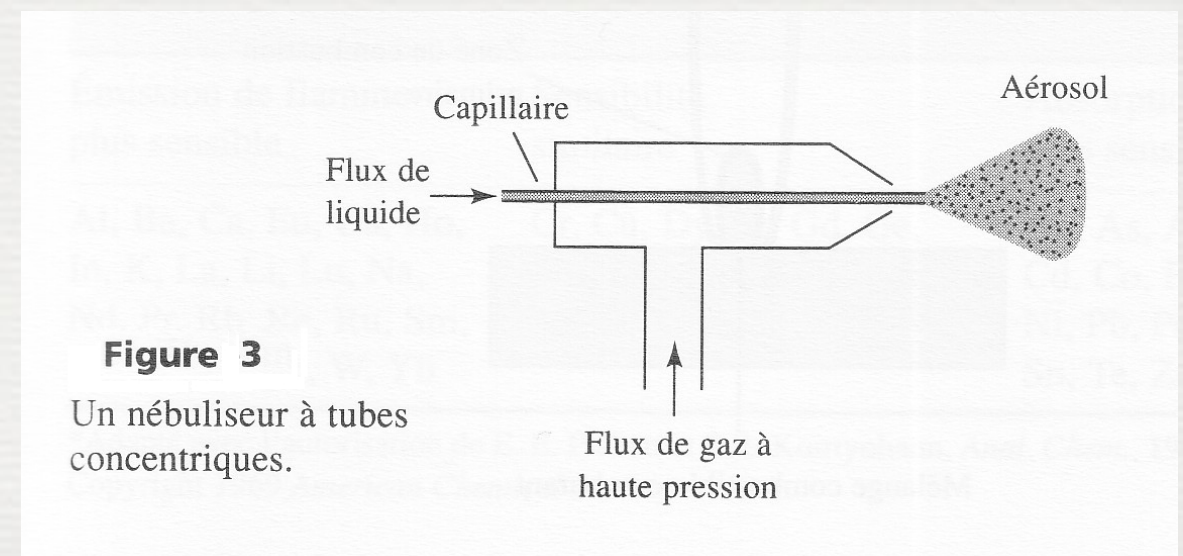
■ En atomisation de flamme, la solution de l'analyte (usuellement aqueuse) est **nébulisée, c.a.d pulvérisée sous forme d'un fin brouillard, et amenée dans la flamme d'un flux de carburant ou de comburant gazeux.**

■ Les spectres d'émission et d'absorption se forment dans le milieu gazeux très chaud qui constitue la flamme.

■ 1) Les atomiseurs de flamme

■ Un atomiseur de flamme est constitué d'un nébuliseur qui transforme l'échantillon en un brouillard, ou aérosol. (Nébuliser signifie disperser en un fin brouillard) (un aérosol est une suspension de particules liquides finement divisées dans un gaz). Celui-ci est ensuite injecté dans un brûleur.

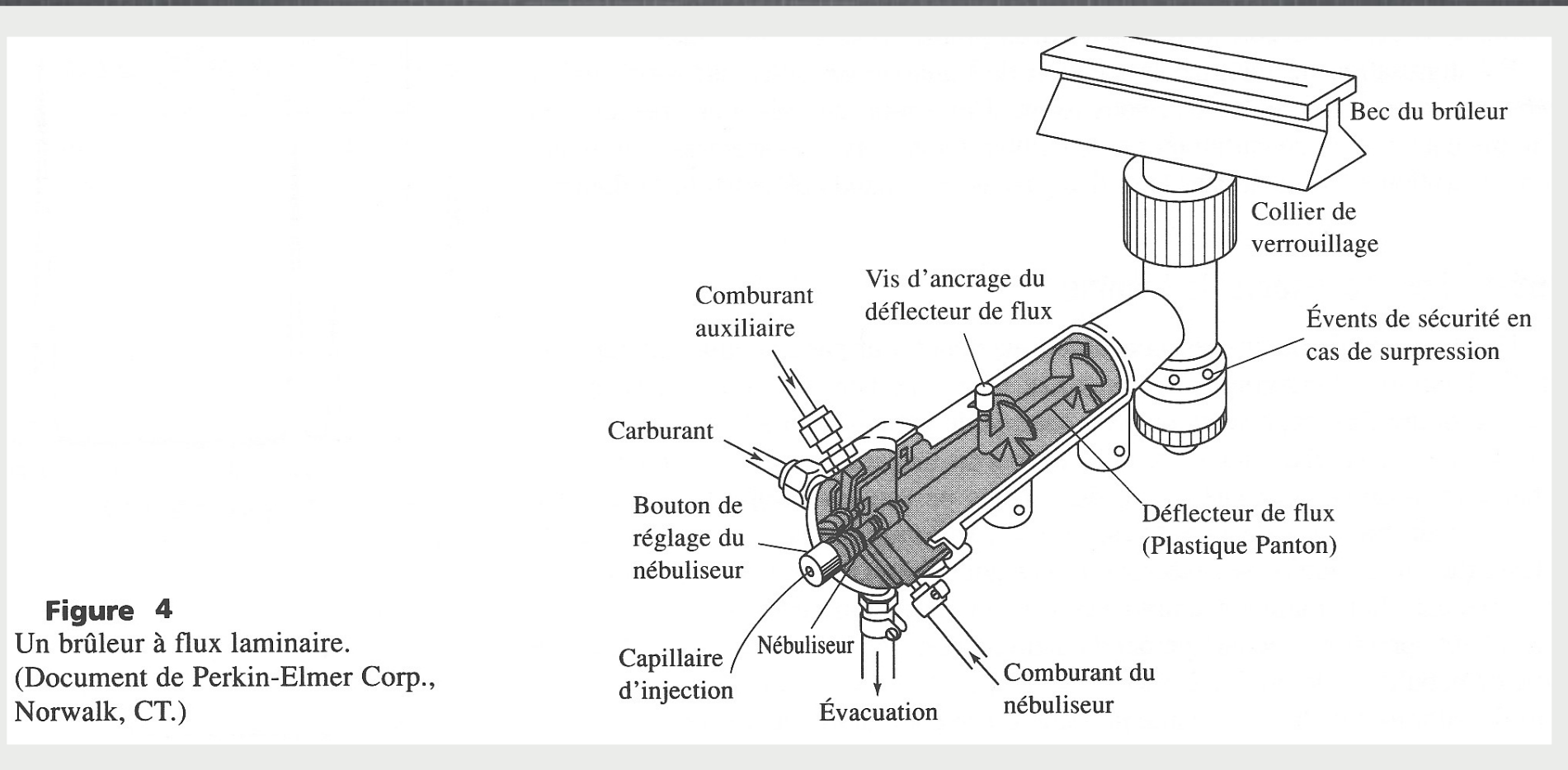
Sur la fig.3, on observe un type de nébuliseur courant, à tubes concentriques dans lequel l'échantillon liquide est aspiré à travers un capillaire par le courant de gaz à haute pression qui s'écoule autour de l'orifice du capillaire.



▀ Ce processus de transport de liquide est appelé aspiration. Sous l'effet de la grande vitesse du gaz, le liquide se disperse en fines gouttelettes de diverses tailles qui sont amenées dans la flamme.

On emploie également des nébuliseurs à flux croisés où le gaz à haute pression s'écoule perpendiculairement à l'orifice du capillaire.

La figure 4 représente un brûleur à flux laminaire commercial qui emploie un nébuliseur à tubes concentriques.



▀ L'aérosol est mélangé avec le carburant et traverse une série de chicane qui ne laissent passer que les gouttelettes les plus fines. La plus grande partie de l'échantillon s'écoule au fond de la chambre de mélange et est évacuée. L'aérosol, le comburant et le carburant pénètrent alors dans un brûleur à fente qui donne une flamme large de 5 à 10 cm.

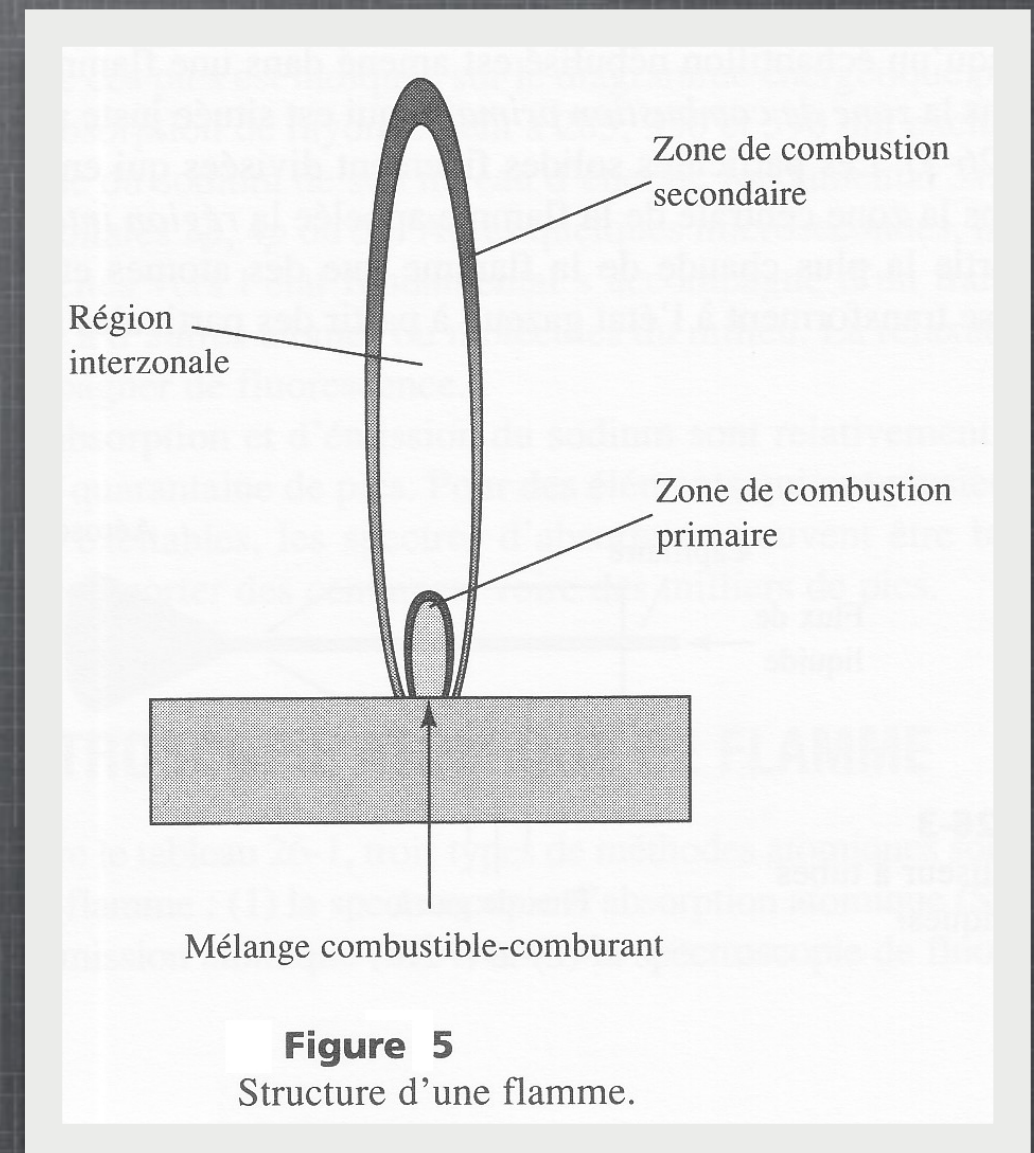
▣ Les brûleurs à flux laminaire produisent une flamme relativement stable et un trajet assez long, propriétés qui améliorent la sensibilité et la reproductibilité. La chambre de mélange de ce type de brûleur contient un mélange qui peut exploser par retour de flamme si la vitesse d'écoulement est insuffisante. C'est pour parer à cette éventualité que le brûleur est équipé d'évents de sécurité.

■ 2) Propriétés des flammes

▣ Lorsqu'un échantillon nébulisé est amené dans une flamme, le solvant s'évapore dans la **zone de combustion primaire** qui est située juste au-dessus du brûleur.

Les particules solides finement divisées qui en résultent sont amenées dans la zone centrale de la flamme appelée la **région interzonale**.

▣ C'est dans cette partie la plus chaude de la flamme que des atomes et des ions monoatomiques se transforment à l'état gazeux à partir des particules solides. C'est également dans cette région que se produit l'excitation induisant l'émission atomique. Enfin, les atomes et les ions atteignent la partie externe de la flamme, ou **zone de combustion secondaire**, où une oxydation peut intervenir avant que les produits d'atomisation ne se dispersent dans l'atmosphère.



▣ Comme le passage du mélange carburant-comburant à travers la flamme est très bref, seule une fraction de l'échantillon subit l'ensemble de ces processus; en fait, une flamme n'est pas un atomiseur très efficace.

■ 2.1 Types de flammes utilisés en spectroscopie atomique

▮ Le tableau ci-contre donne les combustibles et les comburants courants employés en spectroscopie de flamme et le domaine approximatif de température obtenu pour chacun de ces mélanges.

Notez qu'on obtient des températures de 1700 à 2400 °C lorsque l'air sert de comburant.

▮ A ces températures, seules les espèces facilement excitable, tels que les alcalins et les alcalino-terreux, émettent des spectres utilisables. Pour les métaux lourds, qui sont moins facilement excités, il faut employer l'oxygène ou le protoxyde d'azote comme comburant, ce qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 2500 à 3100 °C avec des combustibles courants.

Flammes utilisées en spectroscopie atomique

Combustible et comburant	Température/°C
Gaz-air	1700 – 1900
Gaz-O ₂	2700 – 2800
H ₂ -air	2000 – 2100
H ₂ -O ₂	2550 – 2700
*C ₂ H ₂ -air	2100 – 2400
*C ₂ H ₂ -O ₂	3050 – 3150
*C ₂ H ₂ -N ₂ O	2600 – 2800

*acétylène

■ 2.2 Influence de la température de flamme

▮ Les spectres d'émission et d'absorption sont affectés d'une manière complexe par la valeur de la température de flamme. L'↗ de la température a tendance à ↗ la population d'atomes dans la flamme, et donc la **sensibilité**. Toutefois, pour certains éléments, tels que les métaux alcalins, cette ↗ peut être plus que compensée par la perte d'atomes qui sont transformés en ions.

▮ La température de flamme détermine également le taux d'atomes excités.

dans une flamme acétylène-air, par exemple, le rapport entre les nombres d'atomes de Mg excités et non excité est estimé à 10^{-8} , tandis que dans une flamme acétylène- O_2 , dont la température est plus élevée de qqs 700 °C, ce rapport est d'environ 10^{-6} . Une élévation de température est donc très importante, surtout en émission.

▮ Une ↗ de température de 10 °C d'une flamme à 2500 °C induit une ↗ de 3 % du nombre d'atome de Na excités au niveau 3p. Par contre, le nombre des atomes à l'état fondamental, qui sont par ailleurs beaucoup plus nombreux, ne ↘ que d'environ 0,002 %.

C'est pourquoi, les méthodes d'émission, qui concernent la population des **atomes excités**, nécessitent un contrôle de la température de flamme beaucoup plus rigoureux que les méthodes d'absorption.

Le rapport entre les nombres d'atome non excités et excités dans une flamme est de 10^3 à 10^{10} ou plus. Ce fait suggère que les méthodes d'absorption sont + sensibles que celles d'émission. En fait, d'autres paramètres affectent la sensibilité, de sorte que les 2 méthodes st plutôt complémentaires, comme le montre le tableau ci-dessous :

Comparaison des limites de détection de divers éléments par les méthodes d'absorption de flamme et d'émission de flamme*

Emission de flamme plus sensible	Sensibilité similaire	Absorption de flamme plus sensible
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

*Adapté avec l'autorisation de E. E. Pickett et S.R. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, **1969**, *41* (14), 42A.
Copyright 1969 American Chemical Society.

■ 2.3 Spectre d'absorption et d'émission de flamme

■ Lorsqu'un échantillon est atomisé dans une flamme (O_2/H_2), on peut en obtenir des spectres d'émission et d'absorption atomique ou moléculaire.

■ La figure montre un spectre d'émission de flamme. Dans ce spectre, les émissions atomiques sont constituées de pics étroits, ou raies, tel que celles du Na à environ 330 nm, du K vers 404 nm et du Ca à 423 nm.

■ On y trouve également de larges bandes d'émission qui résultent de l'excitation d'espèces moléculaires tel que MgOH, MgO, CaOH et OH. Dans ce cas, des transitions vibrationnelles superposées aux transitions électroniques donnent naissance à de multiples raies accolées qui ne sont que très partiellement résolues par le spectromètre.

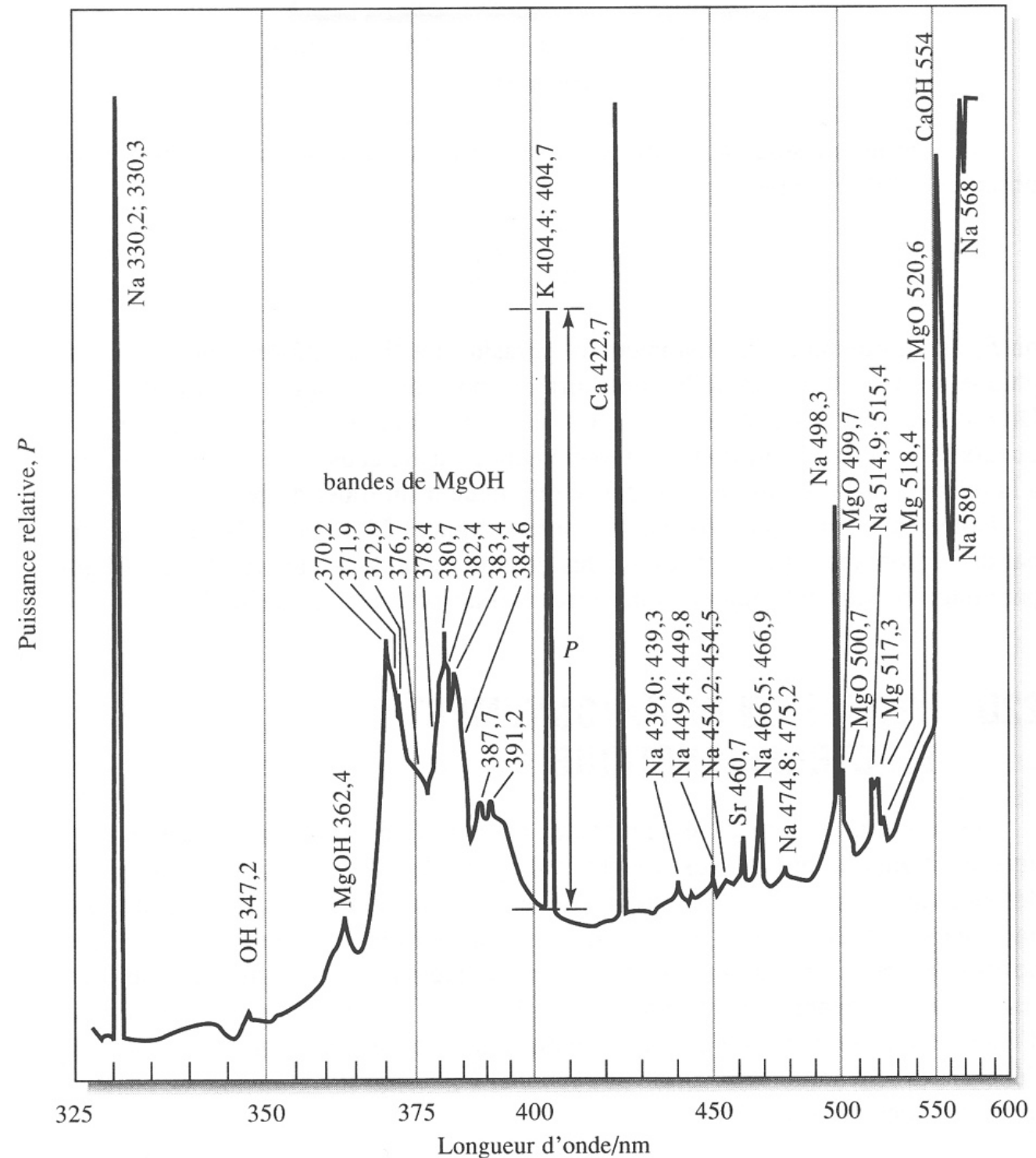


Figure 6

Spectre d'émission d'une eau salée dans une flamme oxhydrique. (R. Hermann et C. T. J. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, 2e éd., p. 484. New York : Interscience, 1963. Avec autorisation.)

■ 3) La spectroscopie d'absorption atomique de flamme

- C'est actuellement la plus utilisée des méthodes de spectroscopie atomique à cause de sa simplicité, de son efficacité et de son coût raisonnable.
- Le recours à cette technique a commencé au début des années 1950 et s'est ensuite développé de manière quasi-exponentielle. Les méthodes d'absorption atomique n'étaient pas fortement utilisées antérieurement à cause des problèmes liés à l'extrême étroitesse des raies.

■ 3.1 Sources à spectre de raies

■ Deux types de lampes s'utilisent dans les appareils d'absorption atomique : les **lampes à cathode creuse** et les **lampes à décharge sans électrodes**.

■ a) Lampes à cathode creuse

■ C'est la source la plus utilisée en SAA dont le schéma est représenté ci-dessous.

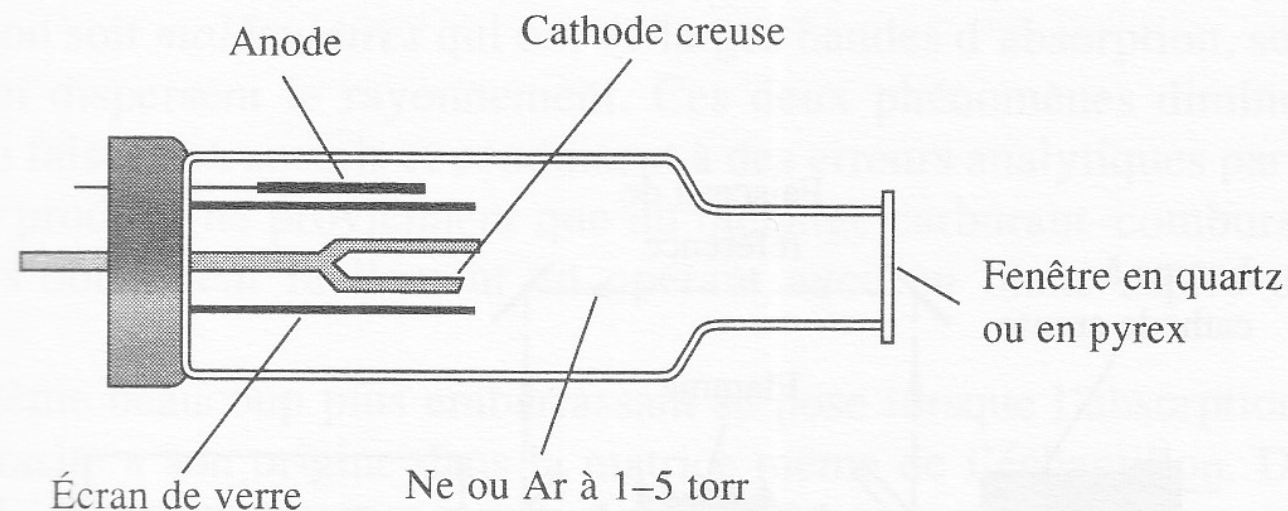


Figure 8
Schéma d'une lampe à cathode creuse.

■ Elle consiste en une anode en W et une cathode creuse scellées dans un tube de verre qui contient un gaz inerte, tel que Ar à une pression de 1 à 5 torr. La cathode est constituée de la forme métallique de l'analyte, ou encore elle sert de support à une couche de ce métal.

■ L'application d'une ddp d'environ 300 V entre les électrodes provoque l'ionisation de l'Ar et l'apparition d'un courant de 5 à 10 mA lié au déplacement des cations d'Ar vers la cathode et des e^- vers l'anode.

■ Les cations frappent la cathode avec une énergie suffisante pour arracher des atomes métalliques et produire ainsi une vapeur atomique; ce procédé s'appelle la pulvérisation cathodique.

■ Certains des atomes métalliques arrachés à la cathode passent à l'état excité et émettent leurs l.o caractéristiques en revenant à l'état fondamental.

Remarque : 1 : Il est utile de rappeler que les atomes qui émettent les raies d'émission dans la lampe sont à une température beaucoup plus basse que les atomes d'analyte dans la flamme. Les raies d'émission de la lampe sont donc moins larges que les pics d'absorption de la flamme.

Remarque : 2 : les atomes métalliques pulvérisés dans la lampe se déposent sur la surface de la cathode ou sur les parois de la lampe.

■ b) Lampes à décharge sans électrodes

■ Elles produisent également des spectres de raies atomiques; leurs intensités de rayonnement sont généralement de 10 à 100 fois plus élevées que celles des lampes à cathode creuse.

Ces lampes sont constituées d'un tube en quartz scellé contenant un gaz inerte, tel que l'Ar, à une pression de quelques torrs, et une petite quantité de l'élément à analyser sous forme métallique (ou sous celle de l'un de ses sels).

■ La lampe ne comporte pas d'électrode, l'énergie étant fournie par un champ e.m. intense de fréquence radio ou micro-onde. L'Ar s'ionise dans ce champ et les ions produits sont accélérés jusqu'à ce qu'ils aient assez d'énergie pour exciter (par collision) les atomes du métal considéré.

■ 3.2 Modulation de la source

- Dans une mesure d'absorption atomique, il faut faire la distinction entre le rayonnement émis par la lampe et celui émis par la flamme. Une grande partie de ce dernier est éliminée par le monochromateur qui est toujours placé entre la flamme et le détecteur.
- Cependant, l'excitation thermique d'une partie des atomes de l'analyte produit un rayonnement à la l.o de travail du monochromateur : il y a donc risque d'interférences.
- L'effet d'émission de flamme s'élimine en **modulant** le signal émis par la lampe de sorte que son intensité varie à une fréquence donnée. Le détecteur reçoit donc simultanément un signal alternatif provenant de la lampe et un signal continu produit dans la flamme, qu'il converti en 2 courants respectivement alternatif et continu.
- Un dispositif électronique élimine le signal continu produit par la flamme et ne transmet que le signal utile à un amplificateur, couplé à son dispositif d'affichage.
- La modulation se réalise le plus souvent en plaçant **entre la source et la flamme** un hacheur circulaire entraîné par un moteur :

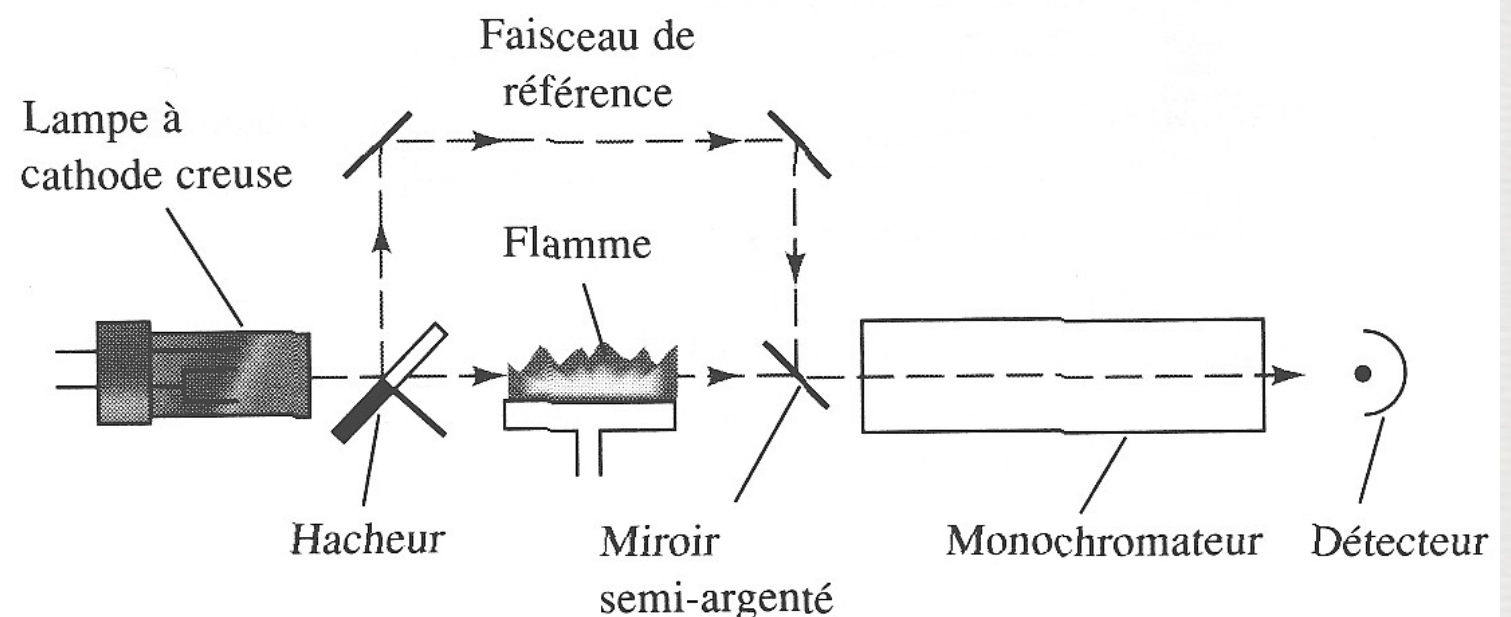


Figure 9

Trajets optiques dans un spectrophotomètre d'absorption atomique à double faisceau.

■ 3.3 Appareil de Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)

- Un appareil d'absorption atomique comprend les mêmes composantes de base qu'un appareil conçu pour des mesures d'absorption moléculaire.
- Il existe de nombreux appareils à simple et à double faisceau dont le degré de sophistication et le prix (à partir de qqs milliers d'euros) sont très variables.

■ a) Photomètres

- Un appareil de SAA doit être capable de fournir au moins une BP suffisamment étroite pour isoler la raie d'analyse des autres raies susceptibles d'interférer ou de ↘ la sensibilité.
- Un photomètre simple équipé d'une lampe à cathode creuse et de filtres suffit pour mesurer la cc des métaux alcalins qui n'ont qu'un petit nombre de raies de résonance bien espacées dans le visible.

■ b) Spectrophotomètres

- La plupart des mesures d'absorption atomique sont effectuées à l'aide d'appareils équipés d'un monochromateur à réseau pour l'UV-Visible.
- Dans le cas du double faisceau de la fig. 9, le rayonnement de la lampe est modulé et dédoublé mécaniquement en 2 faisceaux dont l'un traverse la flamme et l'autre la contourne. Un miroir semi-argenté recentre les 2 faisceaux sur le même trajet vers le monochromateur et le détecteur.
- Le signal alternatif résultant de la modulation de la source est ensuite séparé du signal continu émis par la flamme. La valeur de l'absorbance affichée est obtenue en calculant le log du rapport des composantes du signal alternatif de la référence et de l'échantillon.

■ 3.4 Analyse quantitative par SAA

La SAA est une méthode sensible qui permet de doser plus de 60 éléments.

■ a) Zones de flamme pour les mesures quantitatives

La figure montre l'absorbance de 3 éléments en fonction de la distance comptée à partir de l'orifice du brûleur.

Pour le Mg et l'Ag, l'augmentation initiale de l'absorbance est due à l'exposition plus longue à la chaleur, ce qui entraîne une augmentation du volume des atomes dans le trajet optique.

L'absorbance du Mg atteint son maximum près du centre de la flamme et chute ensuite par suite de la formation d'oxyde de Mg. Cet effet ne s'observe pas pour l'Ag parce que cet élément est beaucoup plus résistant à l'oxydation.

Par contre, pour le Cr dont les oxydes sont très stables, le maximum d'absorbance se situe juste au-dessus de l'orifice du brûleur. Pour cet élément, la formation d'oxyde commence dès l'atomisation.

Cette figure montre que la partie de la flamme à utiliser diffère d'un élément à l'autre et que la position de la flamme par rapport au trajet optique doit être exactement conservée de l'étalonnage à l'analyse. En général, la position de la flamme est réglée pour obtenir l'absorbance la plus élevée.

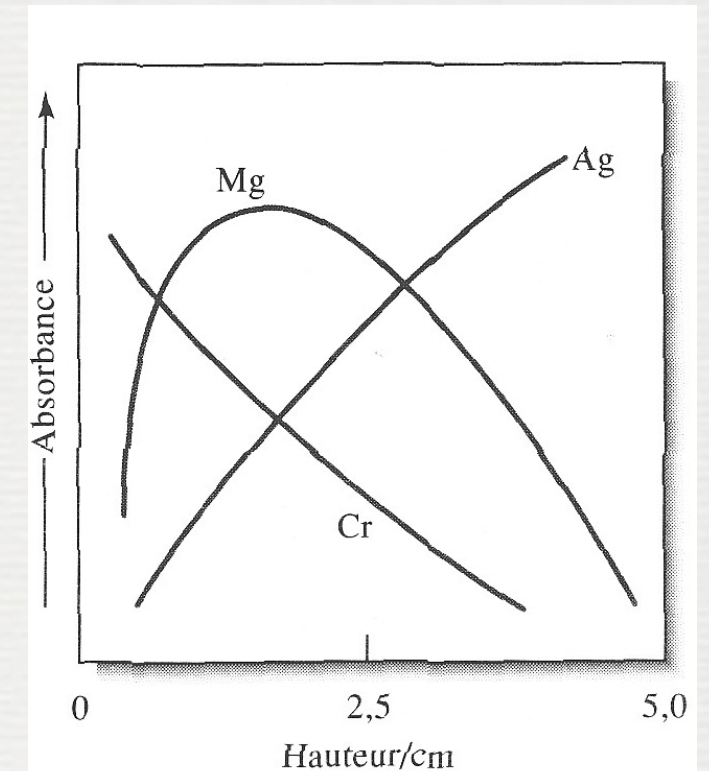


Figure 10
Profil d'absorbance de flamme pour trois éléments.

■ b) Méthodes quantitatives

Elles sont basées sur le même principe que celles utilisées pour l'absorption moléculaire, c.a.d basées sur des courbes d'étalonnage $A = f(C)$. toutefois, en AA, les écarts à la linéarité se rencontrent plus souvent qu'en absorption moléculaire.

La production d'un gaz atomique implique un nombre de paramètres incontrôlables suffisamment élevé pour imposer la mesure de l'absorbance de solutions étalons chaque fois que l'on effectue un dosage. On emploie souvent 2 étalons dont les absorbances encadrent celle de l'inconnue.

■ c) Limites de détection et exactitude

Le tableau compare les limites de détection de plusieurs éléments respectivement dosé par AA de flamme, ainsi que par des méthodes d'émission de flamme.

Dans les conditions habituelles, l'erreur relative associée à une analyse par absorption de flamme est de l'ordre de 1 à 2 %. Au prix de précautions extrêmes, elle peut être abaissée à qqs dixièmes de %.

Limites de détection des méthodes de spectroscopie atomique pour quelques éléments*

Élément	Absorption de flamme [†]	Absorption électrothermique [‡]	Émission de flamme	Émission ICP ^{†,§}
Al	30	0,005	5	2
As	100	0,02	0,0005	40
Ca	1	0,02	0,1	0,02
Cd	1	0,0001	800	2
Cr	3	0,01	4	0,3
Cu	2	0,002	10	0,1
Fe	5	0,005	30	0,3
Hg	500	0,1	0,0004	1
Mg	0,1	0,00002	5	0,05
Mn	2	0,0002	5	0,06
Mo	30	0,005	100	0,2
Na	2	0,0002	0,1	0,2
Ni	5	0,02	20	0,4
Pb	10	0,002	100	2
Sn	20	0,1	300	30
V	20	0,1	10	0,2
Zn	2	0,00005	0,0005	2

*Toutes les valeurs sont en nanogrammes/millilitre = 10^{-3} µg/ml ce qui équivaut à 10^{-3} ppm ou 1 ppb.

[†]D'après V. A. Fassel et R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, **1974**, 46, 1111A. Avec autorisation. Copyright 1974 American Chemical Society.

[‡]D'après C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*, p. 65-83. London : The Chemical Society, 1977. Avec l'autorisation de la Royal Society of Chemistry.

[§]ICP = Inductively Coupled Plasma.

■ 4) La spectroscopie d'émission atomique de flamme (SEA)

la SEA qui emploie une flamme (appelée aussi spectroscopie d'émission de flamme ou photométrie de flamme) a trouvé de nombreuses applications en analyse élémentaire.

Elle est principalement utilisée pour le dosage du Na, K, Li et Ca notamment dans les fluides et les tissus biologiques.

En raison de la facilité et de la rapidité de sa mise en oeuvre ainsi que du peu d'interférences, la SEA est devenue la méthode de choix pour ces éléments qu'il est difficile de doser autrement.

Elle est aussi utilisée en analyse qualitative. Des spectres complets s'enregistrent facilement; l'identification des éléments présents est basée sur la mesure des I.O des pics, qui sont spécifiques à chaque élément.

A cet égard, l'émission de flamme présente un net avantage sur l'absorption de flamme qui ne fournit pas le spectre d'absorption complet, en raison de la nature discontinue du spectre des sources de rayonnement qui sont utilisées.

■ Appareillage

La conception des appareils d'émission de flamme est semblable à celle des appareils d'absorption de flamme; cependant dans le cas de l'émission, c'est la flamme qui sert de source de rayonnement, il ne faut donc ni lampe à cathode creuse, ni modulateur de faisceau.

Pour des analyses hors routine, il est souhaitable de disposer d'un spectrophotomètre enregistreur UV-Visible ayant une résolution d'environ 0,05 nm. Un appareil de ce type permet d'obtenir des spectres d'émission complets et d'identifier ainsi les éléments présents dans l'échantillon.

■ III - Les méthodes d'absorption atomique utilisant des atomiseurs électrothermiques

Les atomiseurs électrothermiques, qui sont apparus sur le marché au début des années 1970, accroissent généralement la sensibilité, parce que l'échantillon est rapidement et totalement atomisé et que le temps de séjour moyen des atomes dans le trajet optique est supérieur à la seconde.

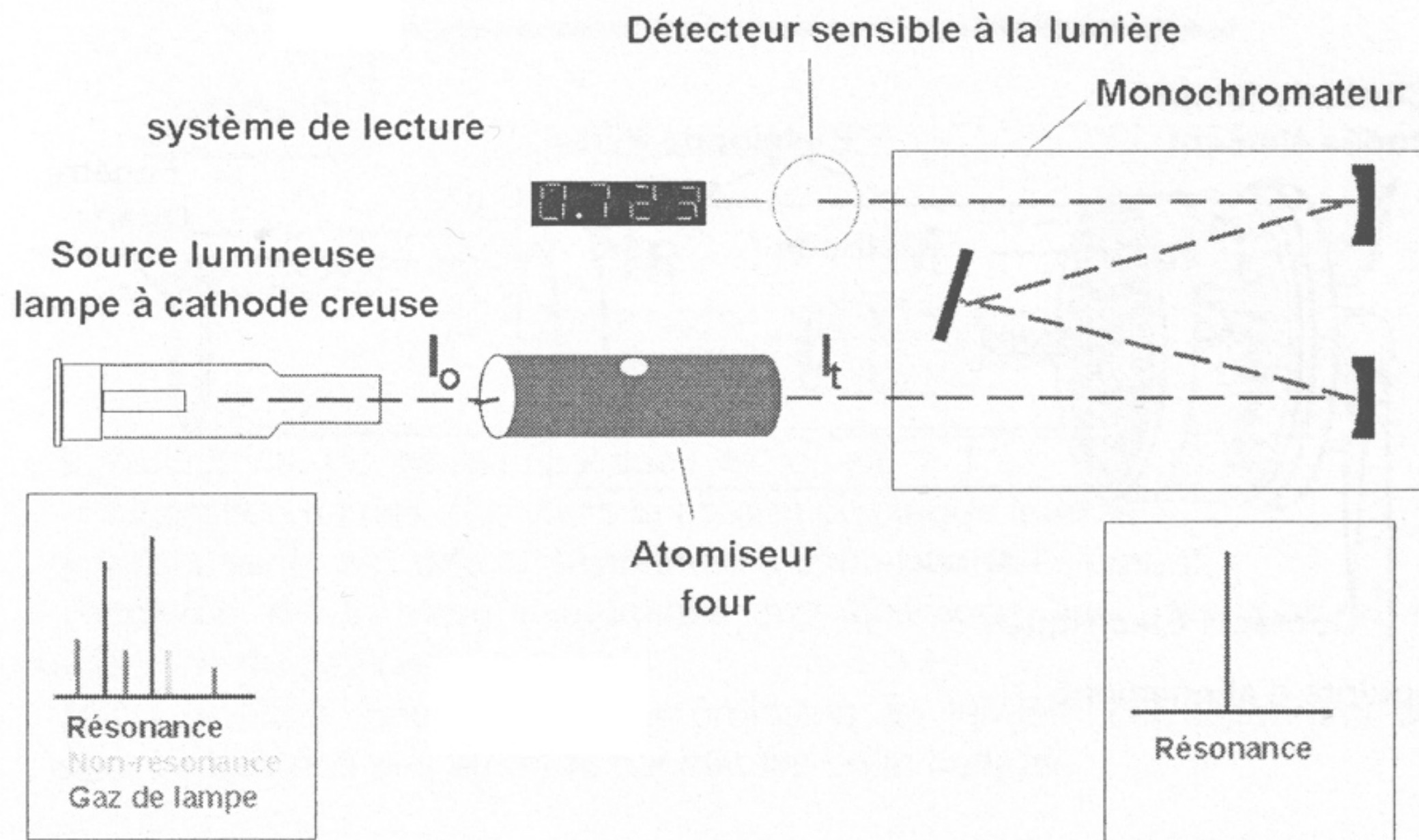
Dans un atomiseur électrothermique, les qqs μL d'échantillon requis sont évaporés à basse température puis pyrolysés à une température plus élevée dans un tube ou une cellule en graphite chauffés par une résistance électrique.

Après calcination, on fait passer un courant de plusieurs centaines d'ampères, ce qui élève fortement la température qui atteint 2000 à 3000 °C.

L'atomisation de l'échantillon prend de qqs ms à qqs s. L'absorbance ou la fluorescence des particules atomisées est mesurée dans la zone qui est immédiatement au-dessus de la surface chauffée.

Une vue général du spectrophotomètre est donnée ci-après.

Composants du spectromètre



■ 1) Modèle d'atomiseur

La figure est une vue en coupe d'un atomiseur électrothermique commercial. L'atomisation s'effectue dans un tube cylindrique en graphite ouvert aux extrémités et muni d'un orifice central par où l'on introduit l'échantillon à l'aide d'un capillaire.

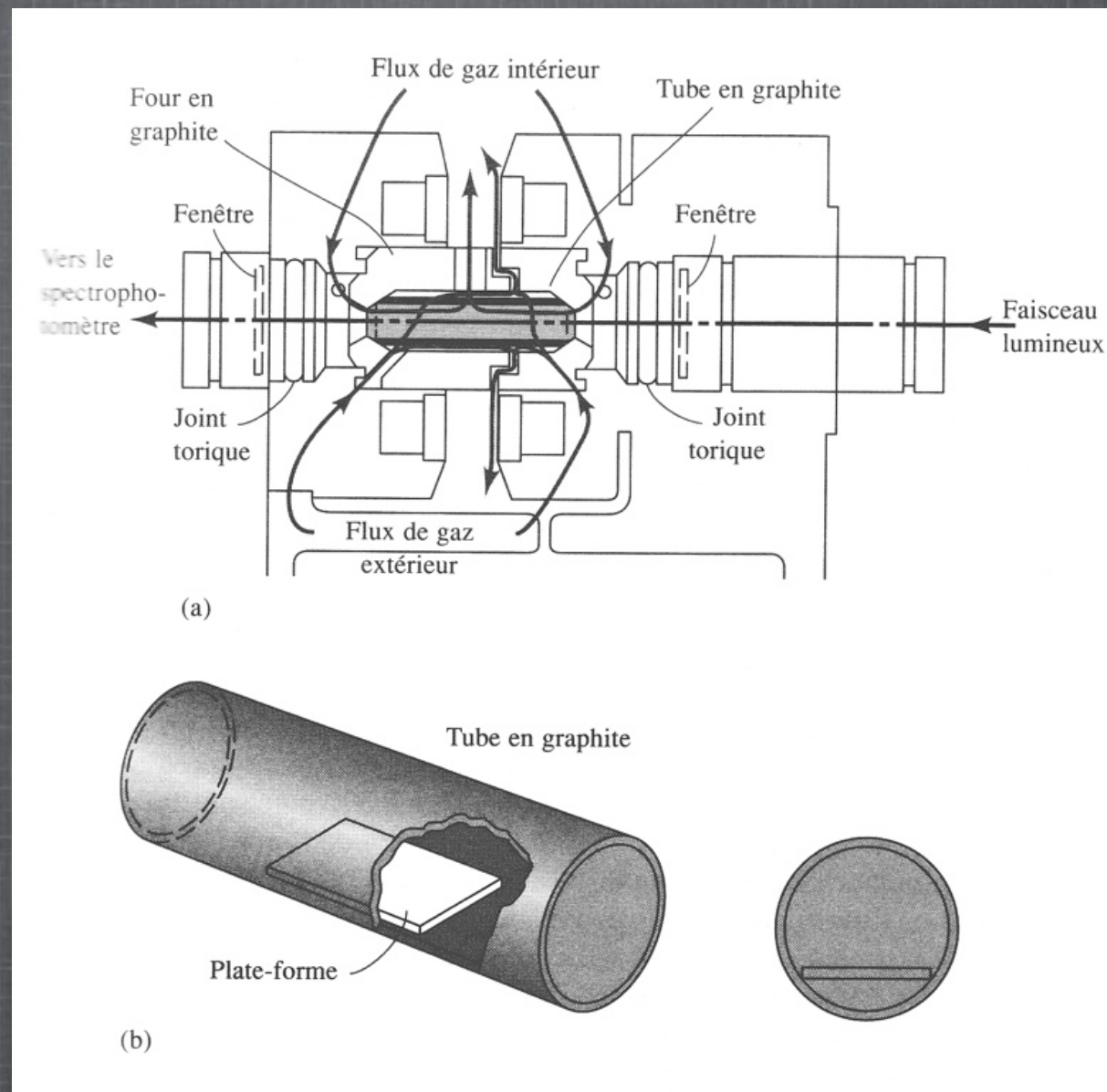


Figure 12
(a) Vue en coupe d'un four en graphite. (b) La plate-forme de L'vov et sa position dans le four en graphite. [(a) Document de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT ; (b) Reproduit avec autorisation d'après : W. Slavin, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 689A. Copyright 1982 American Chemical Society.]

Le tube mesure de 1 à 5 cm de long, son diamètre intérieur étant de quelques millimètres. Deux flux de gaz inertes sont utilisés.

Le flux extérieur empêche toute entrée d'air et évite ainsi la combustion du tube. Le flux intérieur sert non seulement à chasser l'air mais aussi à évacuer les vapeurs produites pendant les 2 premières étapes du chauffage.

La plate-forme de L'vov, également en graphite, est située en dessous de l'orifice d'introduction de l'échantillon; l'échantillon étant évaporé et pyrolysé sur cette plate-forme.

■ 2) Signal de sortie

Lorsque le monochromateur est réglé sur la l.o d'un pic d'absorption, le signal de sortie du détecteur atteint un maximum après qqs secondes de chauffage et retombe ensuite rapidement à zéro parce que les produits d'atomisation s'échappent de la cellule. Cette variation de l'ordre de la seconde est rapide au point de nécessiter un dispositif d'acquisition des données à grande vitesse. Les analyses quantitatives exploitent habituellement la hauteur du pic.

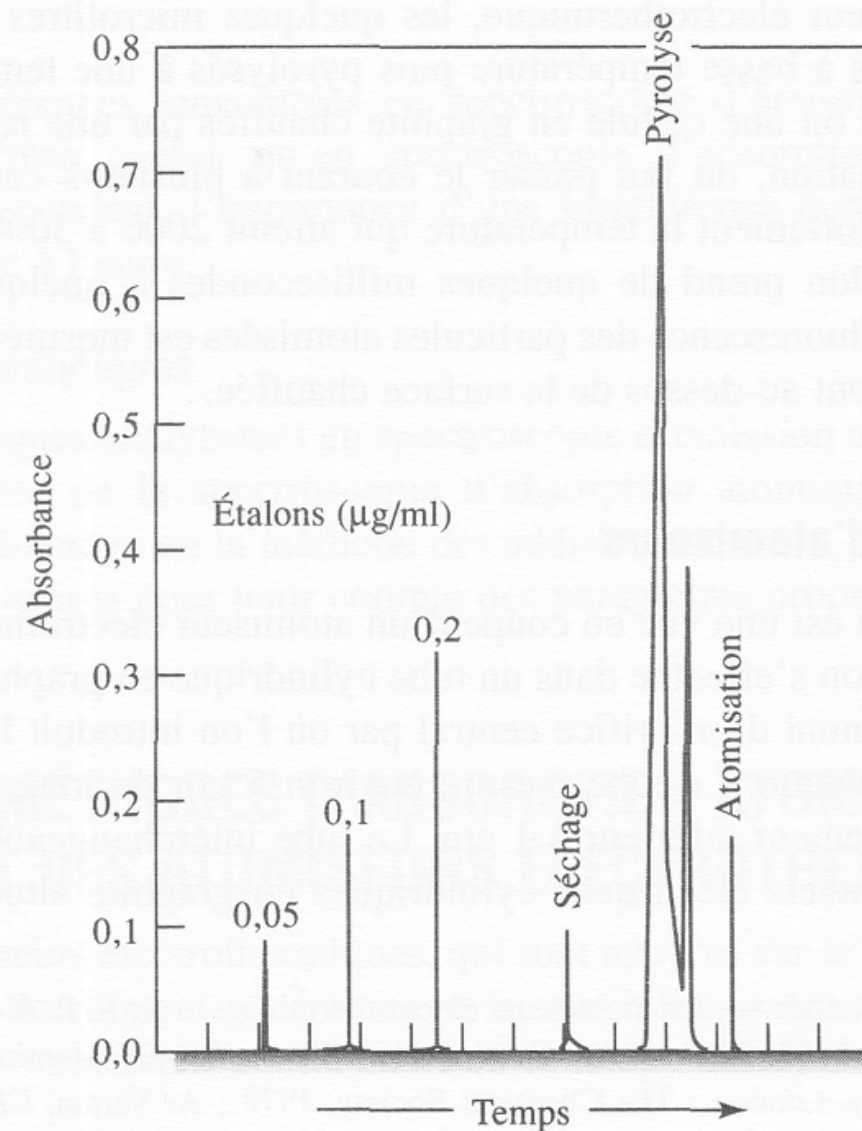
La figure représente les signaux de sortie d'un spectrophotomètre d'AA équipé d'un atomiseur à tube de graphite, obtenus lors de l'analyse d'un échantillon de 2 μL de jus d'orange.

Le groupe des pics situés à droite a été enregistré en fonction du temps à la l.o d'un pic du Pb. Ces pics sont probablement dus à la combustion de particules pendant le séchage et la pyrolyse.

Les 3 pics de gauche sont ceux d'étalons de Pb.

Figure 13

Signal de sortie d'un spectrophotomètre équipé d'un atomiseur électrothermique. Les temps de séchage et de pyrolyse sont respectivement de 20 et 60 s. (Document de Varian Instrument Division, Palo Alto, CA.)

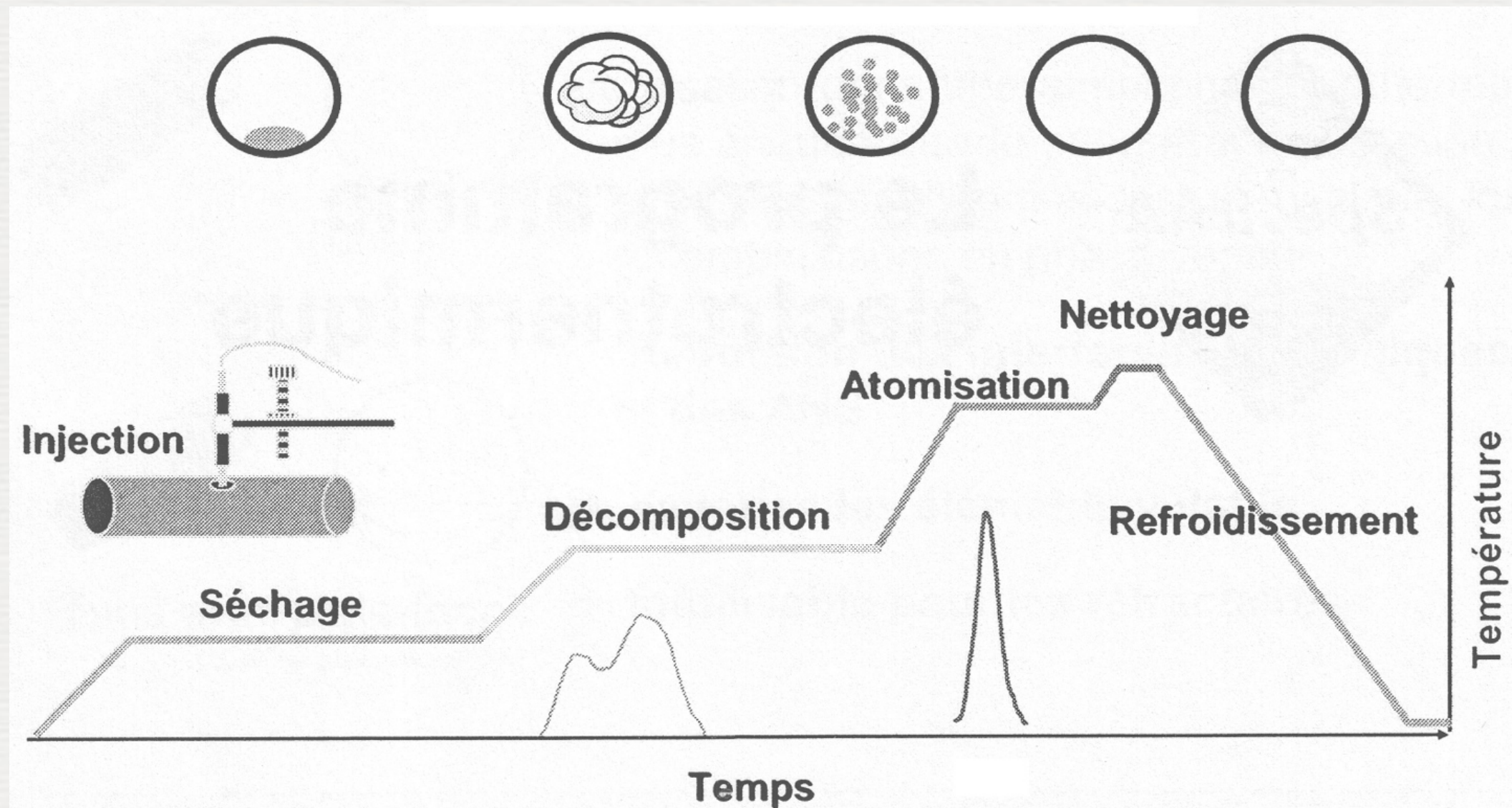


Le pic de l'échantillon situé à l'extrême droite indique que le jus de fruit contient 0,1 $\mu\text{g/mL}$ de Pb.

■ 3) Le programme électrothermique

■ 3.1 Introduction

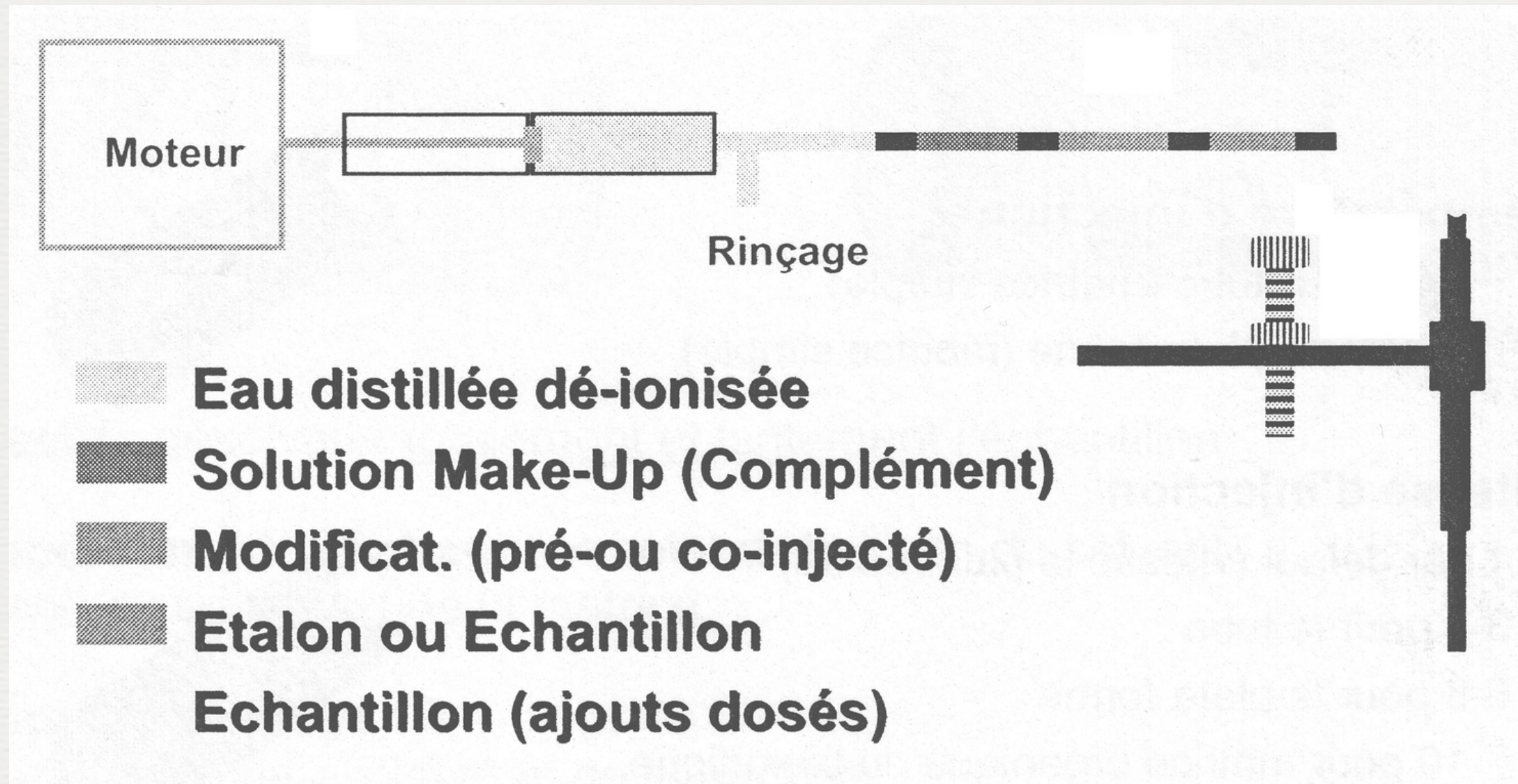
Une fois introduit dans le tube, l'échantillon subit le cycle thermique du four qui se déroule en **5 étapes** progressives : le **séchage**, la **décomposition**, l'**atomisation**, le **nettoyage**, et le **refroidissement**.



Définir le programme électrothermique revient à déterminer pour chaque élément et pour chaque matrice, la température, la durée de chaque étape ainsi que la vitesse de montée entre chaque étape.

■ 3.2 L'injection

Pour assurer une bonne répétabilité d'injection de ces micro-quantités en général entre 10 et 25 μL de volume total, le four est équipé d'un **passeur**. La **seringue**, entraînée par le moteur pas à pas, **aspire dans le capillaire le ou les volumes demandés**, séparés par des bulles d'air.

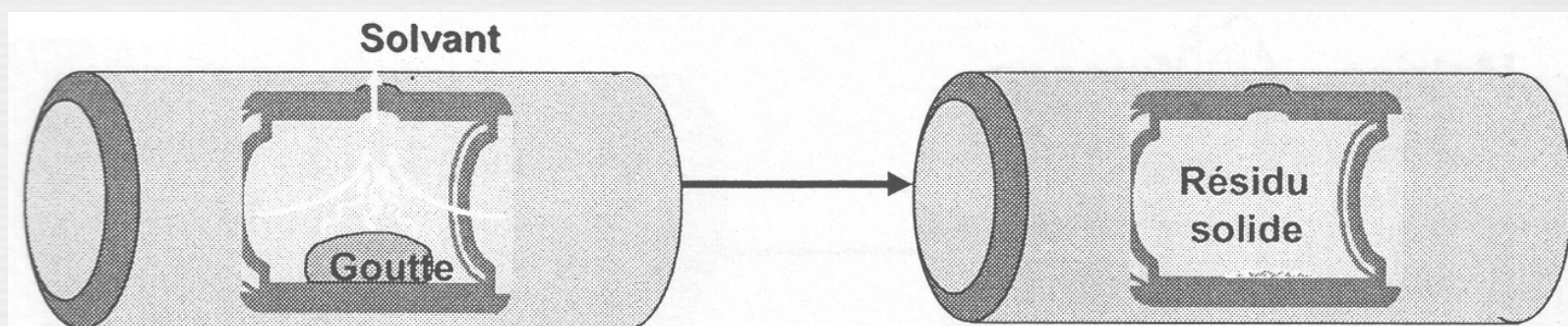


Le passeur permet l'injection de différents volumes d'une solution étalon pour créer la gamme d'étalonnage. Les dilutions et les ajouts dosés sont également gérés automatiquement par le passeur.

■ 3.3 Le séchage

Le séchage consiste à désolvater l'échantillon. L'évaporation du solvant laisse un film solide de résidu à la surface de l'atomiseur.

Le séchage peut comporter plusieurs étapes, et doit atteindre une température légèrement inférieure à la température d'ébullition du solvant et dure 3-4 secondes par μL injecté. Ces étapes dépendent donc de la nature du solvant ainsi que du volume injecté. Le séchage doit être complet pour éviter une ébullition brusque dans l'étape suivante, ce qui entraînerait des projections et donc des pertes d'échantillon.



Objectif : désolvater totalement et lentement l'échantillon

Température de séchage : $<$ point d'ébullition du solvant
dépend du solvant et de la matrice

Temps de séchage : 3-4 s / μl
dépend du volume injecté et de la matrice

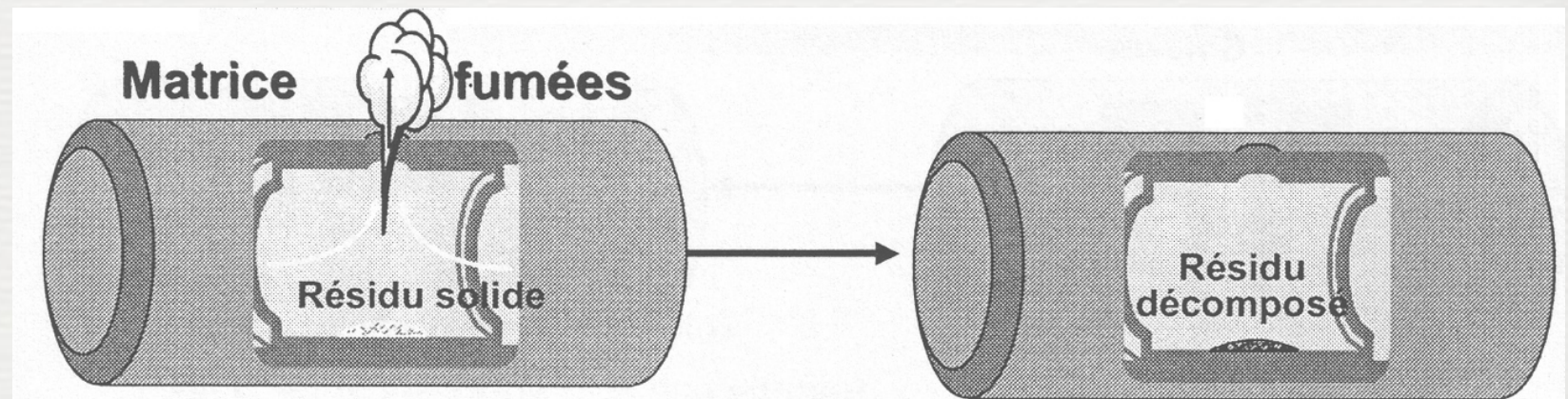
Un séchage trop rapide se traduit par un signal bruiteux ou un pic pendant l'étape de séchage. L'étape de séchage a une forte influence sur la répétabilité de l'analyse.

Le programme par défaut est établi pour 20 μL environ d'échantillon aqueux acidifié à 1 % HNO_3 .

■ 3.4 La décomposition

La décomposition consiste à simplifier au maximum la matrice.

Il s'agit de l'étape la plus importante car il est indispensable de ne pas perdre l'élément recherché tout en atteignant des températures suffisamment élevées pour détruire la matrice. la décomposition de la matrice est nécessaire afin de minimiser le risque d'interférences chimiques et d'absorptions non spécifiques et afin que la matrice ne gêne pas l'atomisation de l'élément.



Objectif : détruire la matrice, sans volatiliser l'élément

Température de décomposition : (350-1600°C)

suffisante pour détruire la matrice mais pas trop élevée afin de ne pas volatiliser l'élément dans le milieu

Vitesse de décomposition : 20-200°C/sec
(selon la complexité de la matrice)

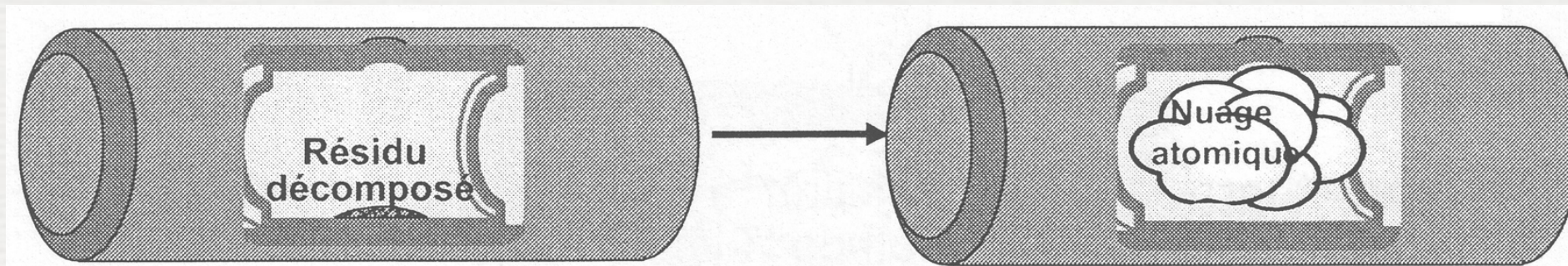
Cette étape est ainsi délicate dans le cas de la détermination d'éléments volatils et dans le cas de matrice complexe nécessitant une température de décomposition élevée. Par ailleurs, c'est durant cette étape que des réactions chimiques ont lieu (telles que la formation d'oxydes ou de carbures).

La température de décomposition doit être déterminée en fonction de la forme chimique de l'élément et de la matrice dans l'échantillon.

Par exemple, pour éliminer une matrice chargée en sels ou une matrice biologique, la température de décomposition doit être plus élevée que pour une matrice aqueuse. Dans le cas où la matrice ne peut être éliminée complètement, une correction d'absorptions non spécifiques est indispensable (**utilisation d'une lampe deutérium**).

■ 3.5 L'atomisation

L'atomisation, comme son nom l'indique, consiste à atomiser l'élément dosé, c'est-à-dire à casser les molécules et rendre les atomes libres.



Objectif : créer un choc thermique visant à atomiser l'élément afin que les atomes puissent ensuite absorber l'énergie du faisceau lumineux

Température d'atomisation : 1600 - 2800°C

Vitesse d'atomisation : 1000 - 2000°C/sec

} selon les éléments, le
support d'atomisation, le
modificateur utilisé

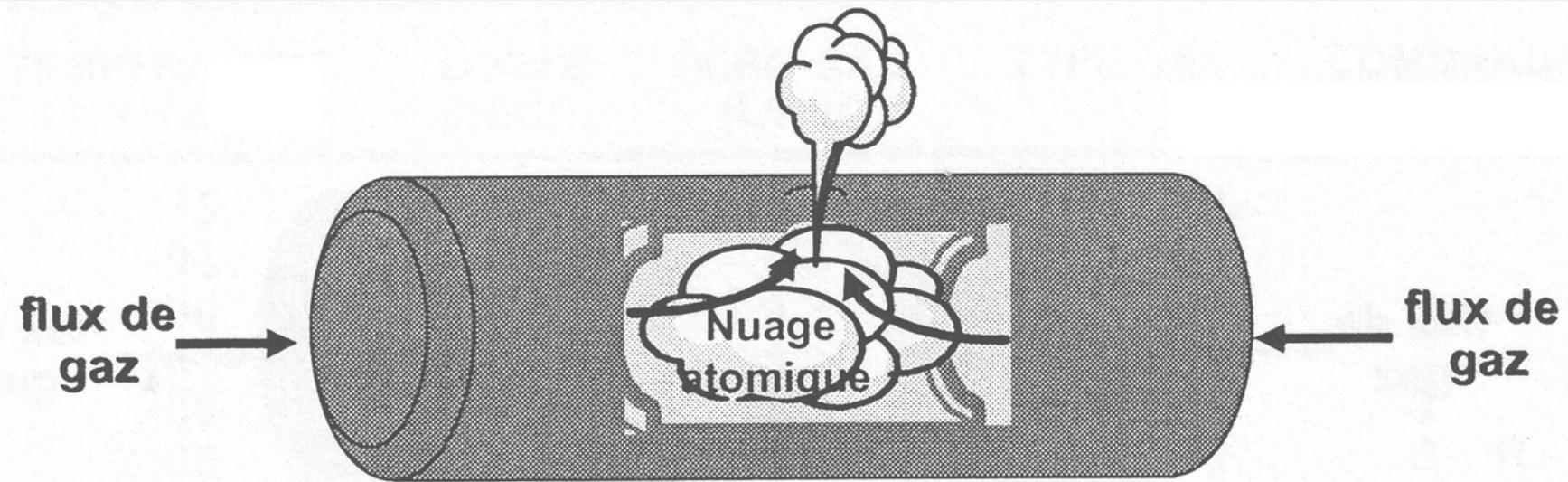
Flux d'argon interrompu

Durant l'atomisation, le balayage du tube par le gaz inerte doit être interrompu afin de garder les atomes en suspension le plus longtemps possible dans le tube pour qu'ils puissent absorber l'énergie du faisceau lumineux.

La température d'atomisation est caractéristique de l'élément dosé et du support utilisé (tube ou plateforme). Il est toujours utile de la minimiser afin de limiter la dégradation du tube, mais sans perdre en sensibilité et en stabilité et sans générer d'interférences de matrice.

La montée en température est très rapide (entre 1000 et 2000 °C/s) et permet un choc thermique nécessaire à la vaporisation, la dissociation et l'atomisation.

■ 3.6 Le nettoyage



Objectif : éliminer les résidus et éviter un effet mémoire

Température de nettoyage : $> T^{\circ}\text{C}$ d'atomisation et $> 2400^{\circ}\text{C}$

Durée de nettoyage : 2 sec

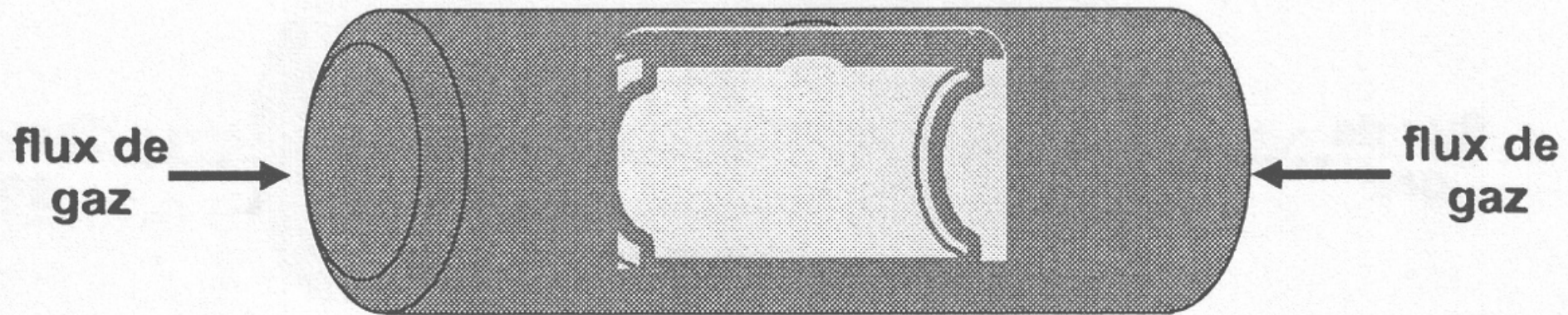
Avec flux d'argon

Après l'atomisation, une **étape de nettoyage sous courant d'argon** pendant 2 secondes à une température un peu plus élevée que la température d'atomisation, supérieur à 2400°C (2600°C pour Al) mais inférieure à 2800°C **permet d'éviter un éventuel effet mémoire, d'éliminer les éventuels résidus** et les éléments concomitants **dans l'échantillon.**

Cette étape est nécessaire à la préparation du tube pour l'injection suivante.

■ 3.7 Le refroidissement

L'injection des répliques n° 2 à n est réalisée dès la fin du programme de la réplique n° 1, le système, sans refroidissement, n'aurait pas le temps de retrouver une température suffisamment basse pour l'injection de la solution suivante. Il est nécessaire pour une répétabilité correcte de préparer parfaitement le système avant chaque injection.



Objectif : préparer le tube à l'injection suivante

Température de nettoyage : $\leq$ Température d'injection

Durée de nettoyage :

- descente en température la plus rapide possible
- maintien de cette température 10-20 s (surtout en ptf)

Avec flux d'argon

■ 4) Applications

Les atomiseurs électrothermiques offrent l'avantage d'une sensibilité extrêmement élevée pour de petits volumes d'échantillon.

en général, ces volumes sont compris entre 0,5 et 10 μL . Les limites absolues de détection de l'élément analysé sont de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-13} g.

Avec les méthodes électrothermiques, l'incertitude relative est d'environ 5 à 10 %, alors qu'elle n'excède pas 1 % pour l'atomisation de flamme ou à plasma.

Par ailleurs, ces méthodes sont assez lentes, nécessitant plusieurs minutes par élément. Un autre inconvénient résulte des interférences chimiques qui sont souvent plus importantes avec ce type d'atomiseur.

Ceci explique pourquoi l'atomisation électrothermique ne s'utilise que lorsque le seuil de détection de l'atomisation de flamme ou plasma excède la valeur requise.

■ IV - Les méthodes d'émission atomique utilisant des sources à plasma

Par définition, un plasma est un mélange gazeux conducteur contenant une cc appréciable de cations et d'e⁻. Dans le plasma à Ar utilisé pour les analyses d'émission, les ions Ar et les e⁻ sont les espèces conductrices principales, bien que les cations de l'échantillon contribuent également à la conductivité.

Une fois formés, les ions Ar sont capables d'absorber ce qu'il faut de puissance d'une source externe pour maintenir la température à une valeur telle que toute ionisation ultérieurement entretienne indéfiniment le plasma; on peut ainsi atteindre des températures de 10000 K.

On utilise 3 sources de puissance en spectroscopie de plasma à Ar.

L'une d'entre elles est une source de tension continue capable de maintenir un courant de plusieurs ampères entre des électrodes placées au sein du plasma d'argon. Les 2 autres sont de puissants générateurs de fréquences radio ou micro-onde à travers lesquels on fait passer un courant d'argon. De ces 3 sources, celle à fréquence radio génère un **plasma à couplage inductif (ICP)** qui offre les plus grands avantages en termes de sensibilité et d'absence d'interférence.

D'autre part, la **source à plasma à courant continu (DCP)** présente les avantages de la simplicité et d'un moindre coût.

■ 1) La source de plasma à couplage inductif (ICP)

La figure représente une torche à plasma à couplage inductif. Elle est constituée de tubes en quartz coaxiaux dans lesquels circule de l'Ar, à raison de 11 à 17 L/min.

Une bobine d'induction refroidie par eau entoure le sommet de ce tube; elle est alimentée par un générateur de fréquence radio capable de fournir 2 kW de puissance à environ 27 MHz.

L'ionisation du flux d'Ar est amorcée par la décharge d'une bobine Tesla. Les ions et les e^- ainsi créés interagissent avec le champ magnétique variable (schématisé par la boucle H) produit par la bobine d'induction I.

Cette interaction contraint les ions et les e^- à décrire à l'intérieur de la bobine une trajectoire circulaire (**ils sont ainsi confinés**).

Le milieu, qui devient de plus en plus conducteur, **s'échauffe considérablement par effet Joule**.

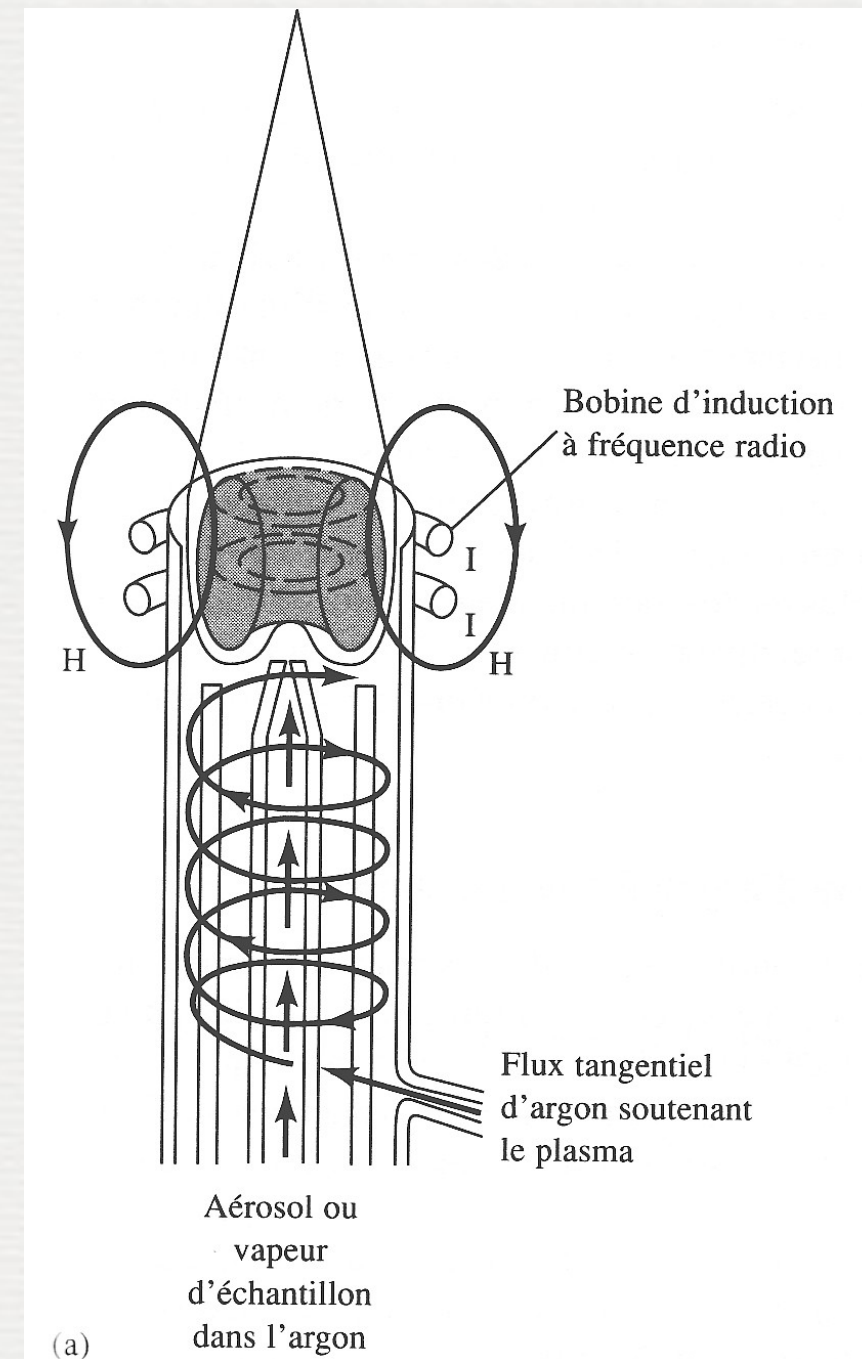


Figure 14

(a) Source à plasma à couplage inductif.

Remarque : la température très élevée du plasma (8000 à 10000 K) impose l'isolation thermique du cylindre en quartz extérieur, que l'on réalise en maintenant un flux tangentiel d'Ar autour des parois du tube, comme l'indique la flèche en spirale. Ce flux tangentiel refroidit les parois internes du tube centrale et il maintient l'axe du plasma.

■ 1.1 Injection de l'échantillon

Un courant d'Ar dont le débit est d'environ 1 L/min amène l'échantillon par le tube central en quartz jusqu'au plasma.

L'échantillon peut être un aérosol, une vapeur produite thermiquement ou une poudre finement divisée.

■ 1.2 Aspect et spectre du plasma

Le plasma présente un coeur blanc brillant très intense, surmonté d'une extrémité en forme de flamme. Le coeur, qui s'étend sur qqs mm au-dessus du tube, produit un spectre continu superposé au spectre atomique de l'Ar. Le fond continu s'estompe et le plasma devient transparent, dans la zone située de 10 à 30 mm au-dessus du coeur.

La zone d'observation se situe entre 15 et 20 mm au-dessus de la bobine d'induction. Dans cette région, le rayonnement continu ne contient plus aucune des raies de l'Ar et convient bien aux mesures spectrales. Les raies qui sont les plus apparentes dans cette région du plasma sont celles d'ions tels que Ca^+ , Cd^+ , Cr^+ et Mn^+ .



■ 1.3 Atomisation et ionisation de l'analyte

Avant d'atteindre la zone d'observation dans le plasma, les atomes de l'échantillon passent environ 2 ms dans une région où la température est comprise entre 6000 et 8000 K. Ces temps de séjour et ces températures sont 2 à 3 fois plus élevés que ceux atteints dans les flammes les plus chaudes (acétylène-protoxyde d'azote). Il en résulte une atomisation plus complète et moins d'interférences.

D'autre part, l'atomisation se produit dans un milieu chimiquement inerte, ce qui allonge la durée de vie de l'analyte. De plus, et contrairement aux sources à flamme, le profil de température du plasma est relativement uniforme. Il s'ensuit que les courbes d'étalonnage restent en général linéaires dans un domaine de cc s'étendant sur plusieurs puissances de dix.

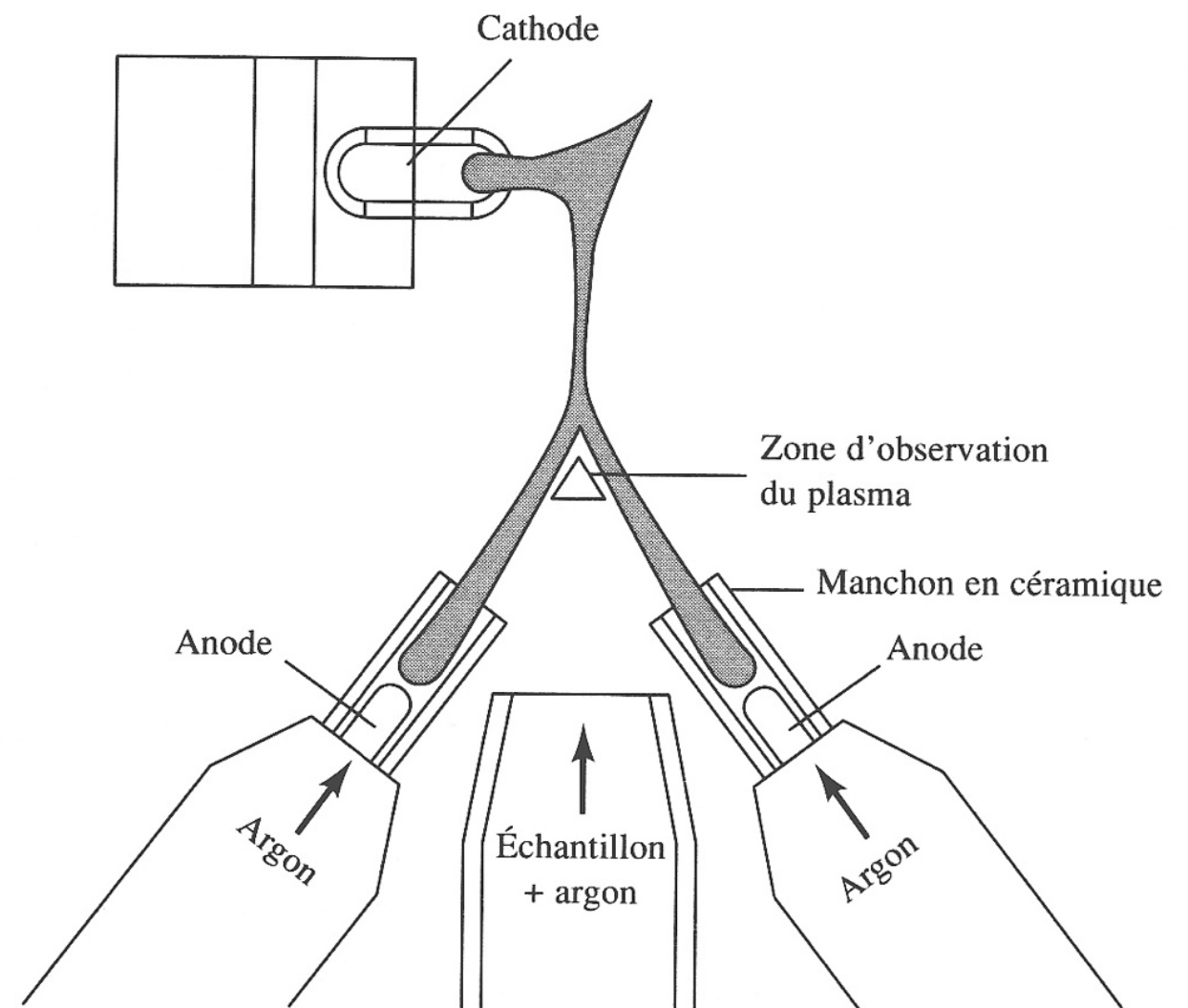
2) La source de plasma d'argon à courant continu (DCP)

La figure ci-contre représente le schéma d'une source à plasma à courant continu bien adapté à l'excitation de spectre d'émission.

Elle est constituée de 3 électrodes formant un Y renversé. Une anode en graphite est située dans chaque branche du Y et une cathode en tungstène est placée à la base du Y. L'Ar circule des 2 blocs anodiques vers la cathode. Le jet de plasma se forme en mettant momentanément la cathode en contact avec les anodes.

L'Ar s'ionise et le courant ainsi déclenché (≈ 14 A) génère des ions supplémentaires qui alimentent indéfiniment le plasma.

La température au coeur de l'arc est de l'ordre de 10000 K et celle de la zone d'observation de 5000 K. L'échantillon est aspiré dans la région comprise entre les 2 branches du Y où il est atomisé, excité, et où son spectre est observé.



(b)

Figure 14 (b) Jet de plasma à trois électrodes à courant continu.

La limite de sensibilité pour le DCP est au mieux du même ordre de grandeur que celle associée à l'ICP. La reproductibilité des deux techniques est comparable.

La consommation d'Ar est beaucoup moins importante pour le DCP et son alimentation auxiliaire est plus simple et moins coûteuse.

Cependant, les électrodes en graphite doivent être remplacées au bout de qqs heures alors que la source à plasma à couplage inductif ne nécessite qu'un entretien extrêmement réduit.

■ 3) Les appareils de spectroscopie à plasma

Plusieurs fabricants proposent des appareils de spectroscopie d'émission à plasma. En général, ils comprennent un spectrophotomètre à réseau UV-Visible de grande qualité et un PM.

De nombreux appareils sont automatisés de manière à relever successivement des spectres complets.

D'autres appareils possèdent plusieurs tubes PM dans leur plan focal, de sorte que les raies de plusieurs éléments (2 douzaines ou plus) peuvent être contrôlées simultanément. Ces instruments étant très coûteux.

■ 4) Applications quantitatives des sources à plasma

Il est indiscutable que les sources ICP et DCP fournissent de meilleures données analytiques quantitatives que les autres sources d'émission. L'excellence des performances résulte de la stabilité élevée, du faible bruit, du fond continu peu intense et de l'absence d'interférence si la source est utilisée dans les conditions expérimentales appropriées.

En ce qui concerne la limite de détection, les performances de la source ICP sont quelques peu supérieures à celles de la source DCP. Cette dernière est toutefois moins coûteuse tant à l'achat qu'à l'entretien et elle s'adapte parfaitement à des applications très diverses.