



2^{ème} année BTS Bioanalyses et Contrôles
& BTS Biophysicien

Théorie en SAA



L. GODIN
<http://ligodin.free.fr>

godin.lionel@orange.fr

TP n°1 : DOSAGE DU PLOMB ET DU CUIVRE DANS L'EAU PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

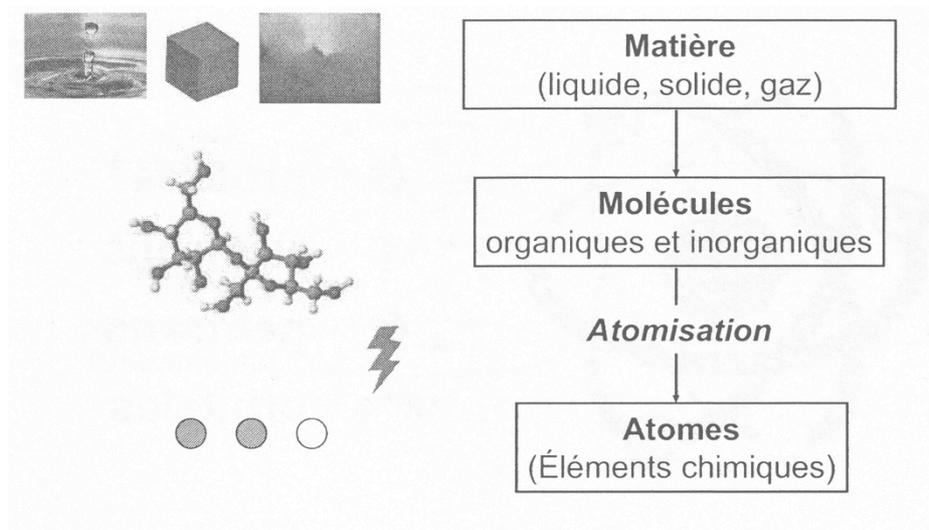
1. Principe	3
1.1. Organisation de la matière	3
1.2. Comportement de l'atome et description	3
1.3. Absorption et loi de Beer-Lambert	6
1.4. Mesure de l'absorbance	8
2. Instrument et composant	9
2.1. Description de l'appareil	9
2.2. La lampe à cathode creuse	10
2.3. Le monochromateur	11
2.4. Le détecteur	13
2.5. Le four	14
3. Le programme électrothermique	16
3.1. Introduction	16
3.2. L'injection	17
3.3. Le séchage	18
3.4. La décomposition	18
3.5. L'atomisation	19
3.6. Le nettoyage	20
3.7. Le refroidissement	20
3.8. Programme en tube et en plate-forme - Comparaison	21

1. Principe

C'est une **technique d'analyse élémentaire** qui couvre une large gamme d'éléments (48). Elle permet l'analyse de concentrations au niveau du $\mu\text{g/L}$ (ppb). Les différentes applications de cette technique se retrouvent dans de nombreux domaines :

- Environnement : eaux, sols, boues ...
- Cliniques : sang, sérum, urine ...
- Industrie chimique, métallurgie, géologie, industrie pharmaceutique ...

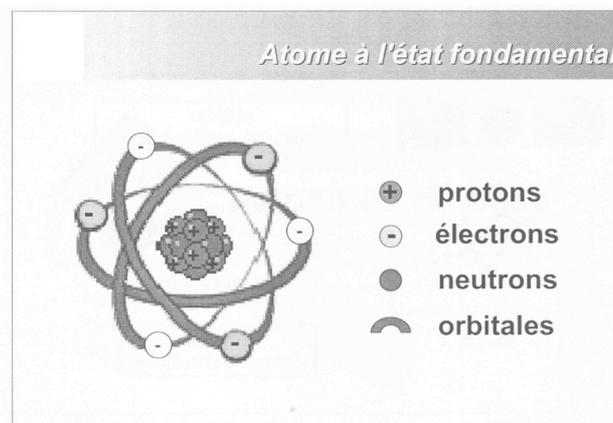
1.1. Organisation de la matière



la matière peut exister sous 3 états différents : solide, liquide et gaz. La matière est composée d'entités chimiques unitaires, les molécules, lesquelles sont constituées d'atomes.

La dissociation des atomes s'appelle l'atomisation. L'atomisation peut se produire si l'on apporte suffisamment d'énergie pour casser la liaison entre les atomes. Cette énergie dépend des liaisons établies par les éléments. En absorption atomique, l'énergie fournie pour l'atomisation est thermique. Après l'atomisation, les atomes sont libres, à l'état fondamental.

1.2. Comportement de l'atome et description



Conventionnellement, on représente l'atome comme constitué d'électrons gravitant sur des orbitales autour d'un noyau, comme le feraient des satellites autour d'une planète.

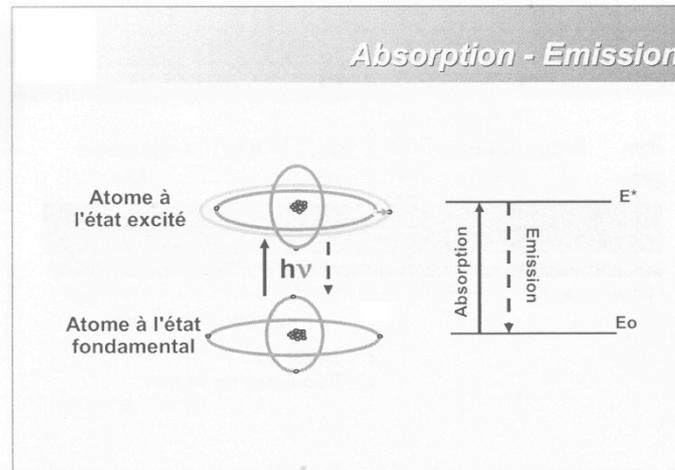
Le noyau est constitué de nucléons :

- un nombre Z de protons, déterminant la nature de l'élément chimique.
- un nombre N de neutrons.

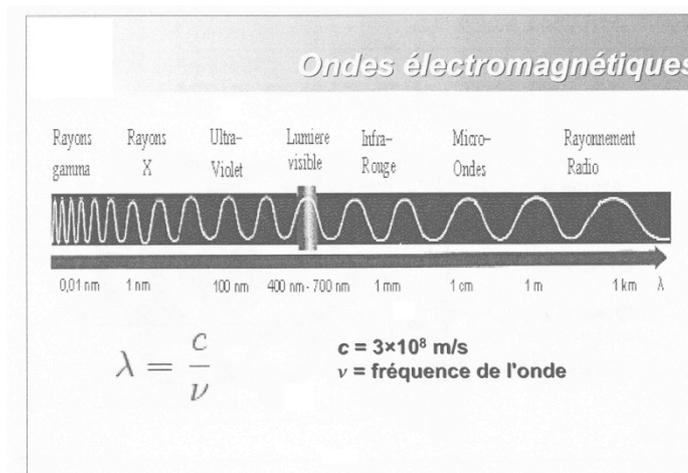
Z est le numéro atomique. Le nombre de masse A est égale à la somme $Z+N$.

Dans son état fondamental, un atome est neutre, le nombre d'électrons étant égal au nombre de protons. Les électrons, de charge négative, sont répartis par couches (K, L, M, N ...) sur des orbitales atomiques.

Chaque orbitale correspond à un niveau d'énergie. Plus l'orbitale est éloignée du noyau, plus son niveau d'énergie est important. Lorsque les électrons se trouvent sur les orbitales de plus basse énergie, l'atome est dans son état énergétique le plus stable, il est à l'état fondamental.



Lorsque l'on apporte de l'énergie thermique, cinétique ou lumineuse suffisante, les atomes initialement à l'état fondamental peuvent absorber cette énergie et passer dans un état excité. Un électron de la couche périphérique passe sur une couche supérieure d'énergie plus élevée. Il s'agit de l'absorption. Cet état est énergétiquement instable : l'atome repasse rapidement à l'état fondamental en libérant cette énergie sous la forme d'une radiation lumineuse, à une longueur d'onde caractéristique de l'atome et du niveau d'énergie de la transition. Il s'agit de l'émission. Les phénomènes d'absorption et d'émission sont donc liés : chaque fois qu'un atome absorbe de l'énergie, il la restitue sous la forme d'une raie d'émission.



Dans le cas de la SAA, l'énergie apportée et nécessaire pour l'absorption est lumineuse (rayonnement électromagnétique UV-Visible).

Une onde électromagnétique se caractérise par un flux de particules dépourvues de masse, les photons, associé au couplage d'un champ magnétique et d'un champ électrique.

La lumière désigne un rayonnement électromagnétique visible par l'oeil humain. Les ondes radio, les rayons X et γ sont également des ondes électromagnétiques. La nature de l'onde électromagnétique dépend de sa longueur d'onde et de sa fréquence puisque la longueur d'onde est liée à la fréquence.

Période T : durée d'une oscillation ;

Longueur d'onde λ : distance parcourue par la vibration durant une période ;

Fréquence ν : nombre de périodes durant une seconde ;

Vitesse de propagation de l'onde : dans le vide : $c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

L'énergie des photons est donnée par la relation de Planck : $E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda}$

h : constante de Planck = $6,62.10^{-34} \text{ J.s}$;

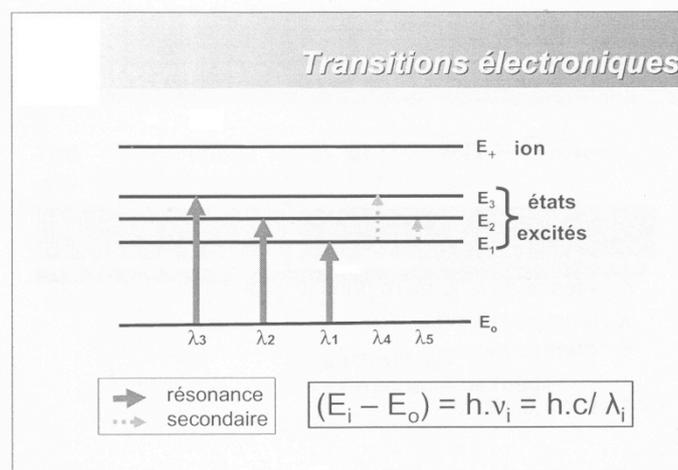
ν : fréquence en Hz ;

c : vitesse de la lumière dans le vide ;

λ : longueur d'onde en m ;

E : énergie en J.

Les photons d'une onde électromagnétique sont dotés d'une énergie déterminée par la fréquence ou la longueur d'onde. La lumière visible est donc plus énergétique que les ondes radio, et moins énergétique que les rayons X.



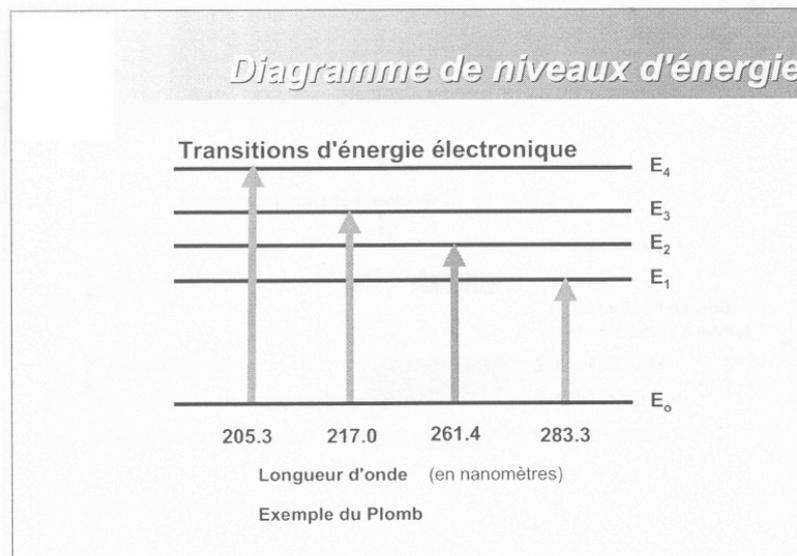
Il existe pour chaque élément, plusieurs états excités correspondant à différents niveaux d'énergie. Plus la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité est importante, plus la longueur d'onde à laquelle s'opère la transition est basse. Les transitions partant de l'état fondamental E_0 sont nommées transition de résonance.

Seules celles-ci sont utilisées en absorption atomique. Elles sont d'ailleurs peu nombreuses pour un élément donné.

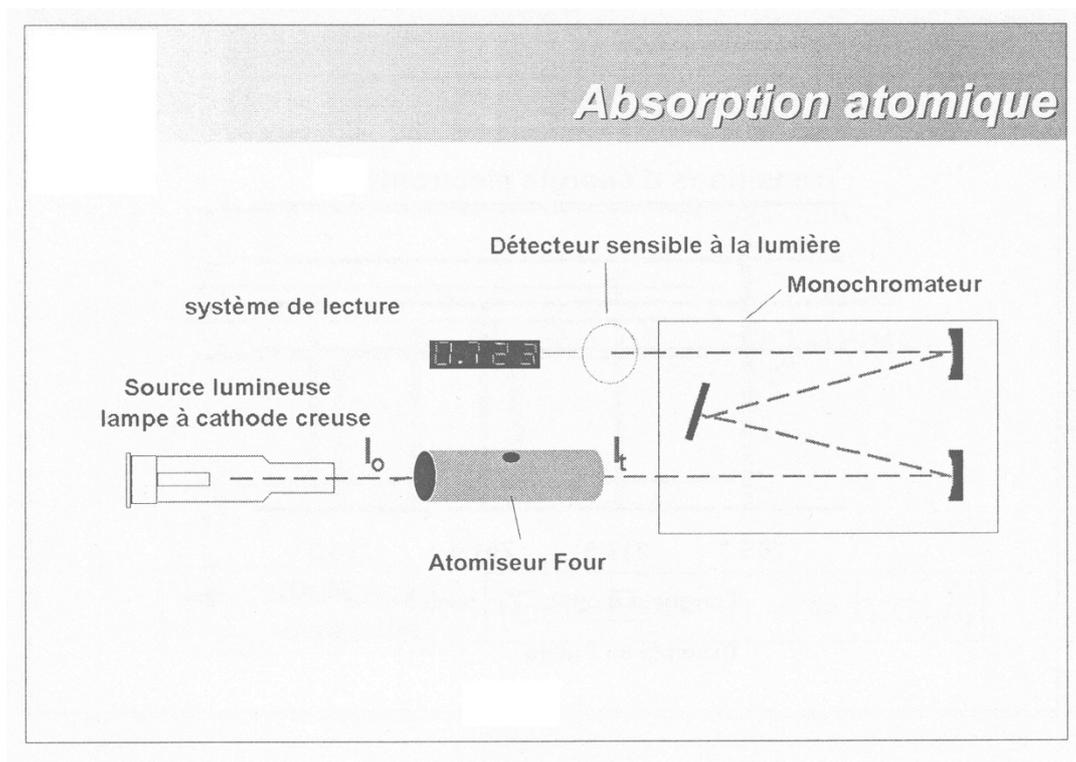
Les autres transitions secondaires (d'un état excité à un autre état excité) ne sont pas utilisables.

Les niveaux d'énergie permettant de telles transitions dépendent des lois de la mécanique quantique.

L'exemple ci-dessous, présente les transitions caractéristiques de l'élément Plomb. Il existe quatre niveaux d'énergie d'excitation associés à quatre longueurs d'onde. La longueur d'onde la plus "sensible", à 217 nm, ne correspond pas à la transition la moins énergétique.



1.3. Absorption et loi de Beer-Lambert



Pour obtenir des atomes libres à partir d'un échantillon, une technique consiste à chauffer l'échantillon dans le four afin de casser les molécules : c'est l'**atomisation**.

Une lampe à cathode creuse envoie un rayonnement électromagnétique I_0 caractéristique de l'élément dont une partie va être absorbée par les atomes de l'élément étudié. Le détecteur mesure I_0 et I_1 et en déduit l'absorbance selon la loi de Beer Lambert.

La loi fondamentale de spectrométrie est la loi de Beer Lambert. La loi établit que l'absorption est proportionnelle à la concentration des atomes absorbant la lumière dans l'échantillon :

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = k \cdot \epsilon \cdot b \cdot C \quad \Rightarrow \quad A \propto C$$

Où

A : Absorbance ; I_0 : intensité lumineuse incidente ; I_t : intensité lumineuse transmise ;
 ϵ : coefficient d'absorption ; b : trajet optique ; C : concentration.

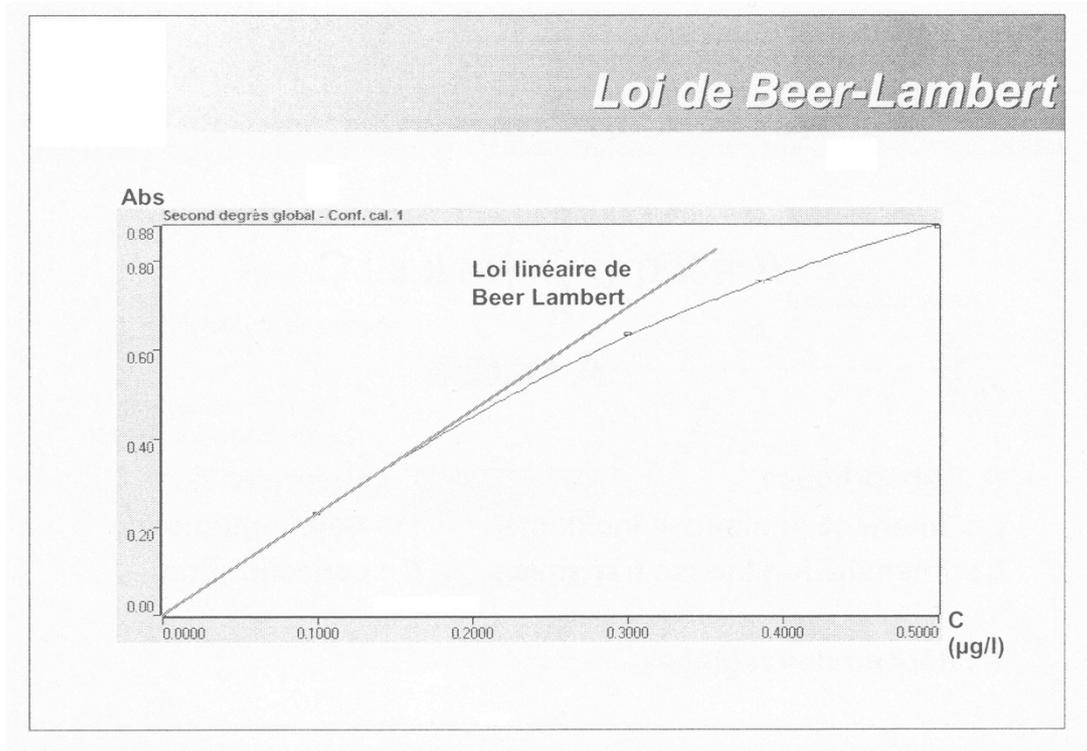
k : dépend des réglages.

Le coefficient d'absorption est une constante différente pour chaque élément et chaque longueur d'onde dans des conditions instrumentales données.

La loi de Beer n'est valable que pour des faibles concentrations à mesurer ; au-delà d'une certaine absorbance, une courbure, puis une saturation de l'absorbance est constatée. La loi linéaire de Beer n'est alors plus valable. Ce seuil de linéarité est différent d'un élément à l'autre et d'une raie à l'autre.

Il ne faut pas dépasser une absorbance de 1 en raison de la trop forte courbure due à la saturation.

Le logiciel possède des algorithmes de calcul qui permettent de travailler au delà de la zone linéaire (équations du second degré, modèle quadratique).



1.4. Mesure de l'absorbance

L'Absorbance

L'Abs varie en fonction de la masse d'atomes
 $m = C \times V$

Pour un même volume V,

Mesure du Signal

- Intégration du pic en **surface**
 - en tube
 - en plate-forme
- Intégration du pic en **hauteur** pour les éléments réfractaires dont le pic traîne :

En four graphite, le signal obtenu est de forme transitoire. Deux études sont alors possibles : en hauteur ou en surface de pic.

La mesure en surface de pic est moins influencée par des interférences chimiques qui se manifestent par un ralentissement ou une accélération de l'atomisation. L'intégration en surface de pic apporte ainsi une meilleure justesse mais également une meilleure répétabilité. L'intégration en surface est donc recommandée pour tous les éléments dont le pic revient à la ligne de base.

Dans le cas des éléments réfractaires (éléments résistants à la chaleur) dont le pic traîne, l'intégration du pic est recommandée en hauteur.

Eléments chimiques

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**															
Lanthanides	*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Actinides	**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

Volatils
 Moyennement volatils
 Réfractaires

Sont désignés comme réfractaires, les éléments qui :

- possèdent un haut point de fusion et d'ébullition (Ti, Ta, W) ;
- donnent lieu à des carbures réfractaires (Mo, V, W) ou des oxydes réfractaires (Ba, Ti).

2. Instrument et composant

2.1. Description de l'appareil

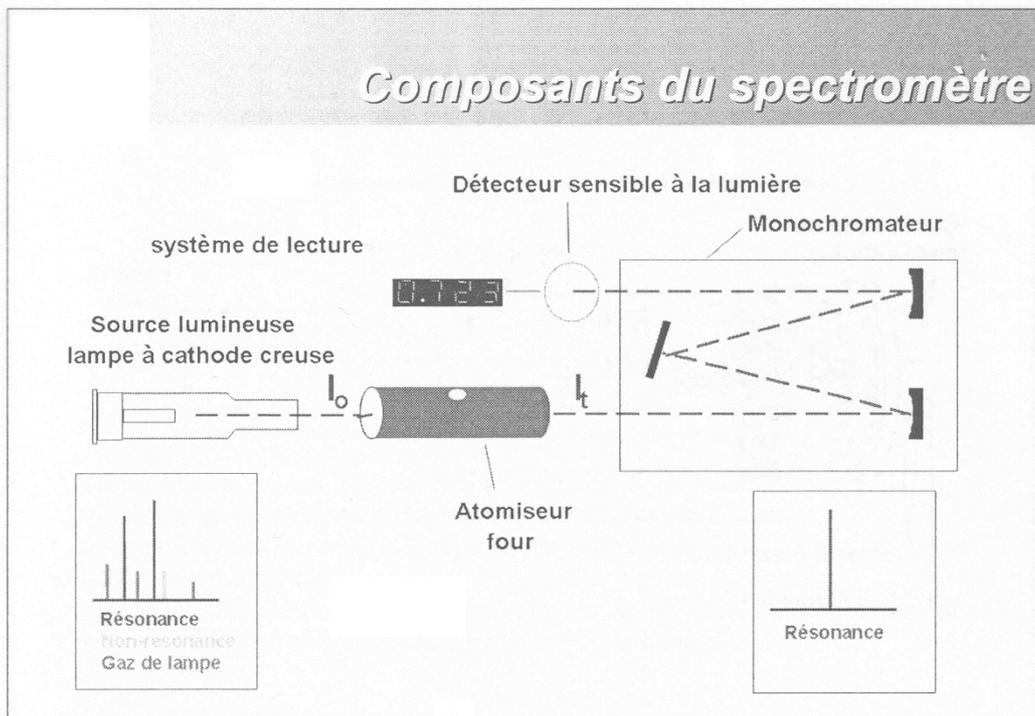
Composants du spectromètre :

- des lampes à cathode creuse ;
- un monochromateur ;
- un détecteur.

Ensemble Four :

- atomiseur à tube graphite ;
- injecteur/passeur d'échantillons ;
- tubes graphite/plates-formes.

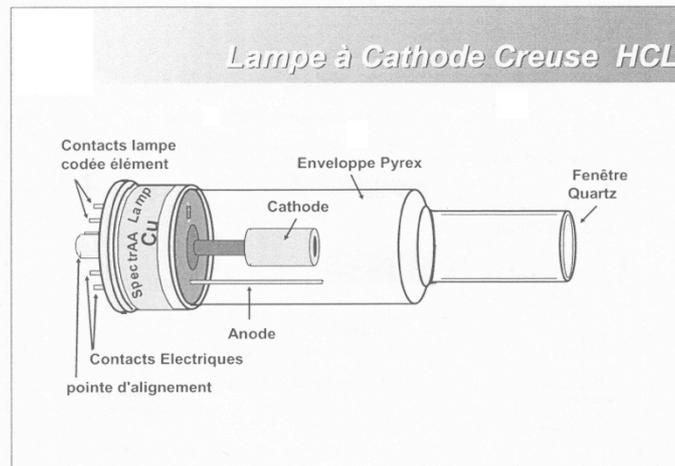
Le spectromètre peut être schématisé comme ci-dessus :



La source de radiations caractéristiques de l'élément à doser (la lampe à cathode creuse) est focalisée dans l'atomiseur. Une partie de ce rayonnement est absorbée par les atomes formés de l'élément dans l'atomiseur (le four) ; le rayonnement I_t est ensuite envoyé dans le monochromateur afin d'isoler la radiation de sensibilité souhaitée ; le détecteur quantifie ensuite l'intensité I_t .

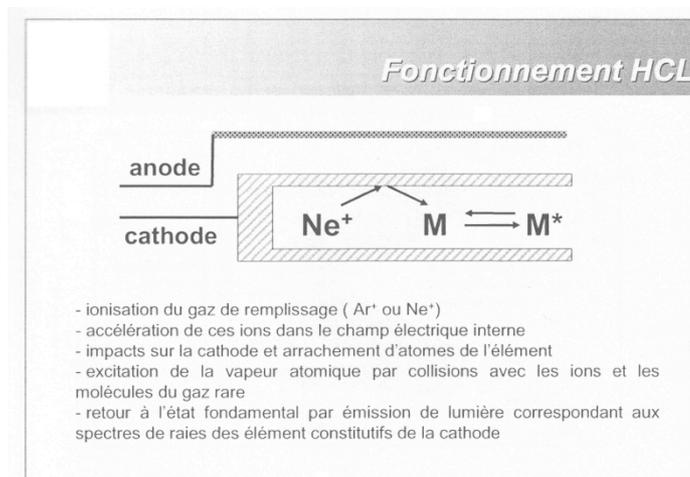
La mesure de l'intensité initiale I_0 , selon le type d'instrument utilisé, est effectuée en temps partagé avec l'énergie I_t (appareil double faisceau), ou au début du cycle d'analyse (appareil simple faisceau).

2.2. La lampe à cathode creuse



La **lampe à cathode creuse** (HCL : Hollow Cathod Lamp), codée ou non, est le type de source usuel en absorption atomique : elle est simple, robuste, et émet un spectre d'émission caractéristique de bonne qualité avec des raies fines et relativement intenses pour un coût raisonnable. Il est nécessaire de faire préchauffer la lampe 5 à 10 minutes afin d'obtenir une stabilité d'émission en terme de largeur de raie.

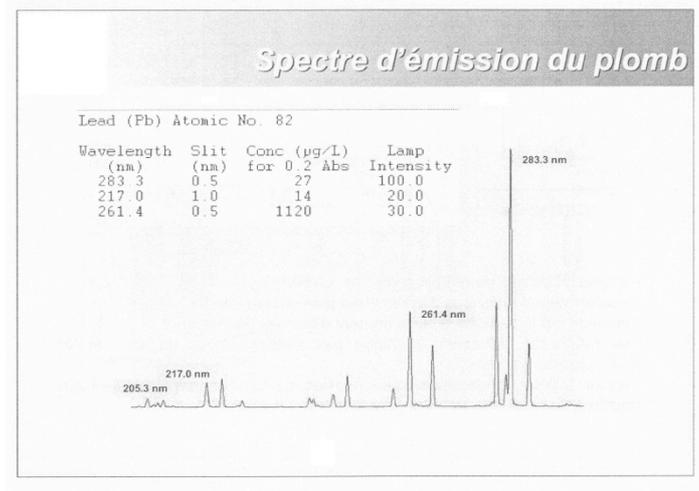
L'enceinte de la lampe est remplie avec un gaz rare (néon ou argon) sous basse pression. La lampe contient une anode de forme quelconque et une cathode cylindrique de même nature que l'élément à doser.



En appliquant une tension suffisante de 400 à 500 V entre l'anode (fil épais de zirconium) et la cathode, une décharge se produit et ionise le gaz inerte (Ne ou Ar) présent dans le cylindre en verre sous une pression de quelques millibars. Les ions positifs formés bombardent la cathode et arrachent des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs. Le retour à l'état fondamental des atomes provoque l'émission de plusieurs raies caractéristiques dont les raies de résonance de l'élément étudié. La lampe émet ainsi le spectre d'émission de l'élément étudié.

La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

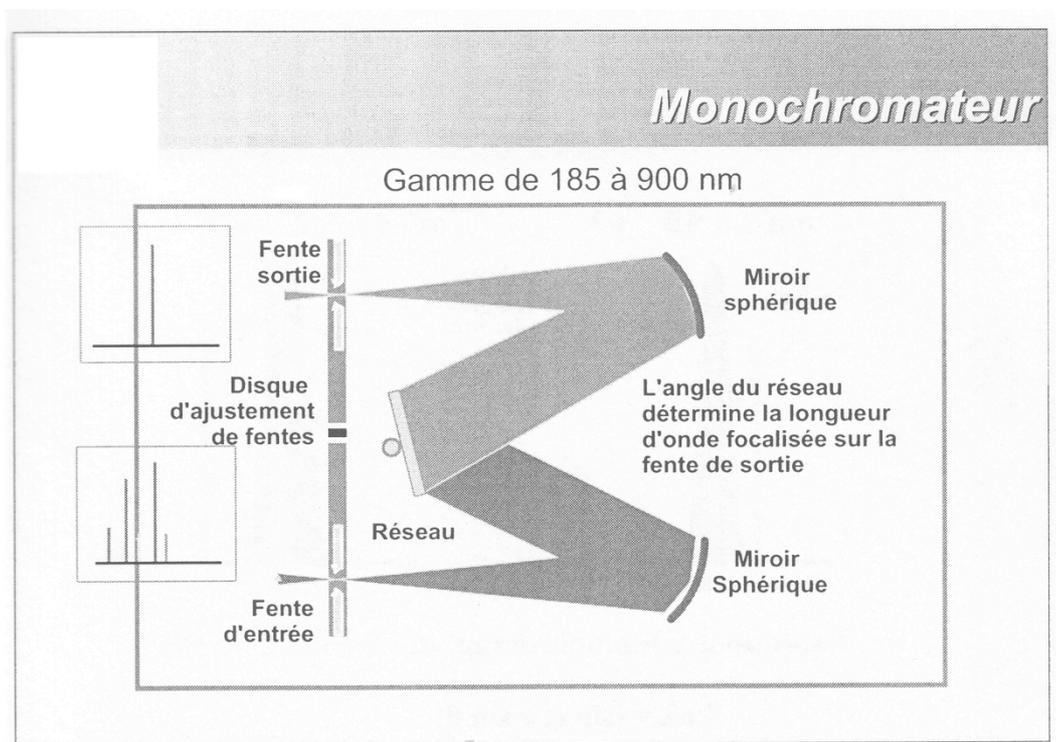
Exemple :



Le spectre d'émission de la cathode creuse présente plusieurs raies :

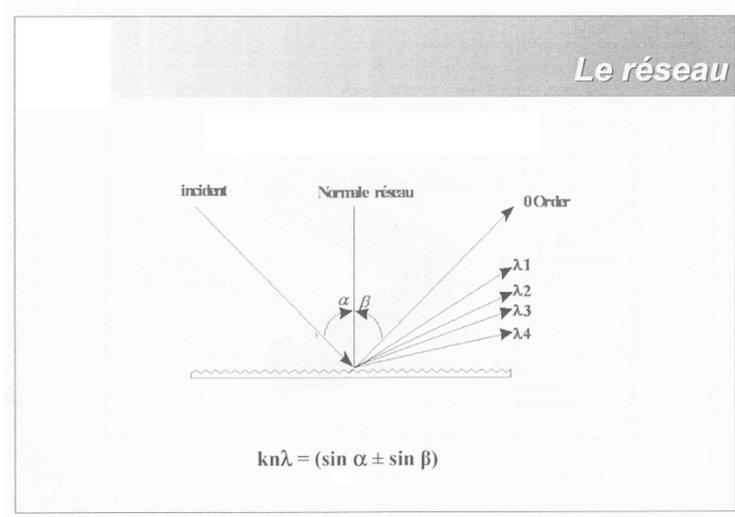
- les raies de résonance et les raies secondaires de l'élément étudié, les raies du gaz de la lampe, des raies d'impuretés ;
- Le rôle du monochromateur consiste à isoler la radiation d'émission souhaitée parmi celles émises par la lampe source, afin d'effectuer la mesure sur la raie de résonance dont la sensibilité correspond à notre besoin.

2.3. Le monochromateur



Un **monochromateur** est un dispositif permettant, à partir d'un faisceau incident polychromatique, de sélectionner une radiation de longueur d'onde particulière. Le **faisceau incident est diffracté par un réseau** puis un miroir permet de focaliser la radiation désirée sur la fente à travers laquelle le détecteur reçoit la lumière émise. La **fente est à dimension variable**, et permet d'adapter la résolution spectrale selon le besoin d'une séparation plus ou moins fine des raies du spectre de la lampe.

Le **réseau holographique** est un bloc de silice sur lequel sont imprimés des traits (1200 à 1800 traits par mm) :



On fait défiler les différentes longueurs d'onde en tournant le réseau, concrètement en faisant varier l'angle α entre le faisceau incident et la normale du réseau. Le réseau spectrométrique produit un spectre de la lumière collectée de la lampe à cathode creuse. La relation entre la longueur d'onde de la lumière incidente, la lumière diffractée et les paramètres du réseau est la suivante :

$$k.n.\lambda = (\sin\alpha \pm \sin\beta)$$

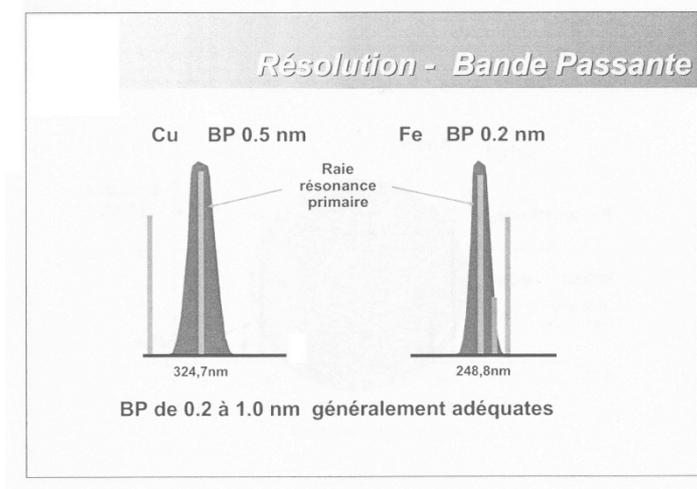
Où λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté, n est le nombre de traits par mm du réseau de diffraction, α est l'angle entre le faisceau incident et la normale du réseau, β l'angle entre le faisceau de la lumière diffractée et la normale. Le terme k peut avoir les valeurs 0, 1, 2, 3, ... et est appelé l'ordre de diffraction.

Lorsque $k = 0$, $\alpha = \beta$, et le réseau fonctionne alors comme un miroir plan (aucune diffraction à l'ordre 0).

Lorsque $k = 1$, $\alpha = \beta$, le spectre est appelé "spectre d'ordre 1", lorsque $k = 2$, le spectre est appelé "spectre d'ordre 2", et ainsi de suite.

En SAA, seul l'ordre 1 du réseau est utilisé.

La **largeur de fente** (mm) est directement liée à la **bande passante** (nm).

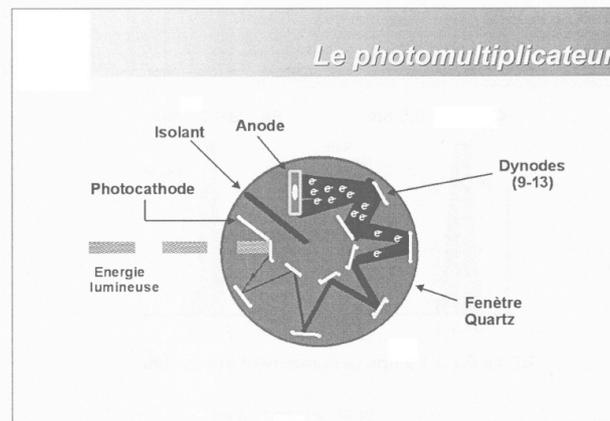


Un exemple de besoins de séparation différents, conduisant à des réglages de bande passante spectrale différents :

- Cu à 324,7 nm : aucune raie environnante n'est absorbable par l'élément Cu, il n'est pas utile de réduire la bande passante pour obtenir une résolution plus faible.
- Fe à 248,3 nm : une autre raie de Fe à 248,8 nm, de sensibilité deux fois plus faible, serait prise en compte par le détecteur si on choisit dans ce cas une bande passante de 0,5 ou pire de 1 nm ; le choix de la BPS de 0,2 nm évite la perte de sensibilité certaine s'il est adopté une fente plus large.

Le réglage par défaut de la bande passante, dans le logiciel SpectrAA, est un bon compromis pour obtenir une sensibilité, une linéarité et un bruit "corrects", pour un élément et une longueur d'onde donnée. Il est recommandé de ne jamais sélectionner une bande passante supérieure à celle par défaut.

2.4. Le détecteur

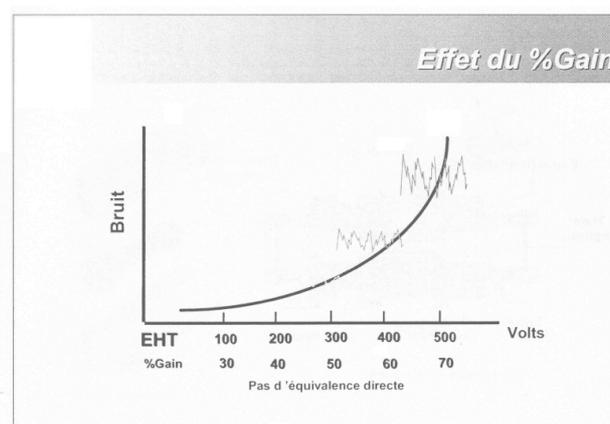


Les intensités lumineuses I_0 et I_t sont reçues alternativement par le photomultiplicateur. Ce détecteur de photons transforme le signal lumineux en courant.

Le photomultiplicateur contient une photocathode qui a la propriété de générer un flux de quelques électrons fonction de l'énergie lumineuse reçue, dans le domaine UV ou visible.

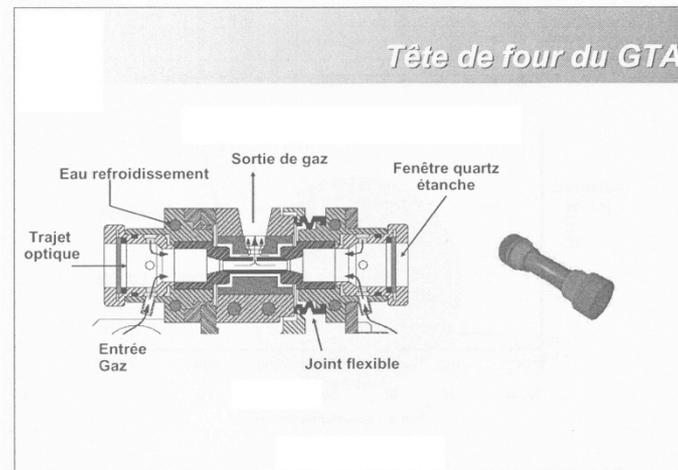
Les photons frappent la surface semi-conductrice de la première dynode (la photocathode) et provoquent l'émission d'électrons secondaires qui, attirés par une différence de potentiel, heurtent à nouveau la paroi de la seconde dynode générant à nouveau des électrons secondaires et ainsi de suite jusqu'à l'anode où le courant est mesuré. Ce flux d'électrons initial est ainsi amplifié par accélérations successives sur la série de dynodes portées à des potentiels de plus en plus importants jusqu'à l'anode finale.

La **tension appliquée** au photomultiplicateur où le **% gain** représente l'amplification électronique nécessaire pour observer dans de bonnes conditions l'énergie lumineuse de la lampe reçue par le détecteur. Plus cette énergie est faible, plus le photomultiplicateur amplifie le signal, donc plus le signal est bruité.



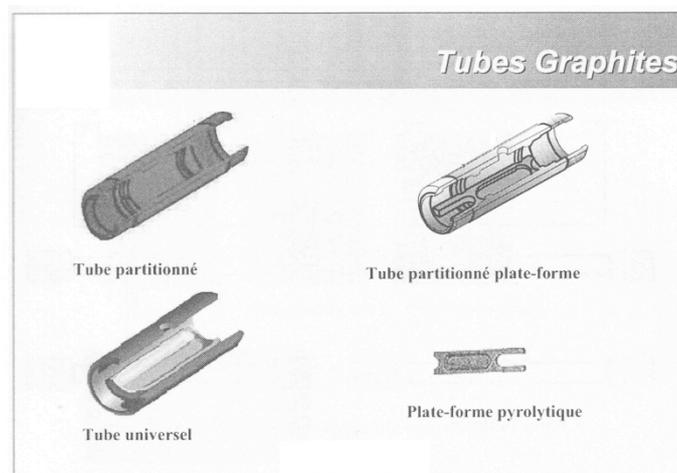
Le suivi de EHT ou % gain permet le suivi de l'état de la lampe et de vérifier que la lampe est bien réglée.

2.5. Le four



Quelques microlitres d'échantillon sont introduits dans le tube placé dans la tête de four entre deux électrodes. Le four est balayé par un flux de gaz inerte (off pendant l'atomisation), l'argon pour protéger le tube d'une oxydation par l'oxygène atmosphérique qui le détériorerait et pour éviter les effets mémoire. Le chauffage du four par effet joule est réalisé par programmation de paliers de température. La gamme de température est de 40 °C à 3000 °C.

À la fin de chaque cycle thermique d'analyse, le tube et les électrodes sont refroidis grâce à un circuit d'eau de refroidissement.

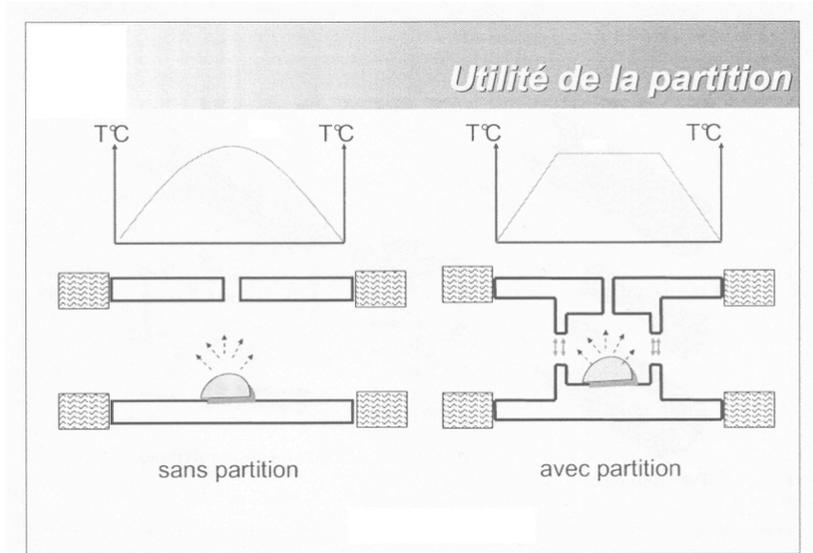


Il existe 3 types de supports d'atomisation :

- **tube partitionné standard** : injection sur la paroi du tube ;
- **plate-forme** : la plate-forme est glissée le long des rainures à l'intérieur du tube partitionné à plate-forme. Elle peut contenir jusqu'à 25 μ L.

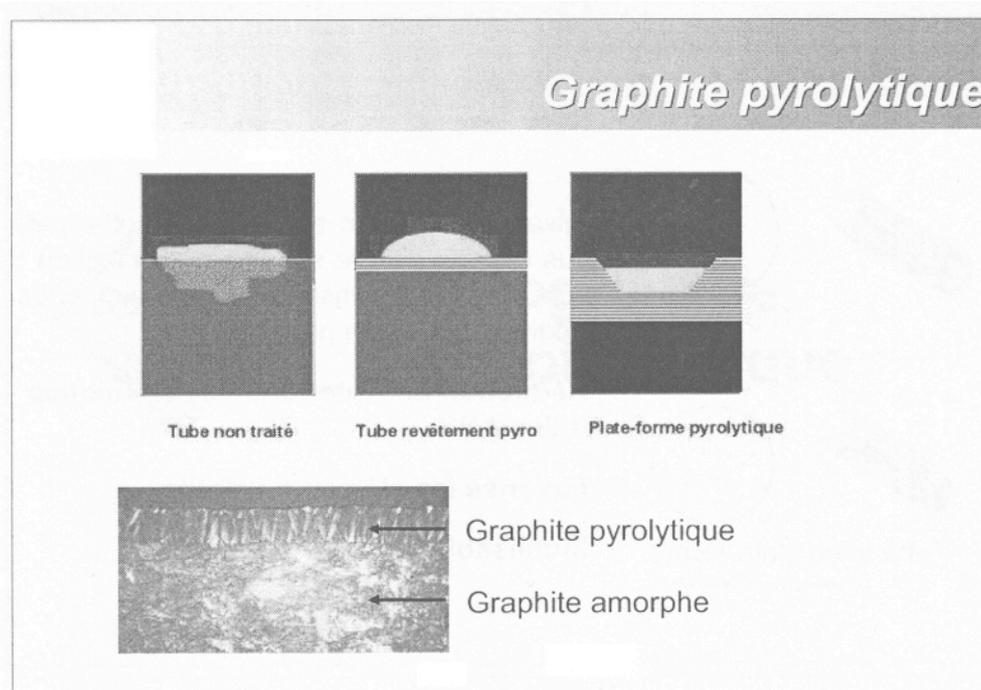
Les tubes et les plates-formes sont achetés séparément et assemblés par l'opérateur.

- **universel** : la plate-forme est intégrée dans le tube, monobloc, et plus proche de la paroi que la plate-forme précédente ; ce tube peut être utilisé, contrairement au précédent, pour quasiment tous les éléments.



En tube non partitionné, lors de la volatilisation de l'analyte, les atomes en phase vapeur entrent dans une atmosphère plus froide que la surface qu'ils quittent au fond du tube. Des phénomènes de re-condensation peuvent alors se produire favorisant des combinaisons stables et ainsi des interférences chimiques.

En vue de réduire ce phénomène, VARIAN a développé en 1983 les tubes partitionnés dotés d'anneaux qui permettent de chauffer l'atmosphère intérieure du tube par rayonnement et d'avoir une température pratiquement isotherme et de confiner les atomes dans un espace restreint et " chaud ", ce qui permet de réduire les interférences chimiques.

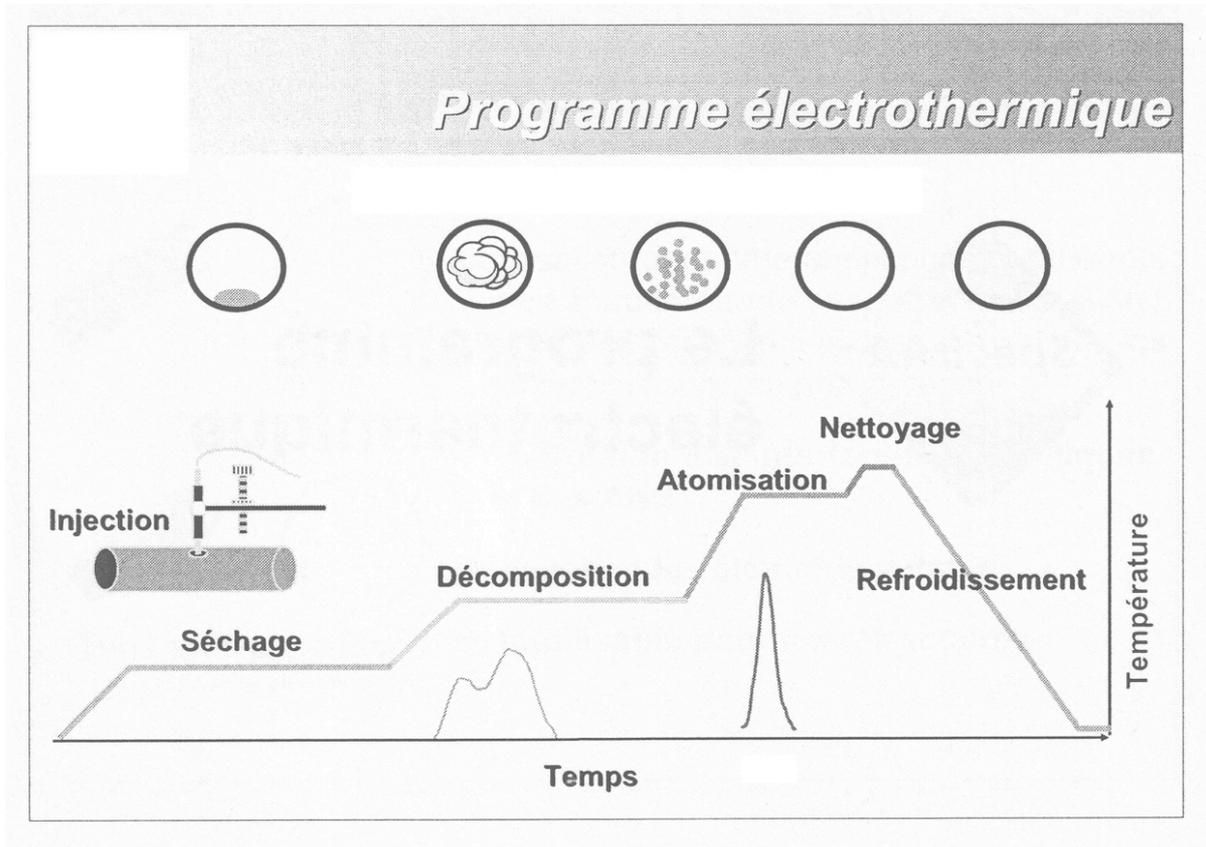


Les **tubes partitionnés et universels** sont revêtus d'une couche de 30 μm de carbone pyrolytique qui est une couche de graphite cristallisée lamellaire. Le **traitement pyrolytique** permet de réduire le caractère réducteur du graphite et d'éviter la formation de carbures stables, de réduire les effets mémoires et d'imperméabiliser le graphite et ainsi d'éviter toute adsorption.

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**.



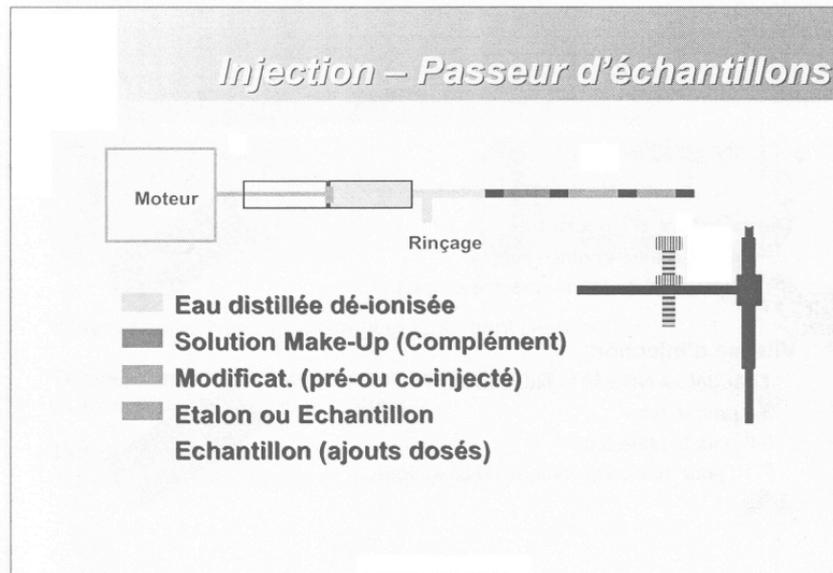
Définir le programme électrothermique revient à déterminer pour chaque élément et pour chaque matrice, la température, la durée de chaque étape ainsi que la vitesse de montée entre chaque étape.

Le logiciel propose pour chaque élément un programme électrothermique par défaut que l'utilisateur doit absolument modifier et optimiser selon la matrice, selon le type de support d'atomisation utilisé et selon les conditions d'analyse.

Les programmes électrothermiques par défaut sont conçus pour un signal en hauteur de pic, pour des analyses en tube avec une matrice acidifiée à 1 % HNO_3 .

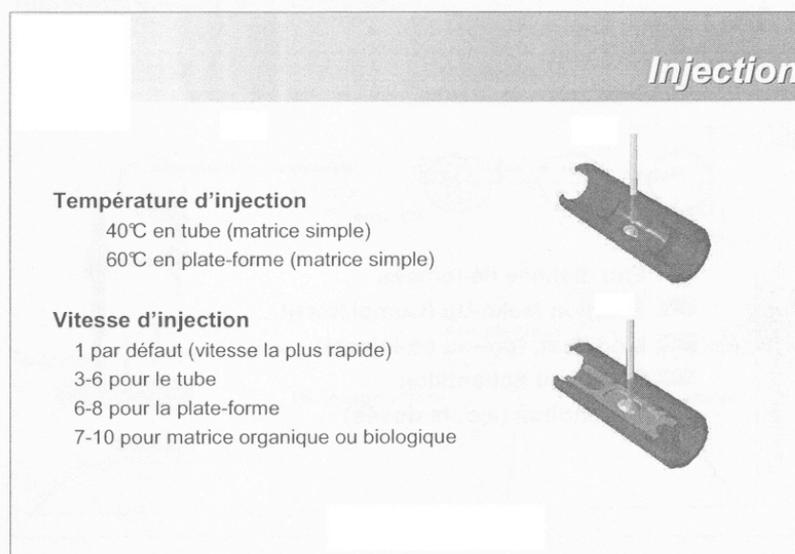
3.2. L'injection

Pour assurer une bonne répétabilité d'injection de ces micros-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.

Remarque : le passeur ne peut injecter que des volumes entiers (exprimés en μL).

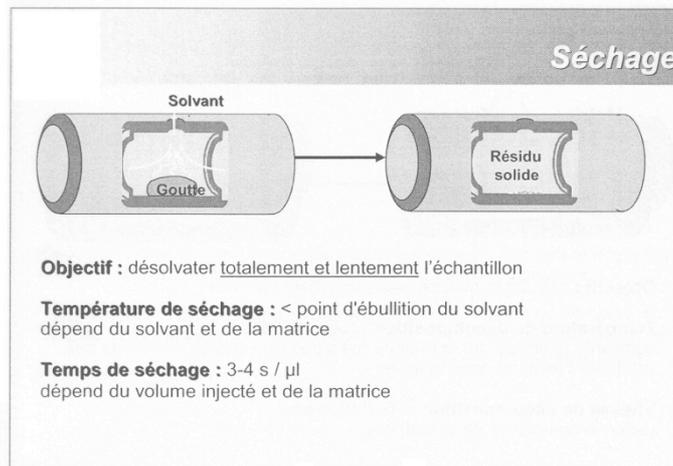


L'injection à chaud permet surtout de pouvoir régler la vitesse d'injection afin d'assurer une injection et un étalement reproductible de la goutte sur le support d'atomisation.

Pour des échantillons organiques, il est très utile d'injecter à chaud en fixant une vitesse d'injection lente afin de sécher au fur et à mesure du dépôt et afin d'éviter l'effet de capillarité.

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.



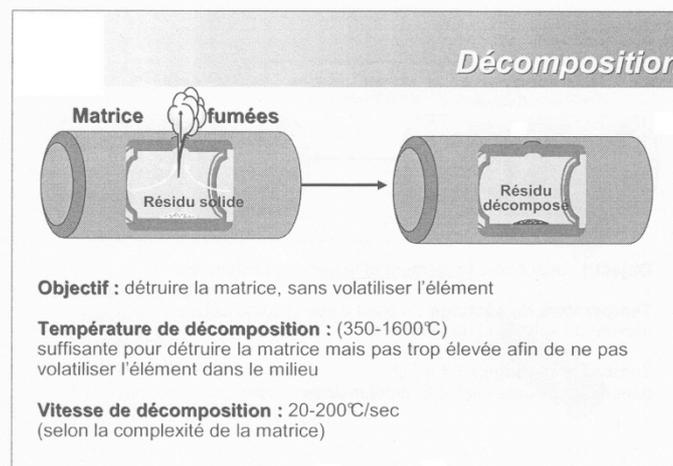
Le séchage peut comporter plusieurs étapes, doit atteindre une température légèrement inférieure à la température d'ébullition du solvant et dure 3-4 secondes par μ L injecté. Ces étapes dépendent donc de la nature du solvant ainsi que du volume injecté. Le séchage doit être complet pour éviter une ébullition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

Un séchage trop rapide se traduit par un signal bruité 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 μ L 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.

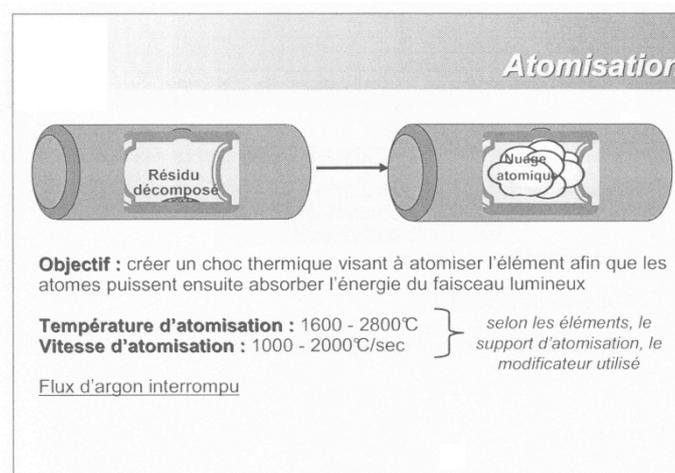
Cette étape est ainsi délicate dans le cas de la détermination d'éléments volatils et dans le cas de matrice complexe nécessitant une température de décomposition élevée. Par ailleurs, c'est durant cette étape que des réactions chimiques ont lieu (telles que la formation d'oxydes ou de carbures).

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.

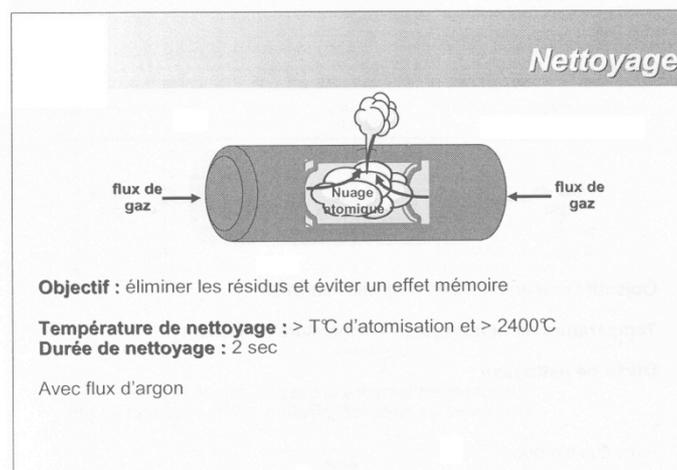


Durant l'atomisation, le balayage du tube par le gaz inerte doit être interrompu afin de garder les atomes en suspension le plus longtemps possible dans le tube pour qu'ils puissent absorber l'énergie du faisceau lumineux.

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

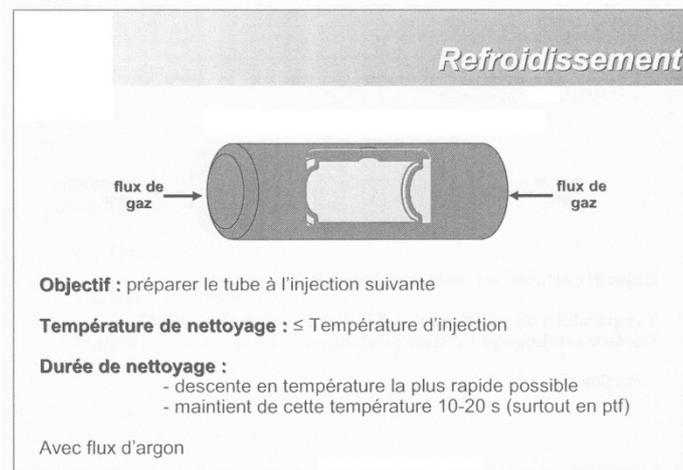


Après l'atomisation, une **étape de nettoyage sous courant d'argon** pendant 2 secondes à une température un peu plus élevée que la température d'atomisation, supérieur à 2400°C (2600°C pour Al) mais inférieure à 2800°C **permet d'éviter un éventuel effet mémoire, d'éliminer les éventuels résidus** et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

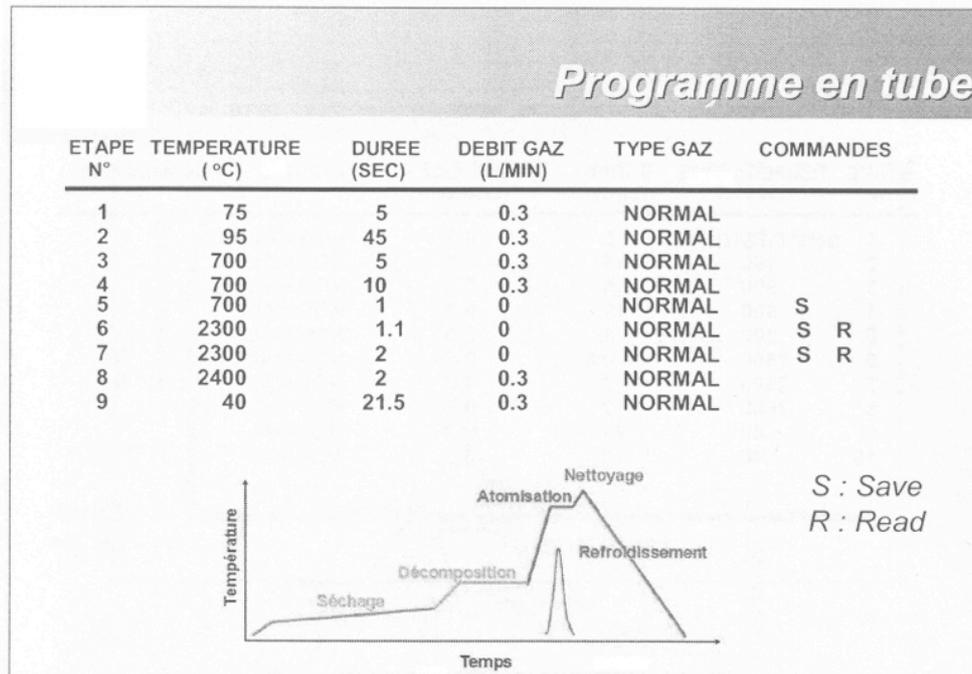
Cette étape est nécessaire à la préparation du tube pour l'injection suivante.

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.



3.8. Programme en tube et en plate-forme - Comparaison



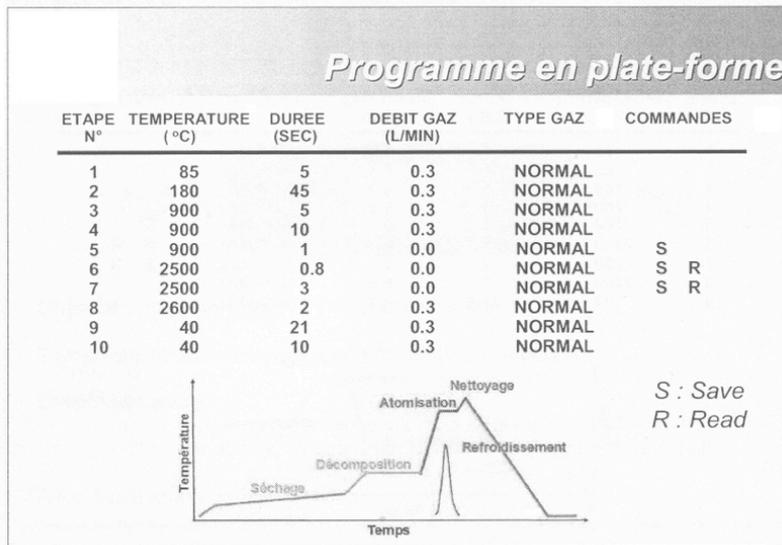
La décomposition compte 3 étapes (n° 3, 4, et 5) et dure en général 10 à 60 s. La vitesse de montée en température ne doit pas être trop élevée (200 °C/s pour une matrice simple, 20 °C/s pour une matrice complexe).

Une montée trop rapide se traduit par des fumées brutales ou des craquements secs. Le temps de maintien à la température de décomposition doit être au minimum de 5 s (et non 1 s par défaut). Une dernière étape d'une seconde sert à préparer l'atomisation en coupant le débit de gaz inerte de manière à stopper tout mouvement de gaz avant l'atomisation.

L'atomisation comprend 2 étapes (n° 6 et 7) : la montée et le palier d'atomisation. L'atomisation est très courte (2 à 3 s). 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. La vitesse d'atomisation va jouer sur la forme du pic, sur le rapport hauteur/surface. Le palier sert à intégrer la totalité du pic jusqu'à ce que le signal revienne à la ligne de base.

Le refroidissement à 40 °C (étape n° 9) permet une redescente contrôlée et progressive de la température de la tête de four grâce au circuit d'eau, de limiter ainsi les chocs thermiques et l'usure du tube. Il permet également de maîtriser la température du four avant l'injection suivante et donc de maîtriser la répétabilité du séchage.

Remarque : un **maintient de la température de refroidissement** (étape n° 10) est nécessaire en plate-forme en raison de l'écart de température entre le tube et la plate-forme.



En plate-forme :

- Les températures appropriées de séchage, de décomposition et d'atomisation seront généralement de 100 à 200 °C au-dessus de la température recommandée pour le tube.
- Il est nécessaire d'ajouter une étape de refroidissement imposée à 40 °C, suivie par un maintien de 5 à 10 s à cette même température.
- La vitesse d'atomisation doit être la plus rapide possible (2000 °C/s).

En raison du décalage de température entre le tube et la plate-forme, l'atomisation en plate-forme est toujours retardée par rapport à celle sur tube ; de même, le pic est plus étalé, et le rapport hauteur/surface plus faible (1/3 contre 2/4 en tube).

Le "**Cool-down**" ou refroidissement de l'atomiseur entre l'étape de décomposition et l'étape d'atomisation permet une atomisation à partir d'une température plus basse et favorise une production plus efficace d'atomes grâce à de meilleures conditions thermiques.

Ce procédé apporte des améliorations remarquables dans la détermination de l'aluminium, du vanadium, du molybdène et du baryum, et de façon générale pour tous les éléments réfractaires dont le pic a tendance à traîner.

