

Séminaire sur la Spectroscopie Atomique

Marc-André Gagnon, Ph.D., Chimiste
Spécialiste de Produit – Spectroscopie
Atomique (optique) et Moléculaire



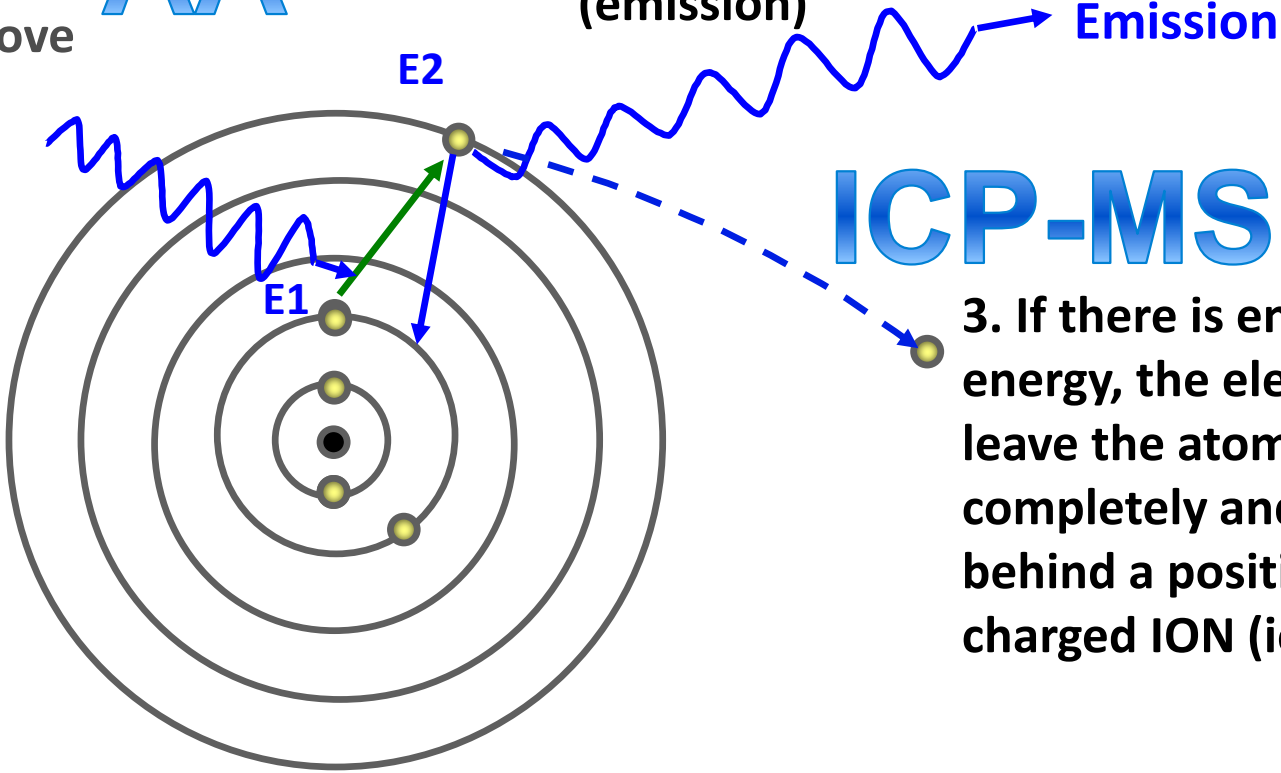
Les bases : Spectroscopie électronique

1. Absorption of energy causes an electron to move to a higher energy level

AA

2. The excited electron will eventually drop back to the ground state and emit light at a particular wavelength (emission)

ICP-OES & MP-AES



3. If there is enough energy, the electron will leave the atom completely and leave behind a positively charged ION (ionisation)

- Nucleus
- Electron

Les bases : Absorption, émission et ionisation

Absorption atomique (FAA et GF)



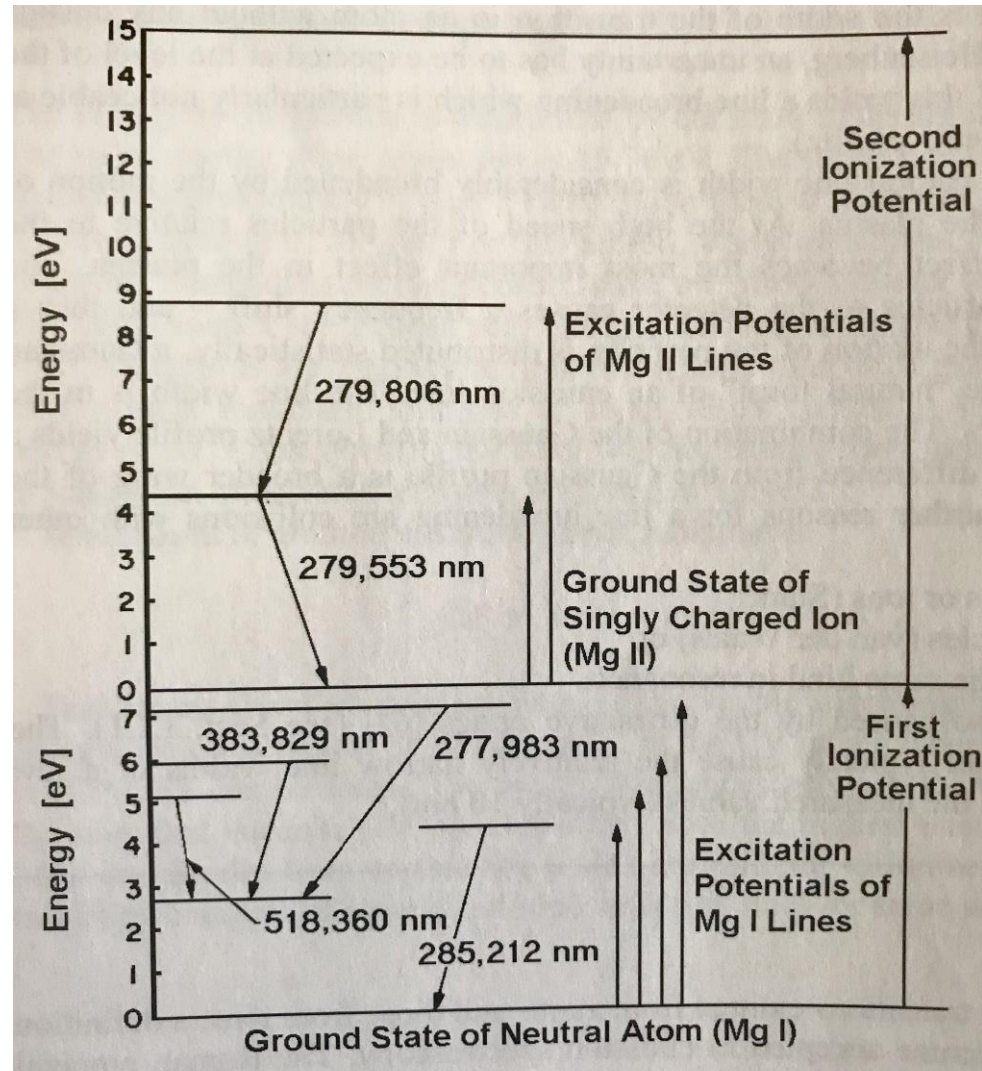
Émission atomique (FAA, MP-AES et ICP-OES)



Émission optique (ICP-OES)

Ionisation

Les bases : Spectroscopie électronique



[69] P. W. J. M. Boumans (Ed.): "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part I Methodology, Instrumentation and Performance", Wiley, New York 1987.

Selected element Mg

Recommended All

Add

Wavelength (nm)	Ion	Intensity	Order
279.553	II	1290270.0	1
280.270	II	464735.0	2
285.213	I	82150.0	3
279.800	II	5795.0	4
383.829	I	4867.8	5
279.078	II	3359.6	6
293.651	II	3250.9	11
277.983	I	2405.1	7
383.230	I	1966.6	12
292.863	II	1131.7	--
202.582	I	1116.8	8
277.669	I	745.8	--
278.297	I	614.6	13
277.827	I	609.1	14
278.142	I	514.7	9
309.689	I	392.9	17
284.937		370.4	--

Hard Lines – Soft Lines

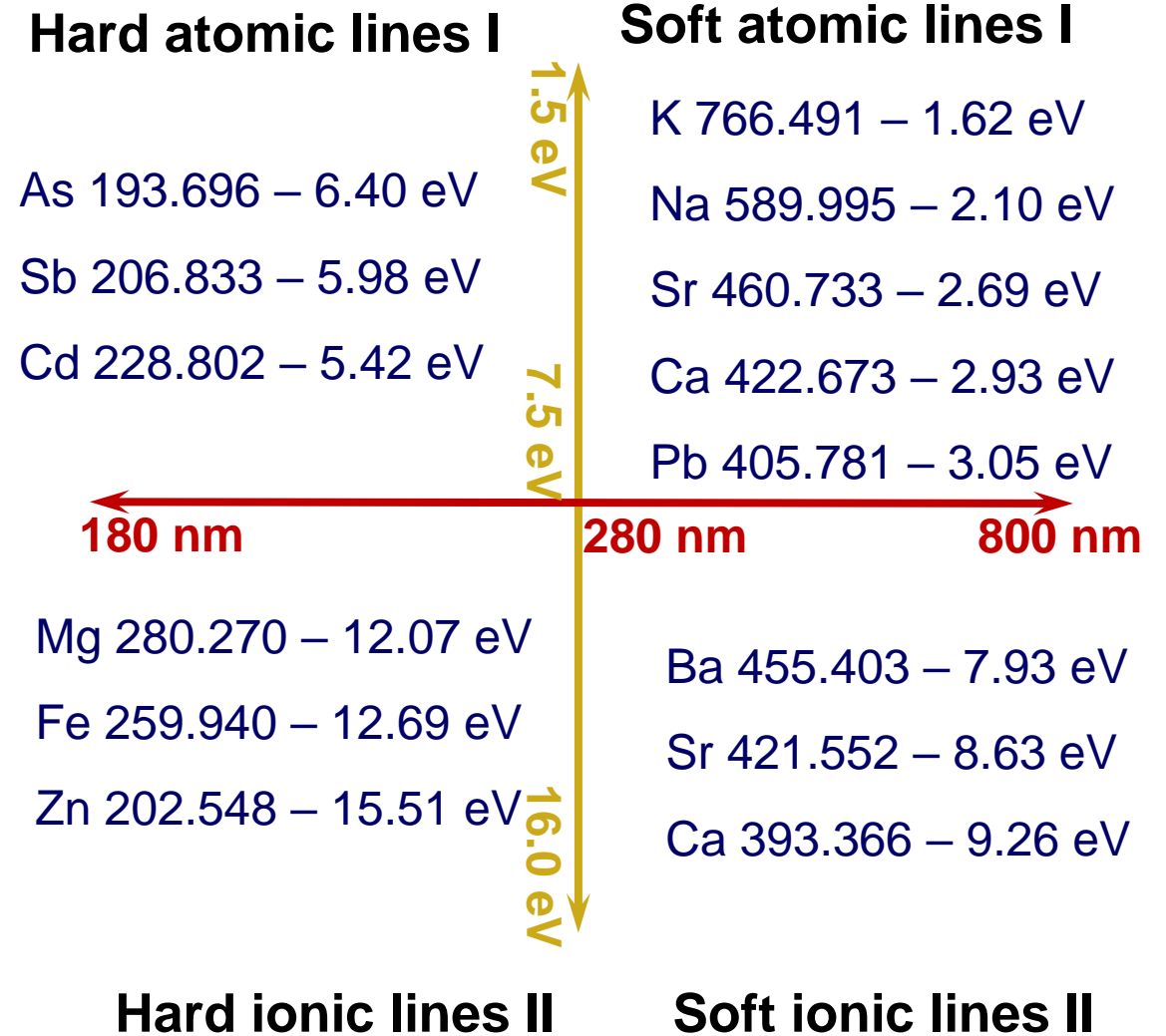
- Transition atomique I
- Transition ionique II

Les bandes sont aussi catégorisées en:

- Hard lines (first ionization potential >7.5 eV)
- Soft lines (first ionization potential <7.5 eV)

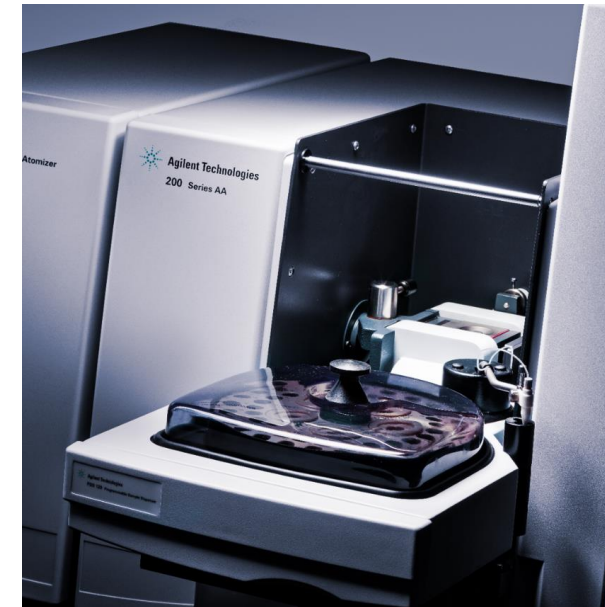
Argon: First Ionization potential: 15.76 eV

Nitrogen: First Ionization potential: 14.53 eV



La spectroscopie d'absorption atomique (flamme et fournaise au graphite)

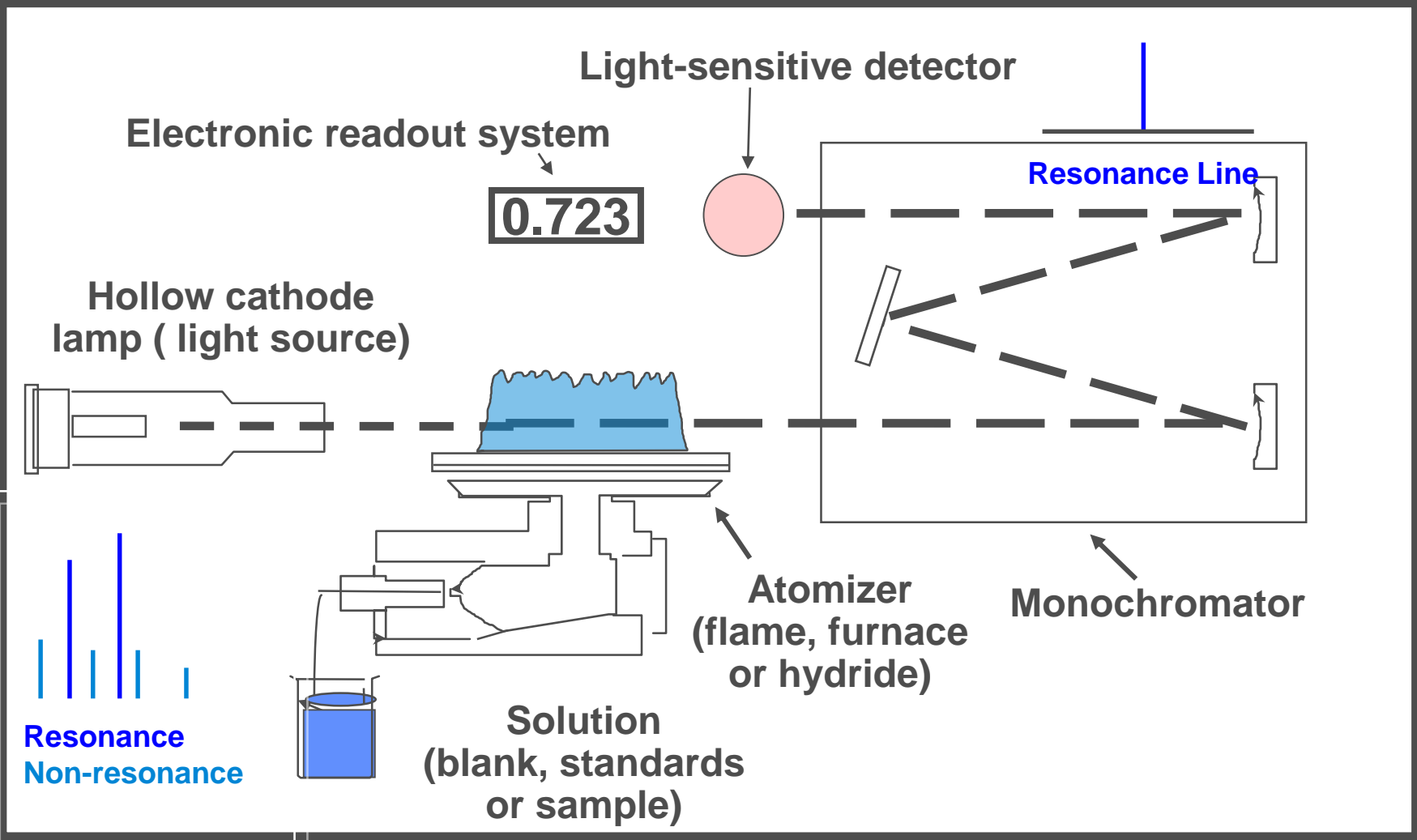
- Fonctionnement général
- Avantages et limitations
- Applications typiques
- Modificateurs de matrice
- Gestion du *background*



La spectroscopie d'absorption atomique: Avantages et Limitation

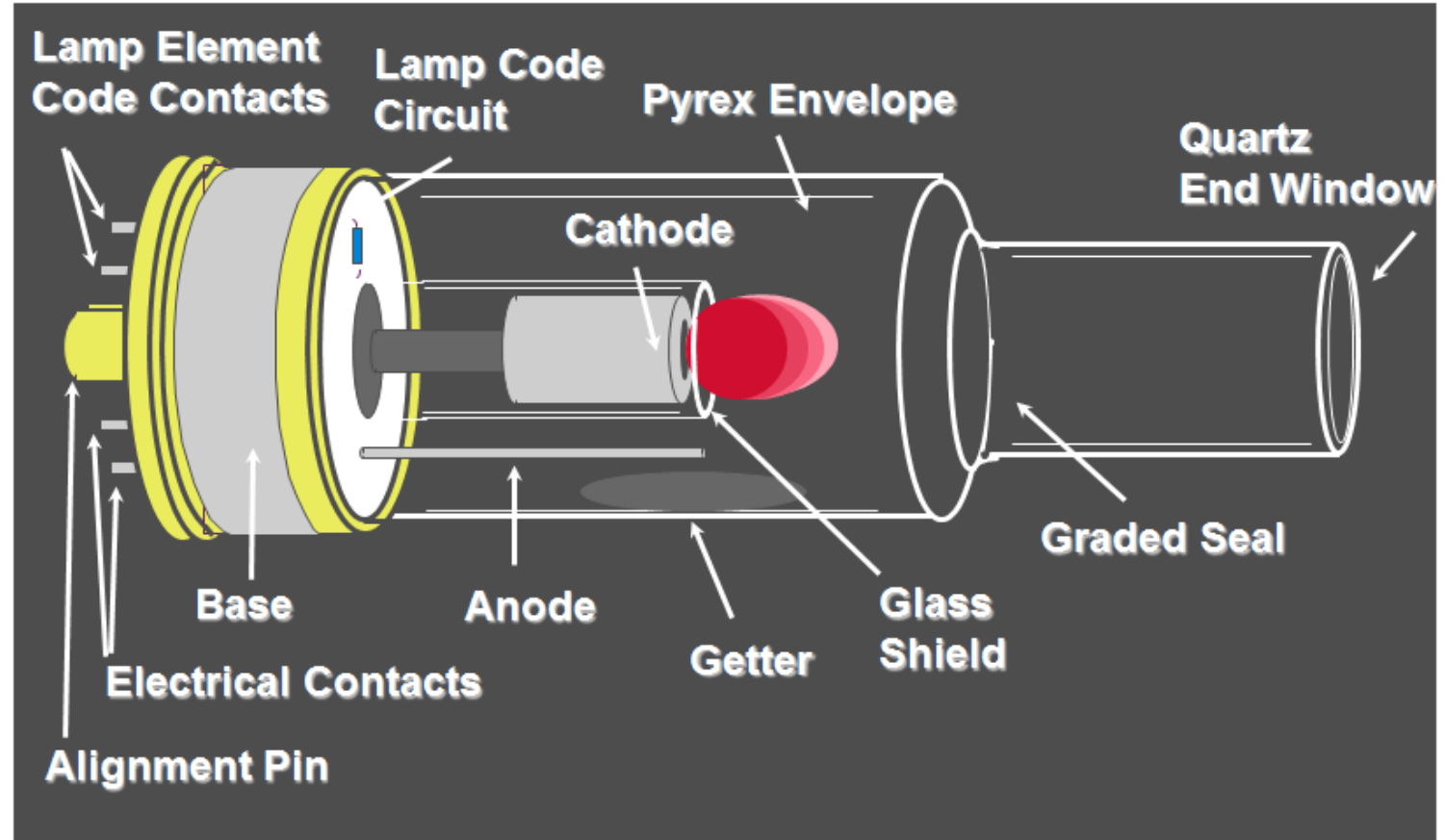
- Simple d'utilisation
- Peu coûteuse
- Sélectif, moins sujet aux interférences spectrales que le ICP-OES/MP-AES
- Absence d'information/confirmation
- Sujet aux effets de matrices
- Nombre d'échantillons par jour limité
- Système peu évolutif
- Sensibilité limitée (typiquement centaines de ppb)

La spectroscopie d'absorption atomique: Schéma générale



La spectroscopie d'absorption atomique: Lampes à cathode creuse

- Métaux et métalloïdes
- Lampe à cathode creuse (HC) 1 élément
- Lampe à cathode creuse (HC) multi éléments
- Lampe UltrAA



La spectroscopie d'absorption atomique: Cuvette

- Flamme
- Cellule à gaz
 - Utilisation de réducteurs : KI, NaBH₄, SnCl₂
 - Génération d'hydrures (AsH₃, SeH₄...)
 - Chaleur: As⁰.....
- Vapeurs froides
 - Hg⁰
- Tube de graphite

La spectroscopie d'absorption atomique: Modificateurs de matrice

- Agent complexant (EDTA)
 - Former un complexe avec un interférent chimique
- Agent de relâchement (LaCl_3)
- Tampon d'ionisation (CsNO_3)
 - Minimiser l'ionisation de composés d'éléments facilement ionisables

Les bases : tampon d'ionisation

Absorption atomique



589 nm

Émission atomique

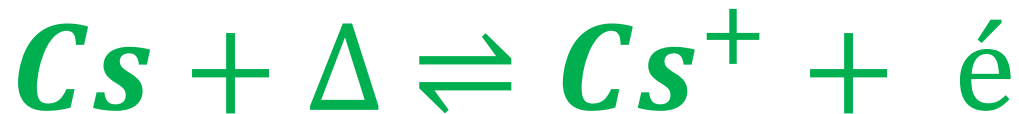


589 nm



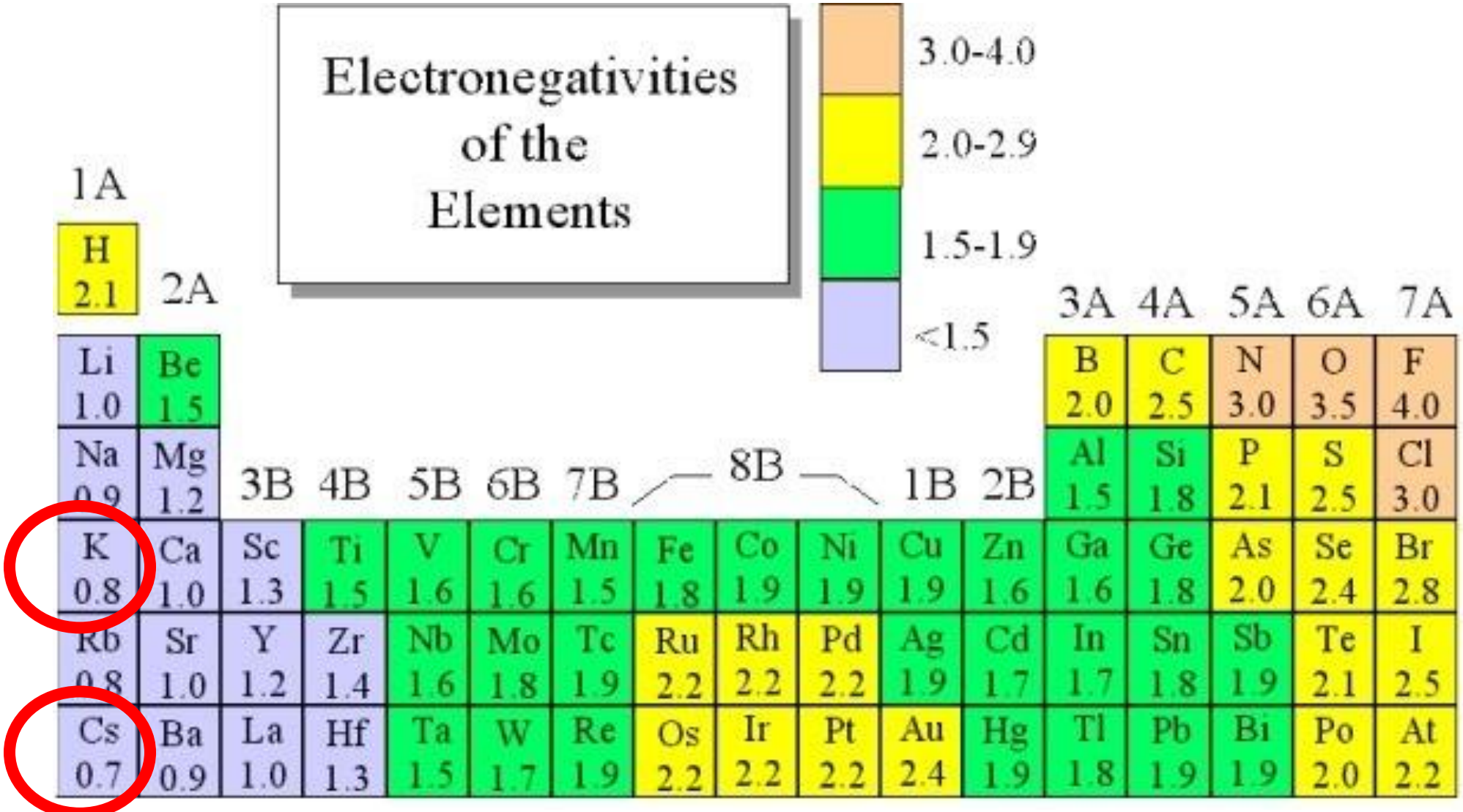
1140 nm

+ ~1000 ppm de
 CsNO_3



Ionisation

Les bases : tampon d'ionization (électropositivité)

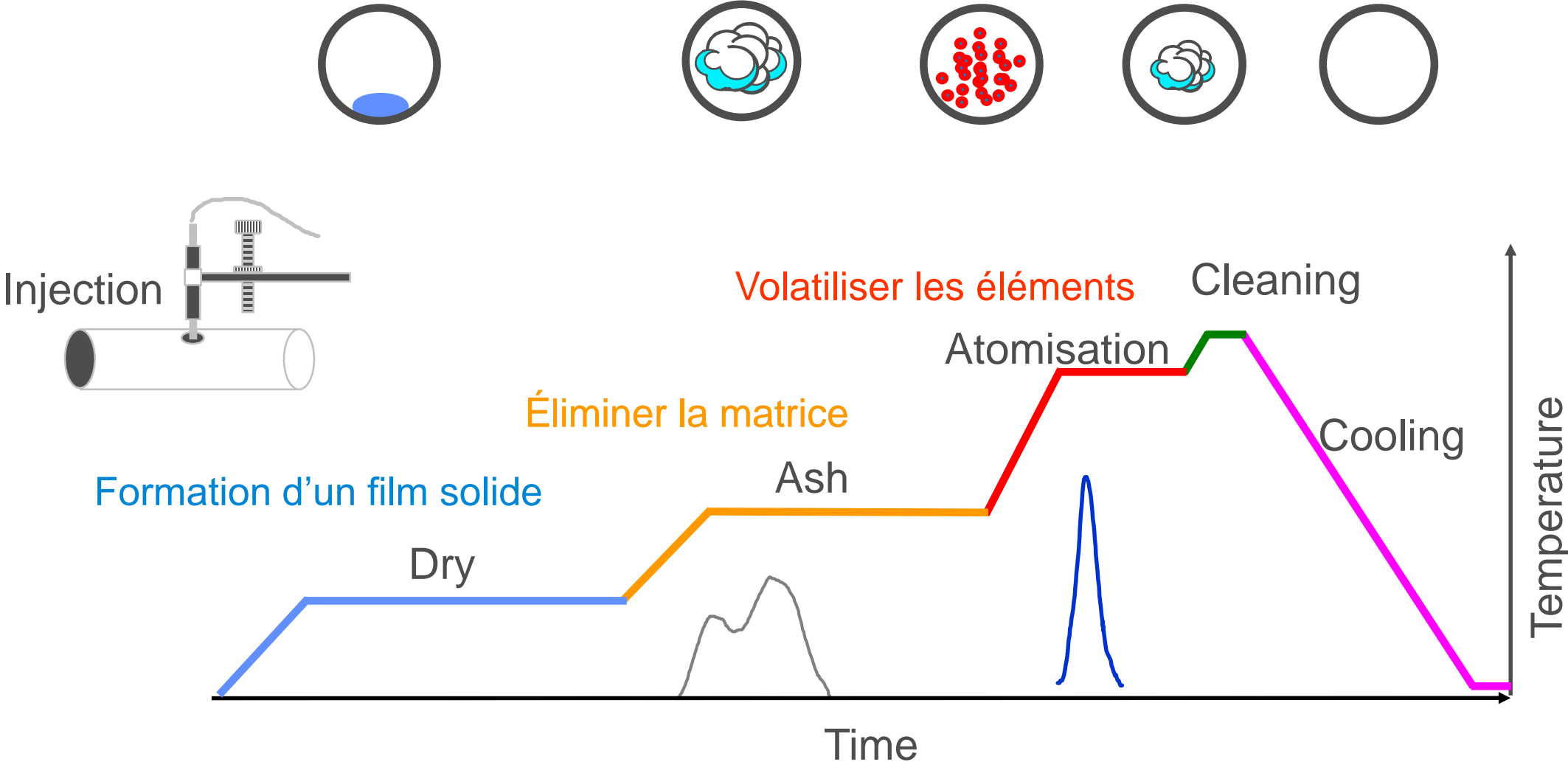


<https://periodictable.me/electronegativity-chart/>

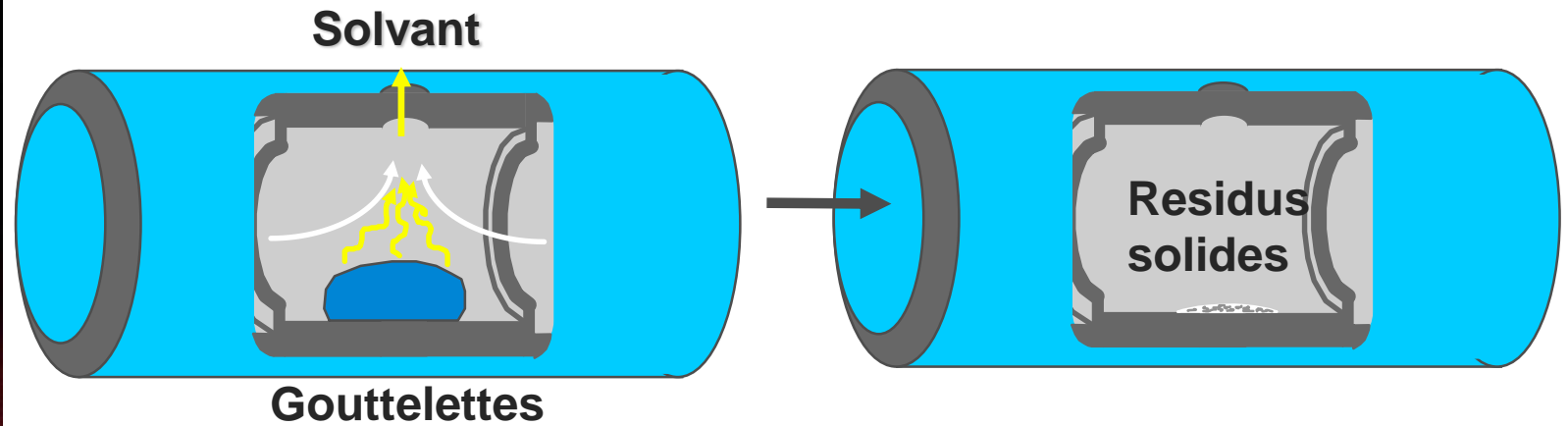
La spectroscopie d'absorption atomique : Fournaise au graphite

- Bonne sensibilité (ppb et sub-ppb selon les éléments)
- Simple d'utilisation
- Absence d'information/confirmation
- Sujet aux effets de matrices
- Lent !

La spectroscopie d'absorption atomique: Électrothermogramme classique



La spectroscopie d'absorption atomique: Injection et Séchage



- Déposition “uniforme” de l'échantillon
- Évaporation lente et contrôlée du solvant (1-2 sec/ μL)
- Débit de gaz: OUI
- Si mal optimisé: mauvaise reproductibilité (RSD)

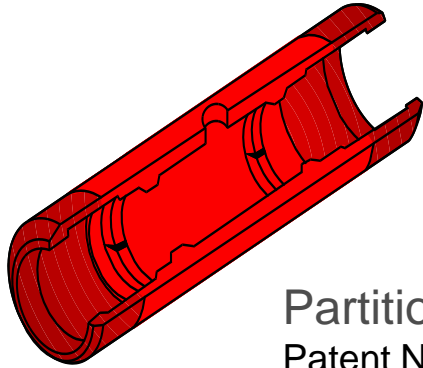
La spectroscopie d'absorption atomique: Ashing et Atomisation



- Matrix destruction and removal of matrix elements without analyte loss
- Refractory compounds are left behind such as oxides
- Ashing time is USUALLY between 10 and 30 seconds for a moderate matrix.
- Gas flow On

- Furnace heated rapidly (1000-2000 °C/sec)
- Residue vaporized into cloud of ground state atoms in optical path
- Gas flow stopped

La spectroscopie d'absorption atomique: Ashing et Atomisation



Partition tube (6310001200)
Patent No.: 4,580,899



Omega platform tube
(6310003700)

- Constant Temperature Zone (CTZ)
- No recondensation of atoms, no atoms diffusion
- No recombination in vapor phase
- Can be used for all elements
- High sample volumes

- Radiation is most important mechanism for heat transfer
 - Atoms vaporise into high temperature environment
 - Reduces interferences and background
 - Better time separation between analyte and background signal
- Improve performances for volatile elements
- Low sample volume

La spectroscopie d'absorption atomique: Background

	Deuterium	Zeeman
Prix	\$	\$\$
Plage spectrale	180 – 400 nm	Complète
Robustesse	√	√√√√
Sensibilité	√√	√
Évolution	√√	X

La spectroscopie d'absorption atomique: Modificateurs de matrice

- Agent complexant (EDTA)
 - Former un complexe avec un interférent chimique
- Interférences chimiques (NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)
 - $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \uparrow + \text{NaNO}_3$
- Agent réducteur (Acide ascorbique, Hydroxylamine)
 - Prévenir l'oxydation
- Agent stabilisant (Pd, Mg)
 - Augmenter/Diminuer la température d'atomisation