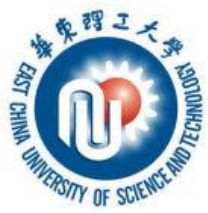


Spectroscopie

19-09-2023

Cours 3



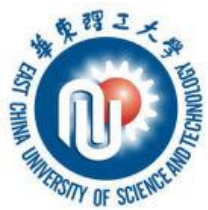
Spectrométrie d'émission plasma

Un des développements les plus récents en spectrométrie d'émission atomique utilise une **torche à plasma inductif** (ICP : Induced Coupled Plasma) pour atomiser et exciter les éléments d'un échantillon.

C'est une technique basée sur la technologie plasma qui permet de faire passer toutes les molécules sous forme élémentaire en « cassant » les liaisons moléculaires.

Elle est couplée avec deux techniques de détection :

- Lorsque les **atomes sont excités**, il émettent **des photons à des longueurs d'onde spécifiques**. On utilise donc la **spectrométrie d'émission atomique** (ICP-AES), aussi appelée **spectrométrie d'émission optique** (ICP-OES)
- Lorsque ce sont **des ions qui sont émis**, ceux-ci peuvent être analysés par spectrométrie de masse (ICP-MS)



Spectrométrie d'émission plasma

Le plasma est un gaz (argon) ionisé mais électriquement neutre (ions positifs (+) et ions négatifs (-)).

Le plasma est produit par l'un des procédés suivants:

par décharge électrique entre deux électrodes

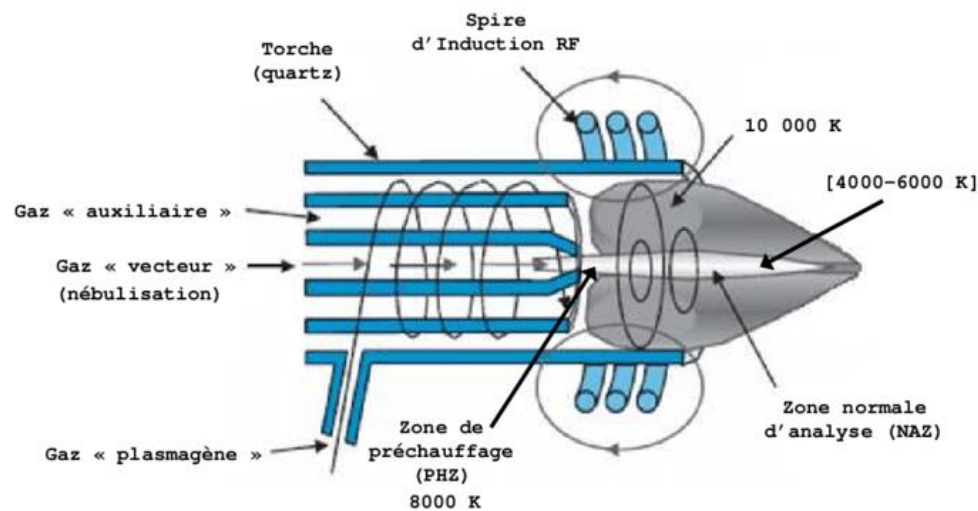
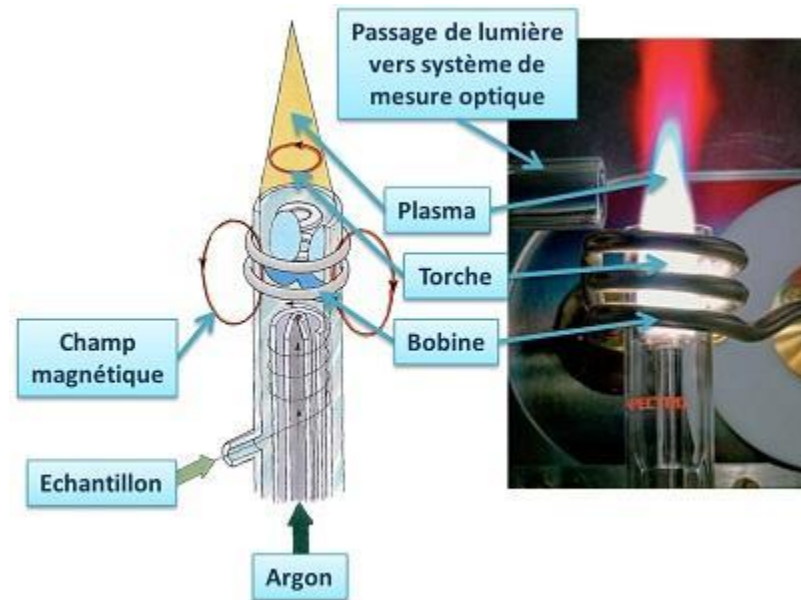
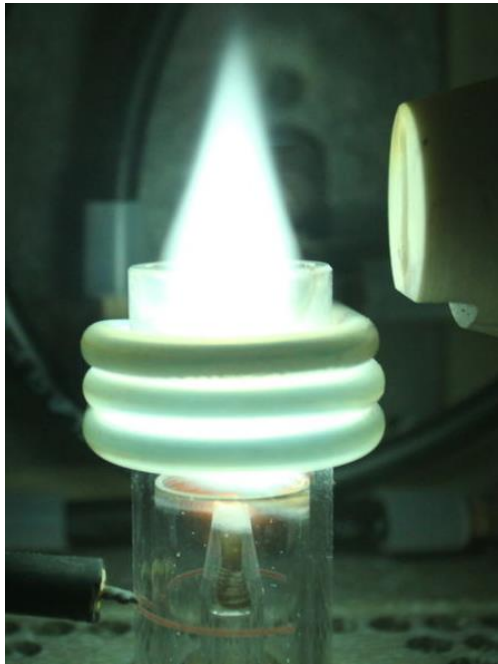
par micro-ondes

par induction haute fréquence (la plus utilisée)

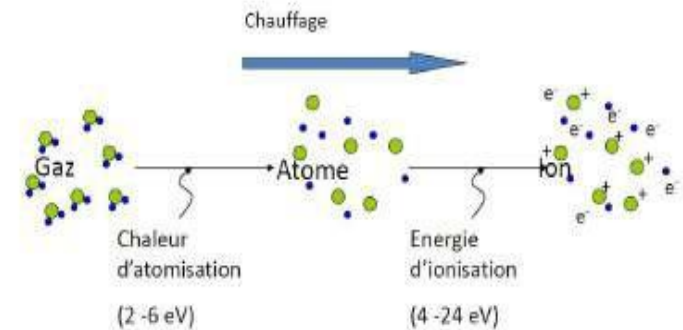
La torche à plasma inductif (ICP) permet d'atteindre des températures voisines de 10 000 °C

A ces températures, tous les éléments deviennent émissifs, même les plus réfractaires.

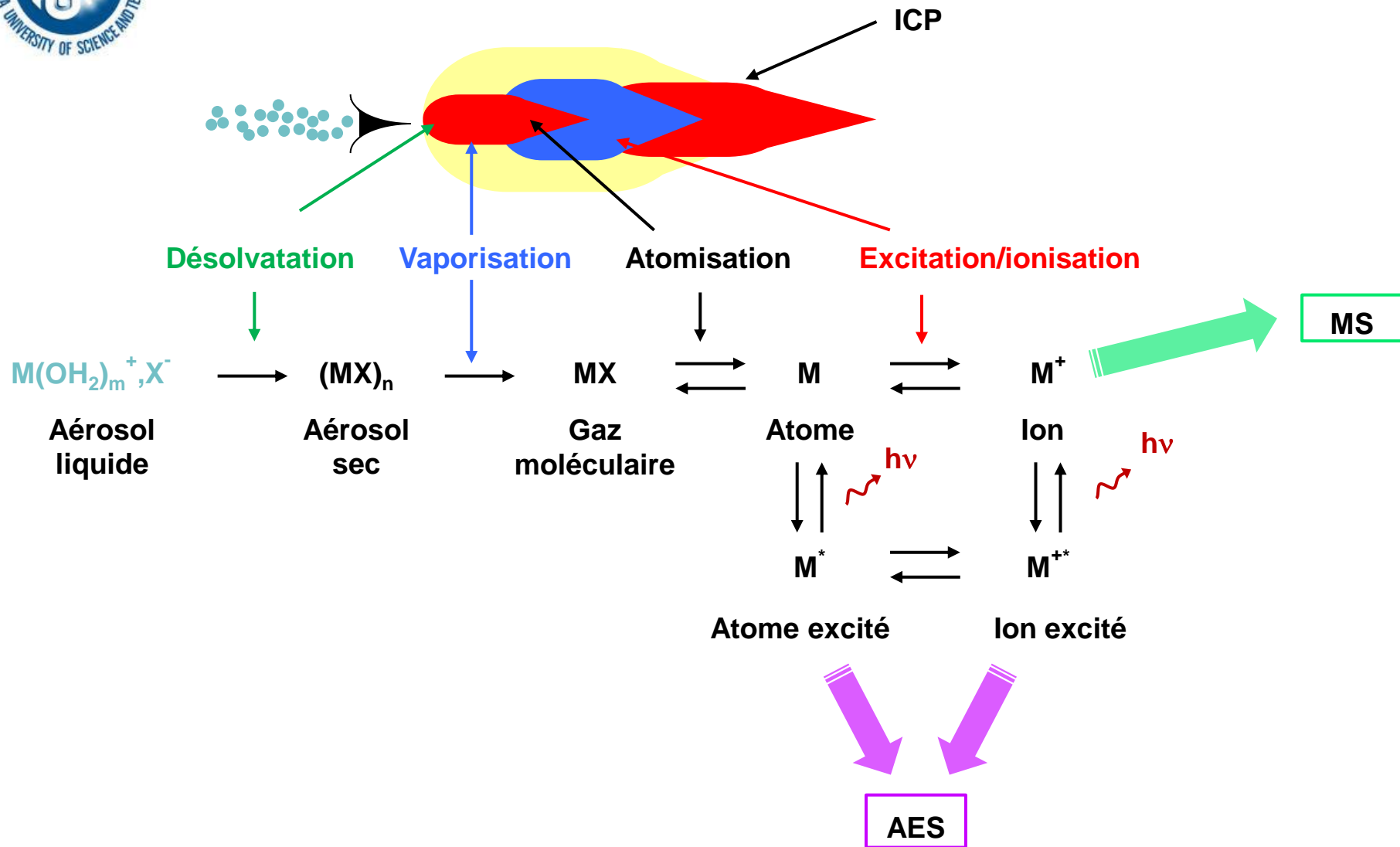
La torche à plasma inductif



Formation:

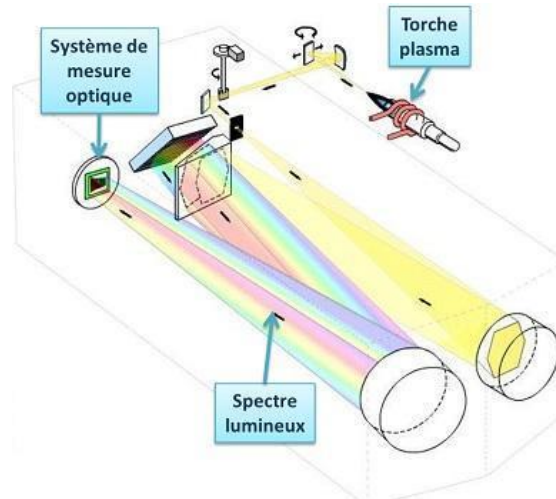


Principe



Détection

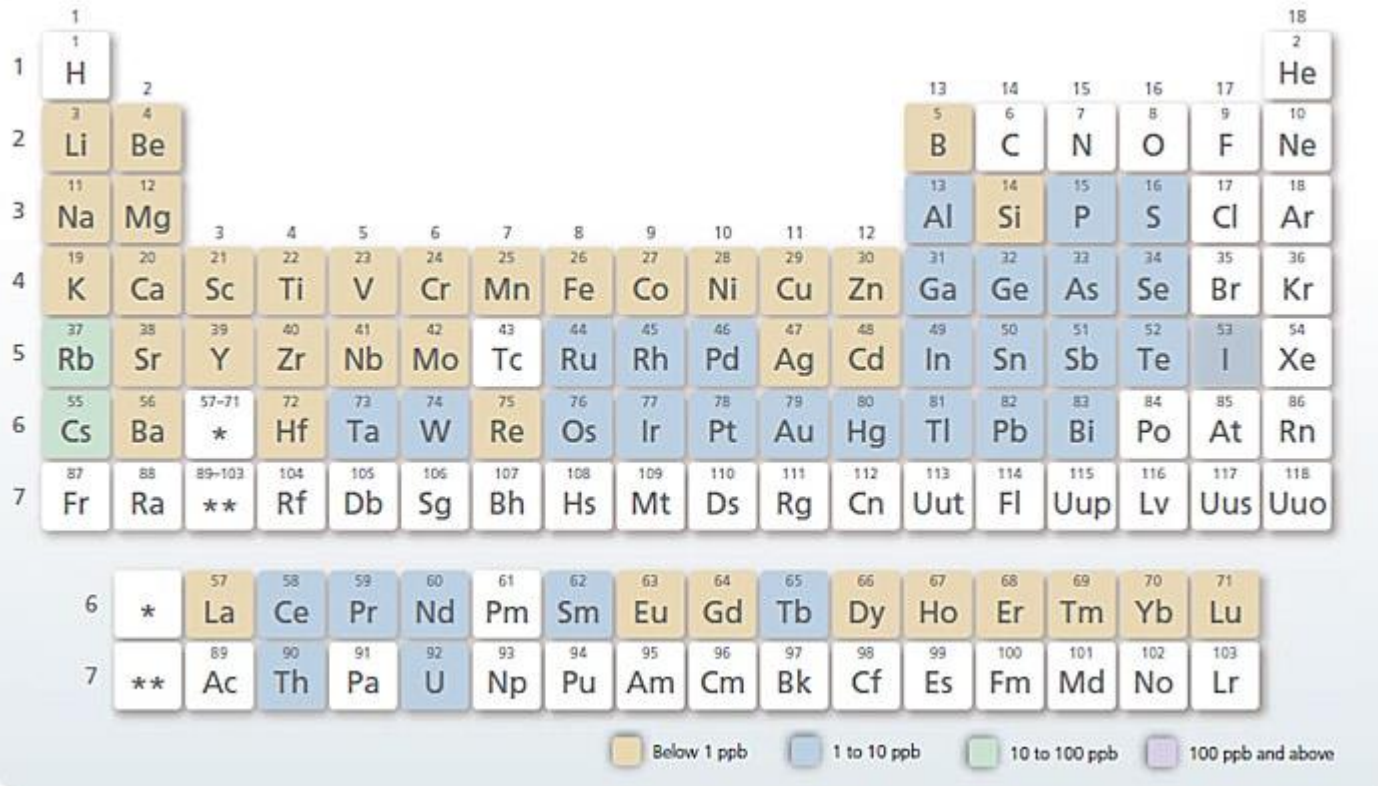
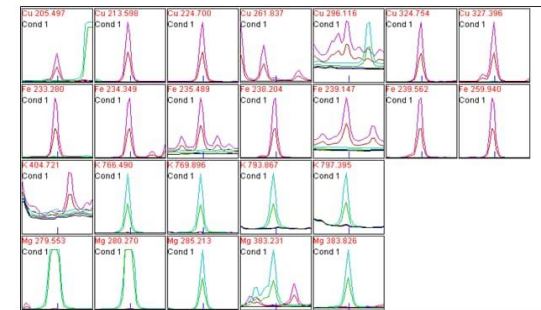
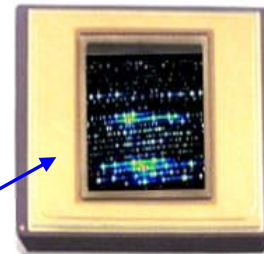
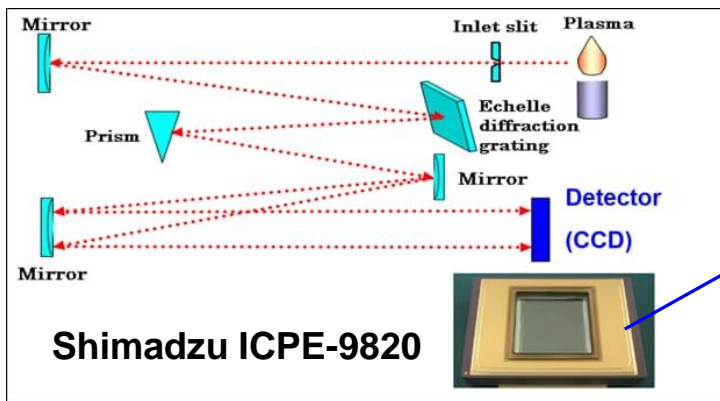
L'échantillon qui sera nébulisé dans le plasma va donner lieu à **de nombreuses radiations de longueurs d'onde différentes**, séparées par un réseau optique performant. La maîtrise des spectres de raies obtenus impose l'utilisation de dispositifs capables de résoudre les problèmes d'interférences.



Chaque élément est identifié par un **ensemble de raies caractéristiques**, distinctes de celles propres à la matrice.

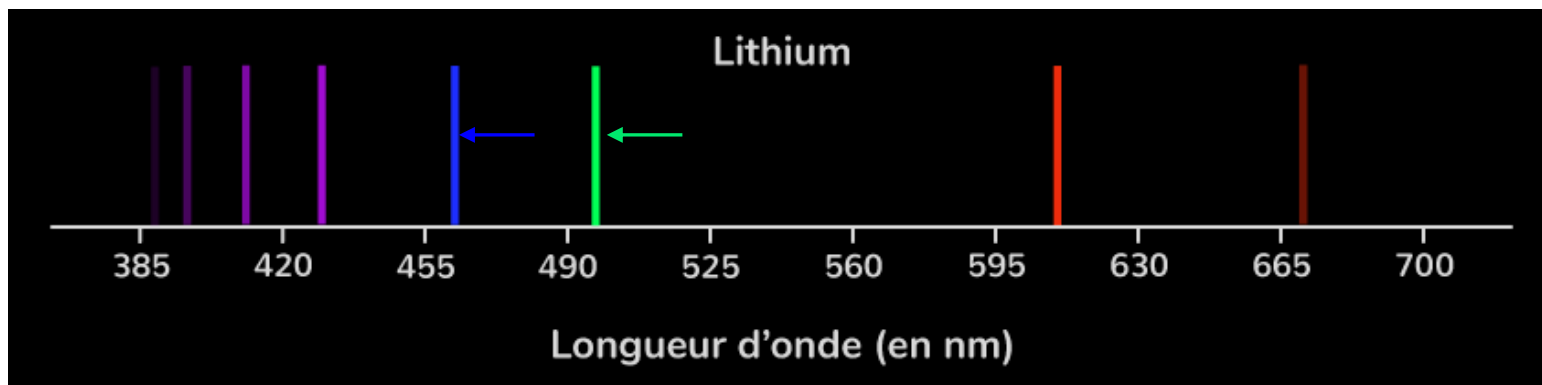
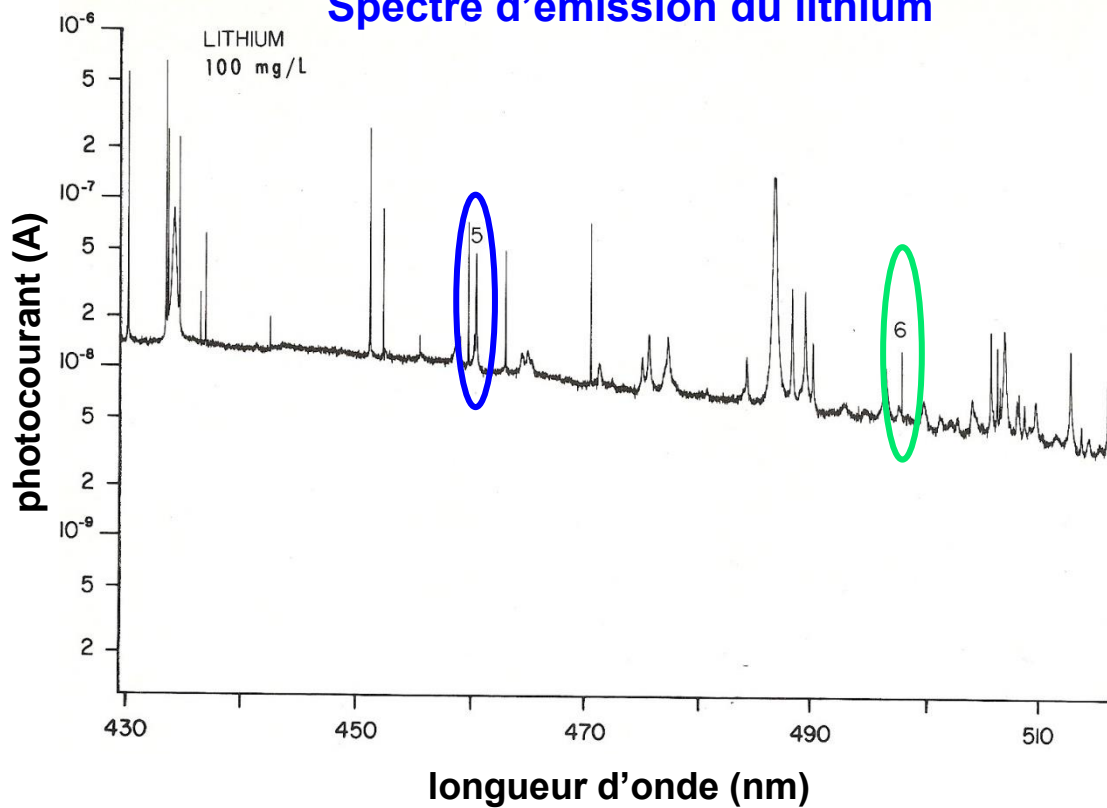
Un système informatique sophistiqué est nécessaire pour l'analyse de ces spectres.

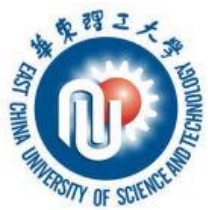
Spectrométrie d'émission plasma



Spectre d'émission

Spectre d'émission du lithium





Applications ICP-AES

Il est possible avec cette technique de doser un grand nombre d'éléments (pratiquement tous) quelque soit leur état dans l'échantillon. Les radiations émises se situent généralement dans le visible ou l'ultraviolet.

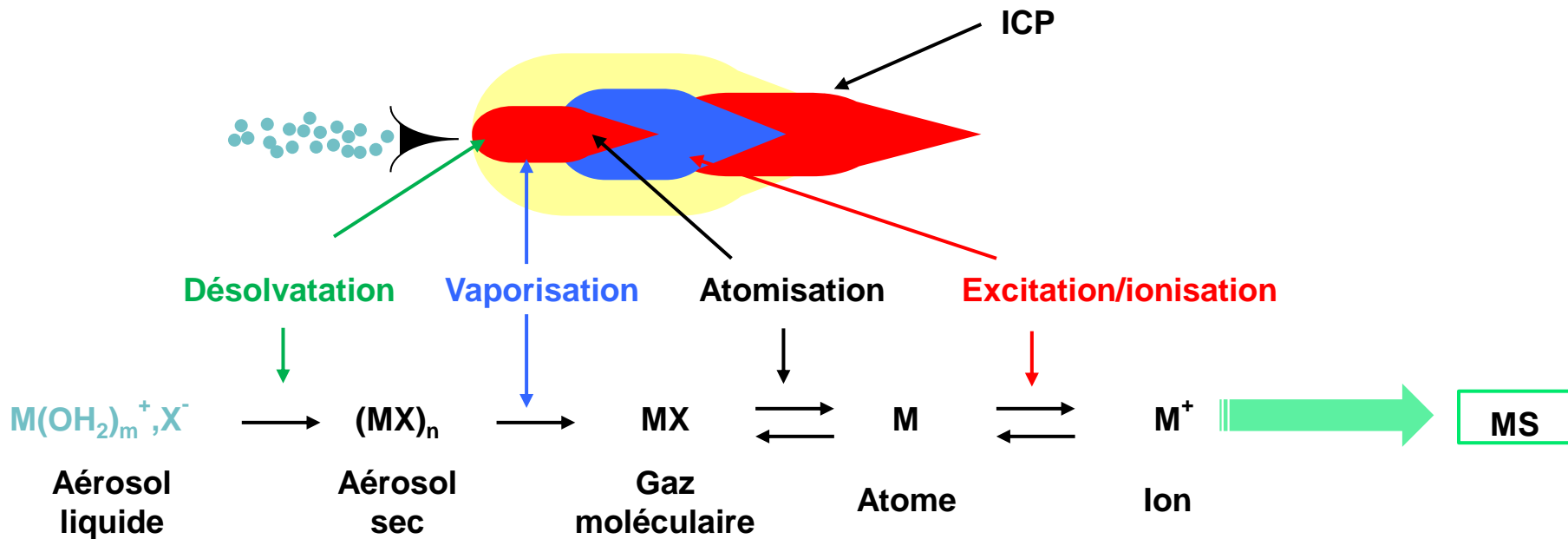
Cette technique ne nécessite pas l'emploi d'une source de radiation monochromatique différente pour chaque élément comme pour l'absorption atomique.

Tous les éléments peuvent être analysés simultanément.

Pour certains éléments l'ICP permet de doser des ultra-traces.

C'est une méthode toutefois coûteuse, avec un système de nébulisation complexe, donc fragile, et elle demande de la part de l'utilisateur une technicité importante.

Les **ions émis** par ICP peuvent être analysés par spectrométrie de masse (ICP- MS)

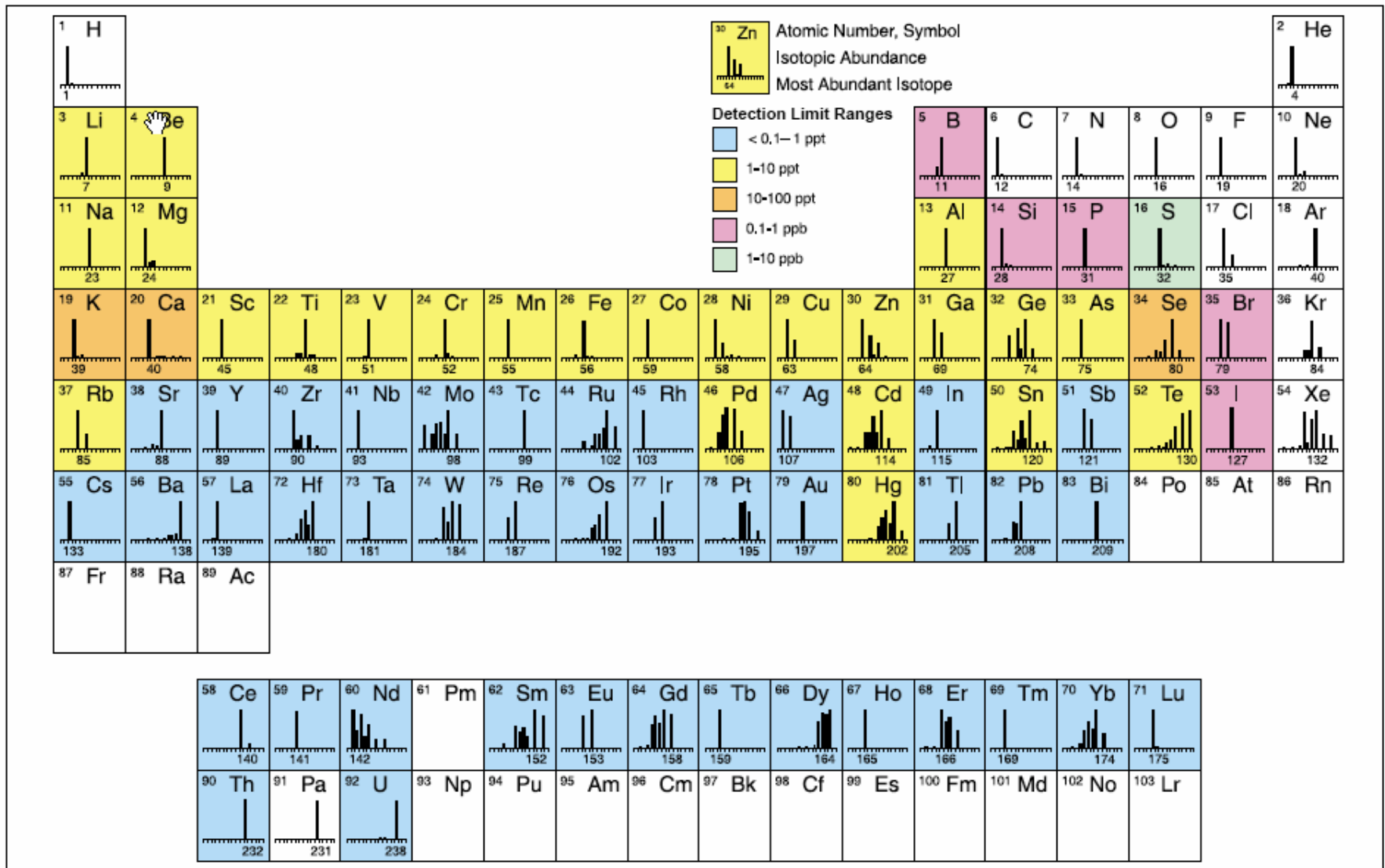


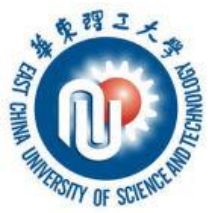
ICP-MS est basée sur une séparation des éléments en fonction de leur **rapport m/z** , avec **m la masse** de l'élément considéré et **z sa charge**.

Notez que le plasma produit des ions positifs et négatifs, mais le système de séparation et de transport des anions est différent de celui des cations. Il n'est donc **pas possible de les analyser en même temps en ICP-MS**.

A la différence de l'ICP-AES (ICP-OES) les **ions à analyser sont directement récupérés**.

Éléments analysables par ICP-MS





Spectrométrie d'émission d'arc ou d'étincelle

C'est le **même principe que la photométrie de flamme** mais la source d'énergie permettant l'atomisation et **l'excitation est un arc électrique ou une étincelle**.

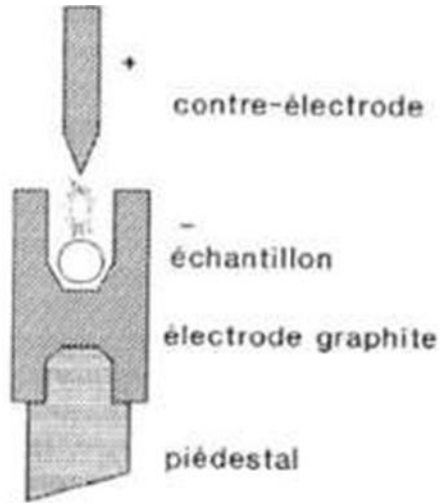
Cela permet **d'atteindre des température très grandes** (entre 4000 ° et 8000 °C) et donc d'atteindre des transitions électroniques de plus haut niveau d'énergie.

La conséquence est un plus **grand nombre de longueurs d'onde de radiations accessibles**. Ainsi il est possible d'atomiser et d'exciter un plus grand nombre d'éléments simultanément.

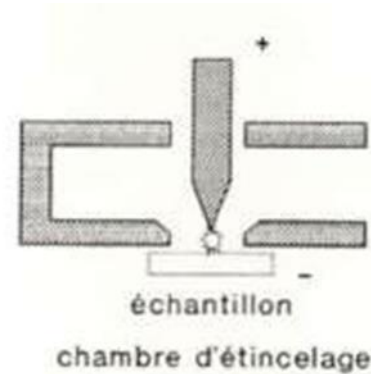
Cette technique permet donc une **analyse multi-élémentaire** en utilisant un détecteur photographique ou un photomultiplicateur.

Spectrométrie d'émission d'arc ou d'étincelle

Dispositifs d'ionisation **par arc ou étincelles**;



arc basse tension continue



étincelle haute tension alternative
(Chambre de Petrey).

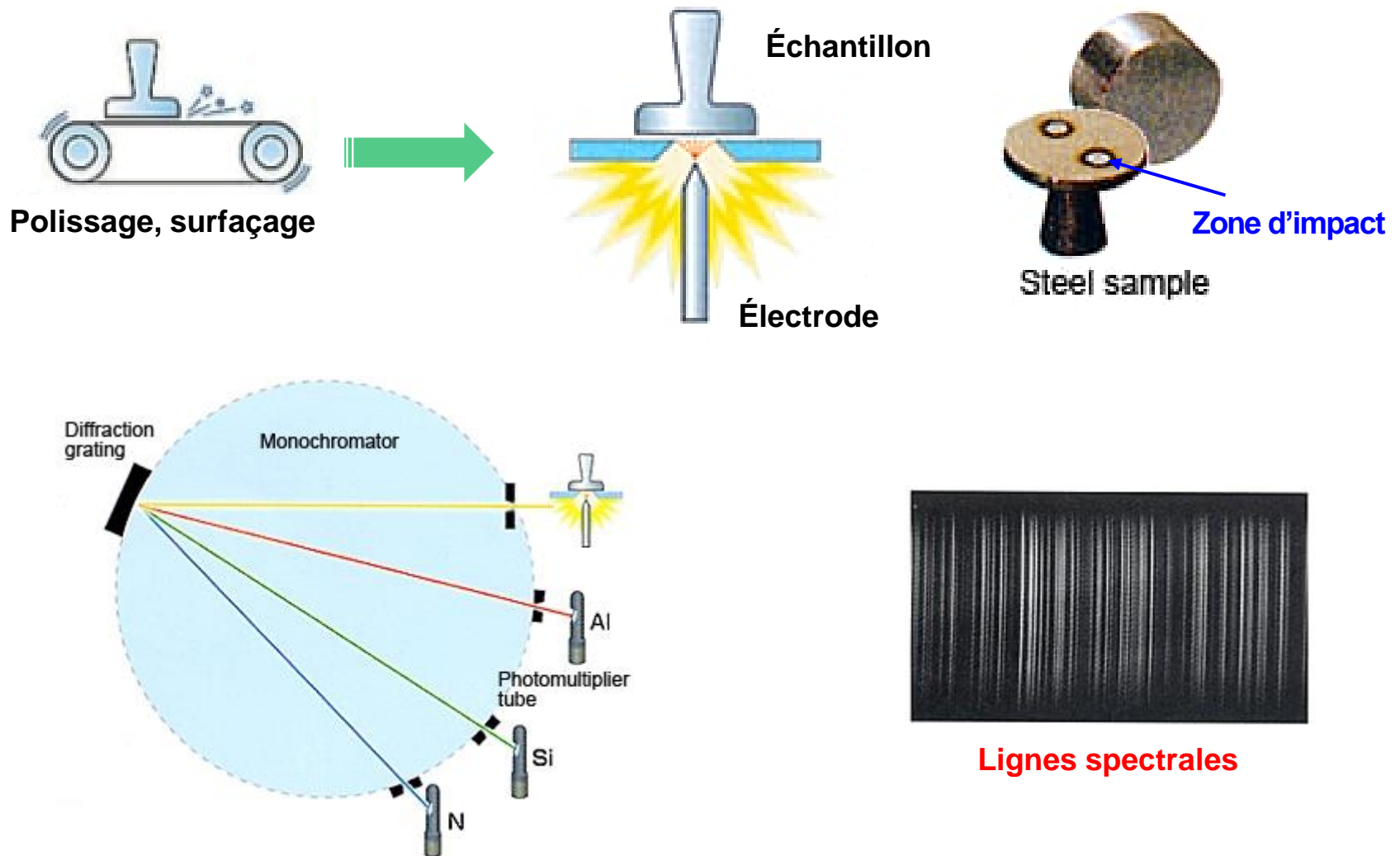
Applications

Elle est souvent utilisée dans l'industrie métallurgique pour analyser la composition d'alliages.



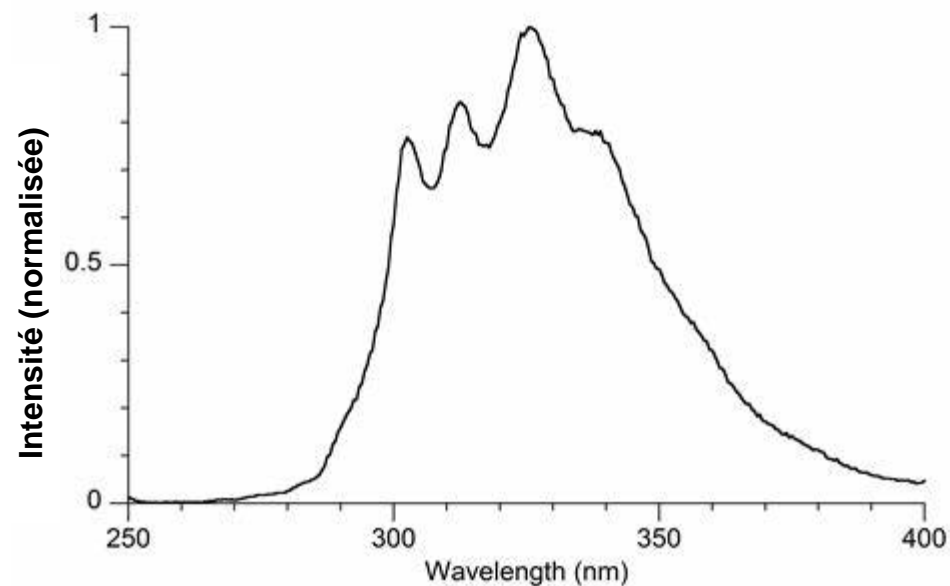
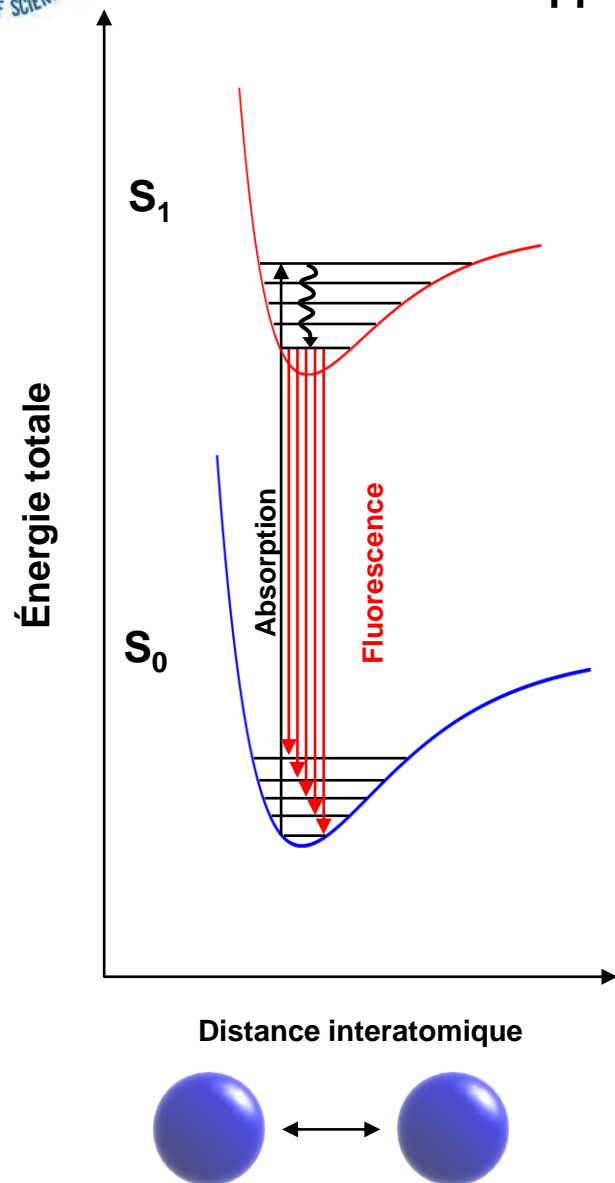
Appareillage

Spectrométrie d'émission optique à source étincelle



Fluorescence X

Bref rappel sur la fluorescence (en général)



Fluorescence X

Cette technique ne nécessite pas d'atomisation

Rayons X (RX) en pratique ont **un longueur d'onde de 0.1 à 10 nm.**

⇒ **~ 5000 plus énergétique** que la spectroscopie optique



George Sagnac
1897

Mécanisme

Électrons profonds (couches K, L, M)

Ionisant, pénétrant

Pas d'influence de l'environnement sur la position des raies

Fluorescence X

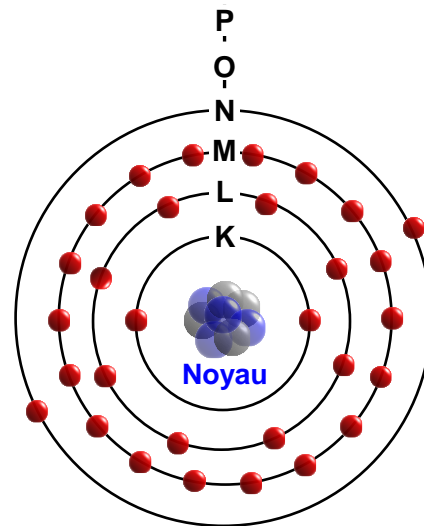
nombre maximum
d'électrons par couche
électronique

K : 2 électrons

L : 8 électrons

M : 18 électrons

N : 32 électrons

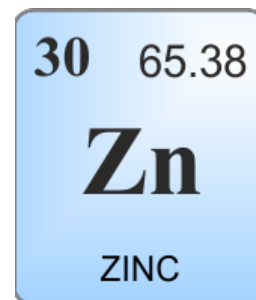
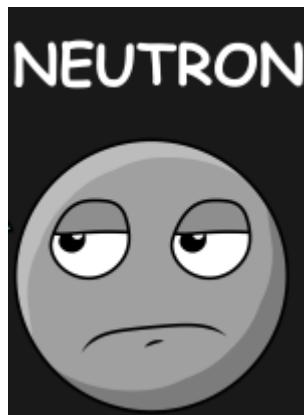


atome de zinc

30



35

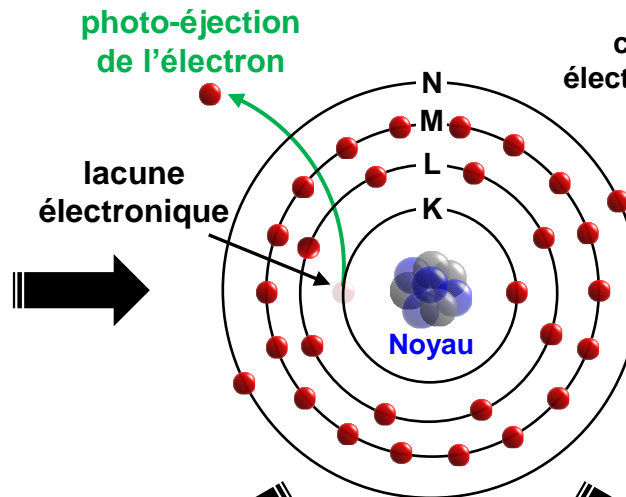
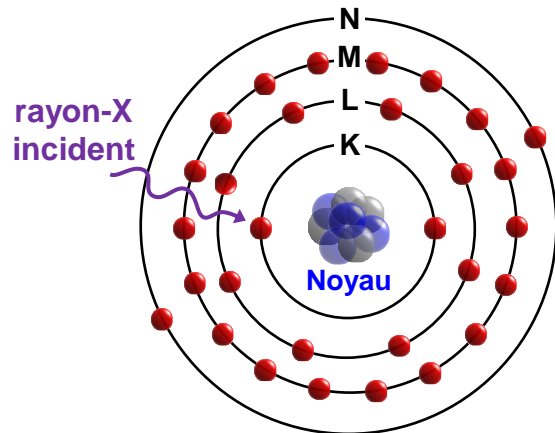


30

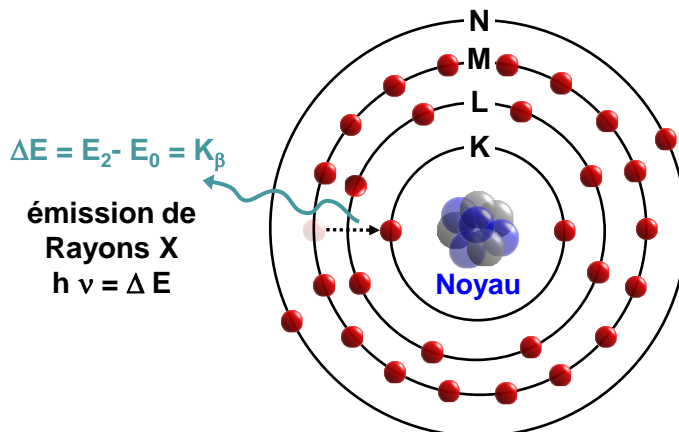


Fluorescence X

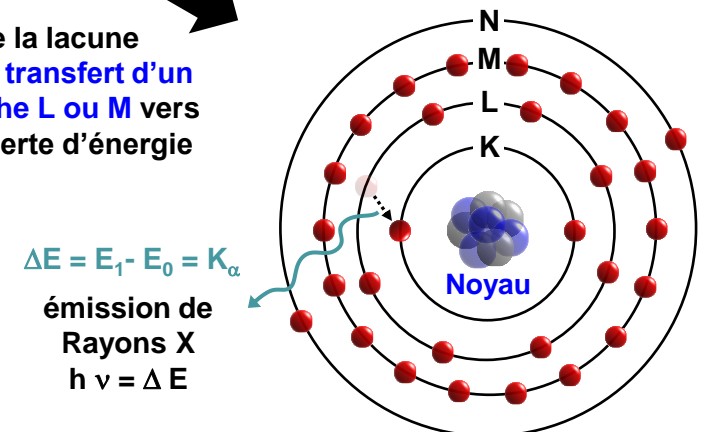
apport d'énergie par RX
primaire (bombardement
électronique ou protonique)



création d'une lacune
électronique sur la couche K



comblement de la lacune
électronique par le **transfert d'un
électron de la couche L ou M** vers
la **couche K** avec perte d'énergie



la nouvelle lacune formée est comblée
par un électron d'une couche
supérieure M ou N

Fluorescence X

Diagramme de Jablonski

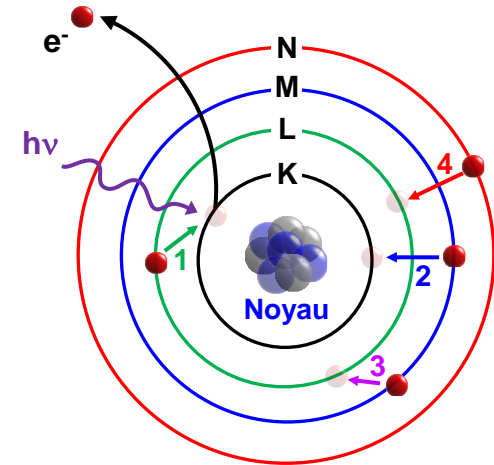
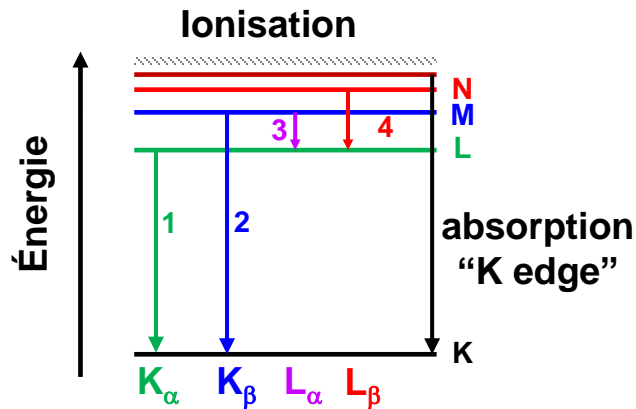
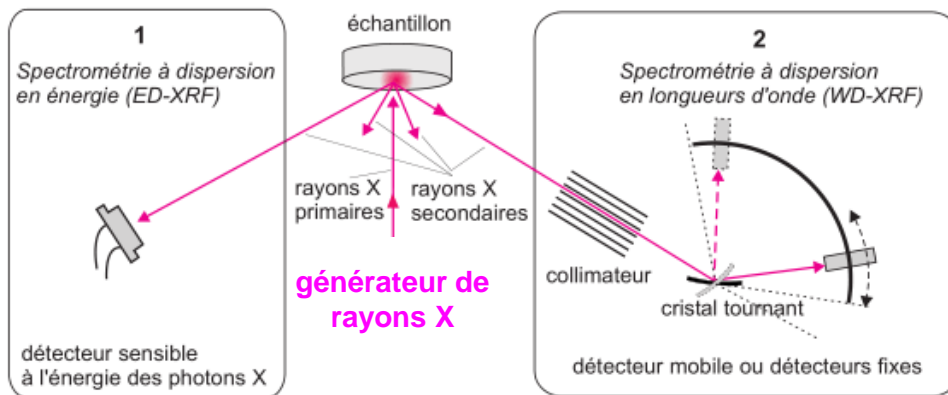
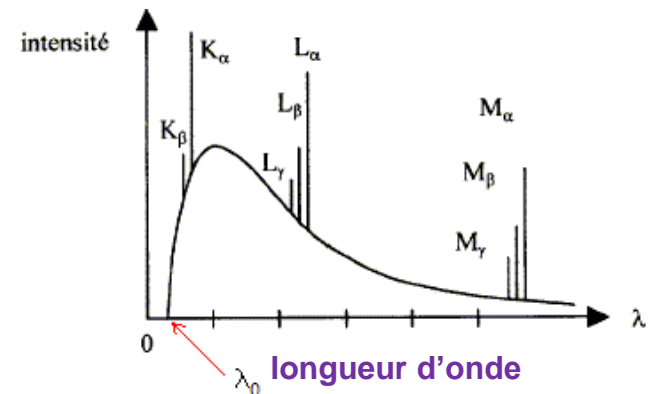


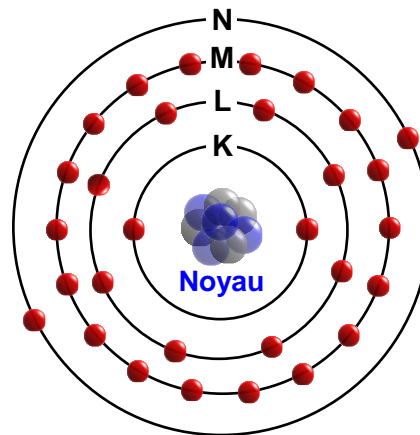
Diagramme des transitions possibles
lorsqu'il y a un trou dans la couche K.



Meilleure résolution des pics,
mais nécessite instrumentation
plus couteuse.



Fluorescence X



L'énergie nécessaire pour exciter les électrons de la couche interne est supérieure à l'énergie d'ionisation correspondant aux électrons des couches extérieures

Pour le zinc, les raies d'émissions ont les énergies suivantes:

$K_{\alpha} = 8.64 \text{ Kev}$	<div> <div>8.64</div> <div>9.57</div> <div>Zn</div> <div>30</div> <div>1.01 1.03</div> </div>	$K_{\beta} = 9.57 \text{ Kev}$
$L_{\alpha} = 1.01 \text{ Kev}$		$L_{\beta} = 1.03 \text{ Kev}$

Fluorescence X

Limites de détection

IA												IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIIIA			
H 1		IIA												B 4		C 5		N 6		O 7		F 8		Ne 9	
Li 3		Be 3												Al 13		Si 14		P 15		S 16		Cl 17		Ar 18	
Na 11		Mg 12		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		Group VIIIB		IB		IIB							
K 19		Ca 20		Sc 21		Ti 22		V 23		Cr 24		Mn 25		Fe 26		Co 27		Ni 28		Cu 29		Zn 30			
Rb 37		Sr 38		Y 39		Zr 40		Nb 41		Mo 42		Tc 43		Ru 44		Rh 45		Pd 46		Ag 47		Cd 48			
Cs 55		Ba 56				Hf 72		Ta 73		W 74		Re 75		Os 76		Ir 77		Pt 78		Au 79		Hg 80			
Fr 87		Ra 88																							

Exemples d'application

Analyse de métaux dans les sols et minerais
Analyseur portable de Fluorescence X



NITON



Mini tube X (pas de source radioactive)

Détecteur très haute résolution

Étalonnage automatique

Analyse des éléments (quantitatif) :

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Sn, Sb,
Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Pb, Bi,...

Option métaux précieux : Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag,
Ir, Pt, Au

Détection des éléments (qualitatif) : K (19) à Pu (94)

Électronique industrielle

Écran tactile renforcé

Analyse en 10 à 120 secondes (y compris calcul)

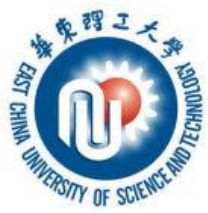
Limite de détection de 15 à 100 ppm suivant les éléments

Poids : 1,6 kg complet avec batterie

Autonomie : 2 x 6 heures

Étanche

(repris de <http://www.fondiselectronic.com/Niton/XLt500.htm>)



Fluorescence X

Avantages

Non destructif

Multi élémentaire

Automatisable

Précis et exact

Inconvénients

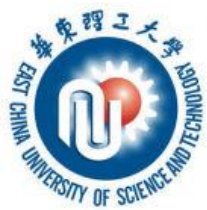
Éléments légers ($Z < 23$) non dosables

Effet matrice affecte la relation entre la quantité d'éléments à mesurer et l'intensité

Spectroscopie moléculaire

type de transition		rotation de la molécule			vibration moléculaire			excitation électronique			
méthode spectroscopique		absorption de micro-ondes			spectroscopie infrarouge			spectroscopie UV - Vis			
domaine spectral		ondes radio		micro-ondes		infrarouge (IR)			Vis	UV	rayonnement X
						F	M	N			
longueur d'onde [m] $\lambda = \frac{c}{\nu}$ λ	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9} 10^{-10}
				1 cm				1 μ m			1 nm 1 Å
fréquence [Hz] $\nu = \frac{c}{\lambda}$ $c \cdot \tilde{\nu}$ ν	10^{-7}		10^{-9}	10^{-11}		10^{-13}		10^{-15}		10^{-17}	
nombre d'ondes $\tilde{\nu}$ $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ [cm $^{-1}$]	10^{-3}		10^{-1}	10		10^3		10^5		10^7	

A. Spectre électromagnétique



Spectroscopie micro-onde

$$h\nu_0 \approx \Delta E_{\text{rot}}$$

longueur d'onde: $0.05 < \lambda < 100 \text{ cm}$

Mouvements de rotation de la molécule

Spectres de **rotation pure** (IR lointain/micro-ondes)

Cette méthode est peu répandue. Elle permet l'étude en **phase gazeuse** de **molécules polyatomiques de masse moléculaire $< 350 \text{ g/mol}$** .

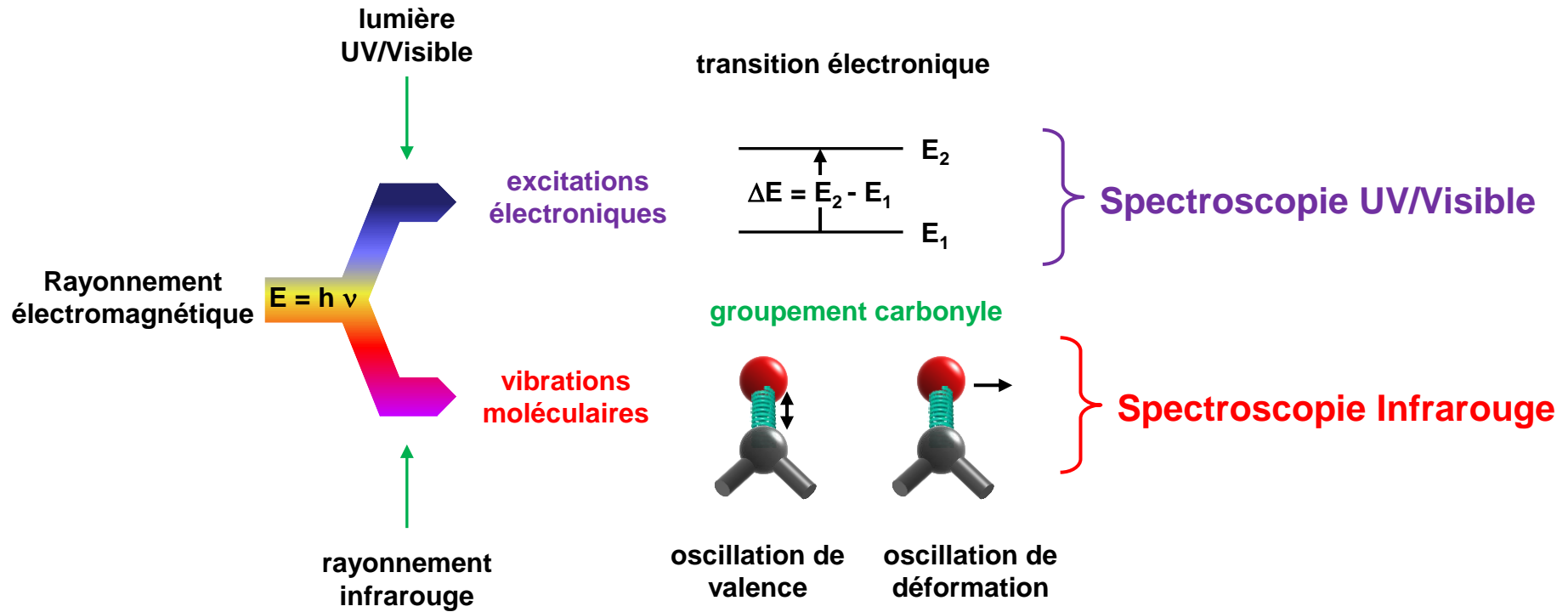
Les molécules doivent être **volatiles** sous pression réduites.

Il est possible de déterminer des **distances interatomiques** ainsi que des **angles de valence**.

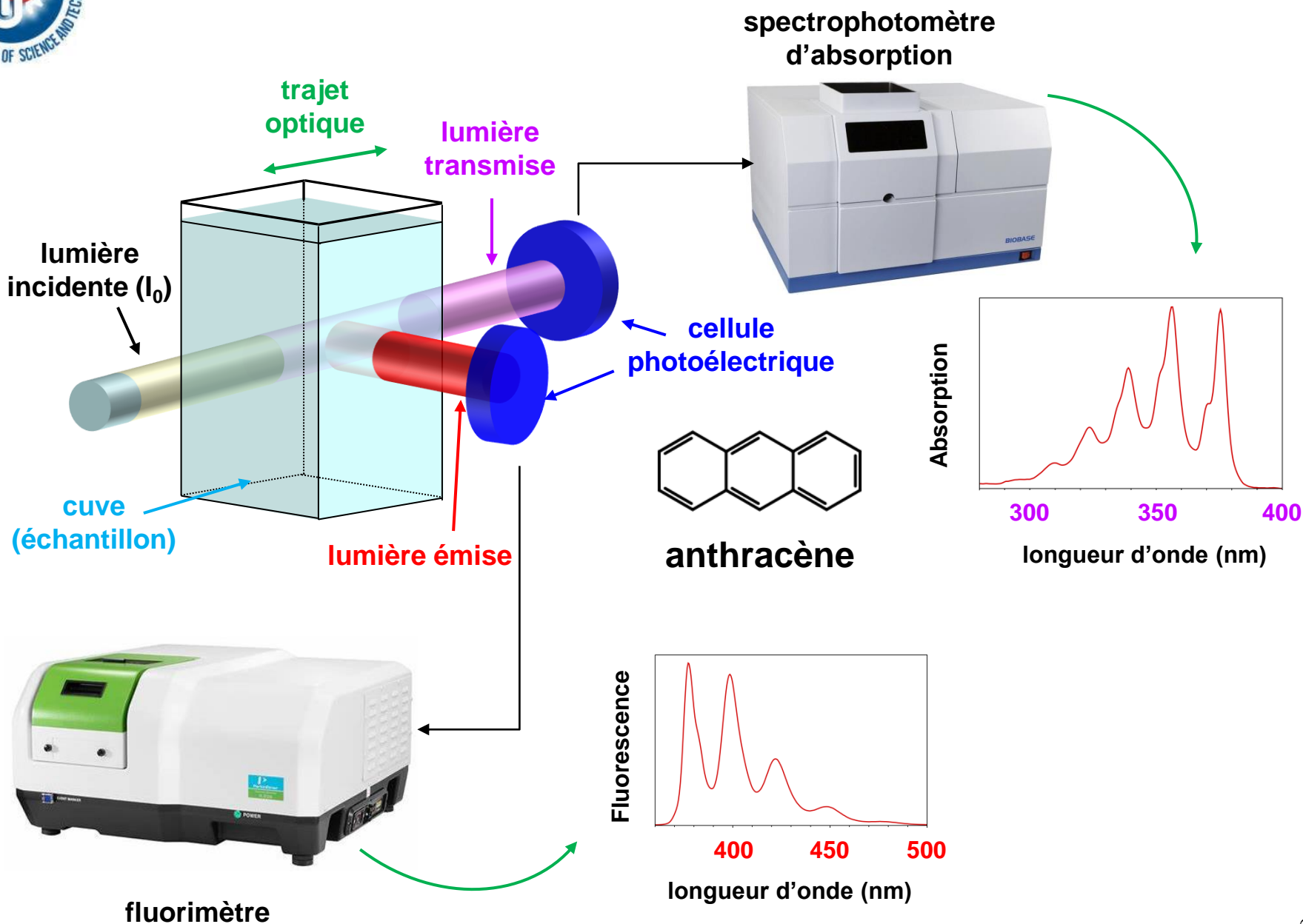
Cette méthode permet notamment de quantifier **des traces de polluants atmosphériques**.

Spectroscopie moléculaire

Excitations électroniques et vibrations moléculaires

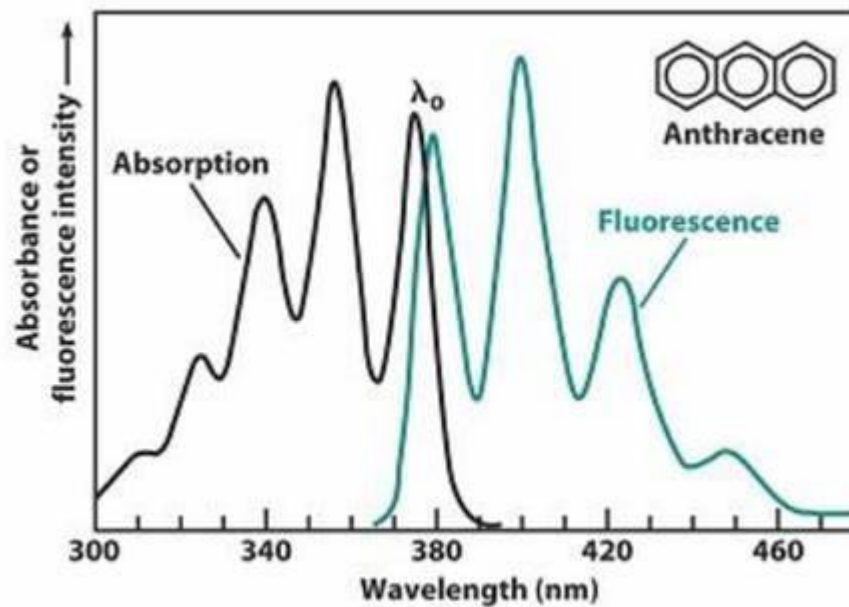
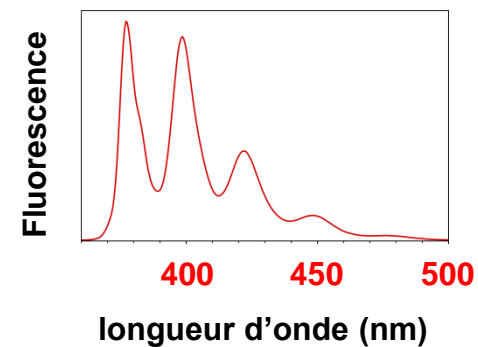
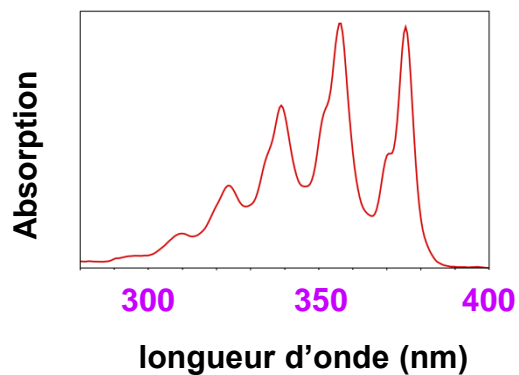
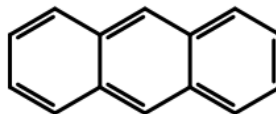


Absorption et émission de lumière par une molécule



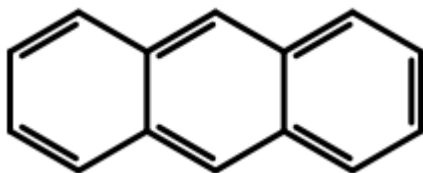
Fluorescence moléculaire

anthracène

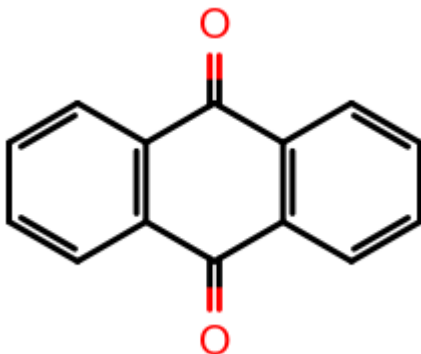


Substances chimiques fluorescentes

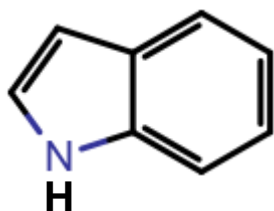
anthracène



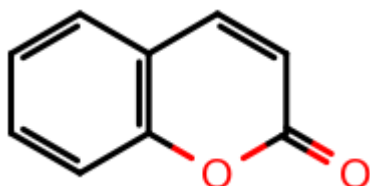
anthraquinone



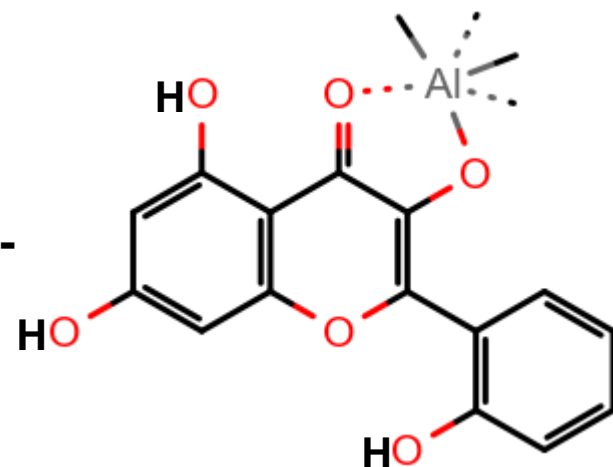
indol



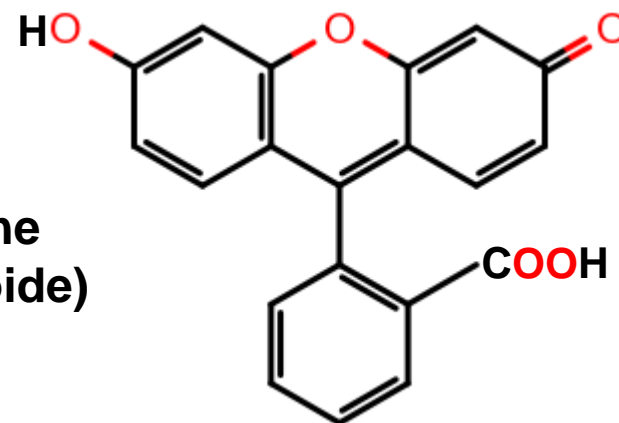
coumarine



chélate morin-
aluminium



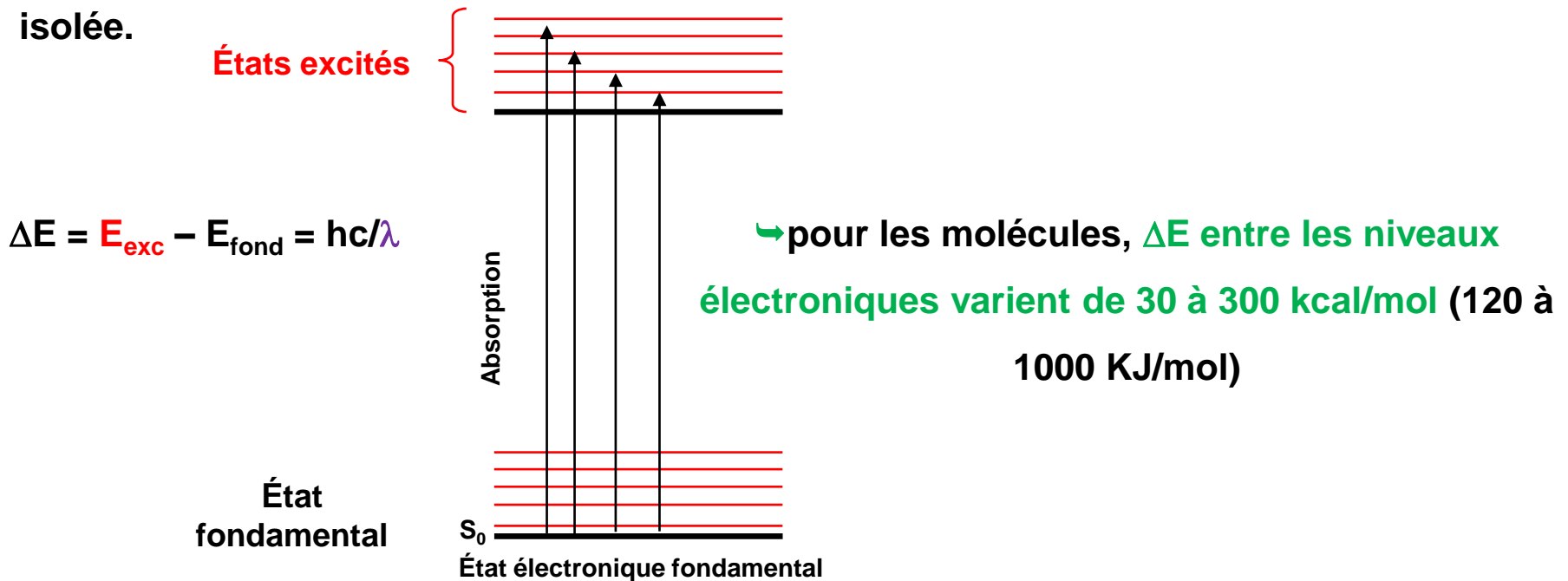
fluorescéine
(forme quinoïde)



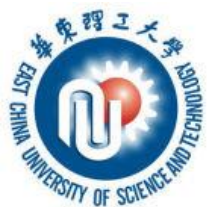
Spectrophotométrie d'absorption UV-VISIBLE

Spectrophotométrie d'absorption UV-VISIBLE

Dans le cas de la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible, l'impact des photons issus de la source lumineuse sur la molécule modifie le terme $E_{\text{élec}}$ de la relation générale qui exprime la quantification de l'énergie de la molécule isolée.



Les transitions qui résultent de l'absorption du rayonnement électromagnétique dans la région de l'ultraviolet ou du visible du spectre sont des transitions d'électrons entre niveaux d'énergie électronique.



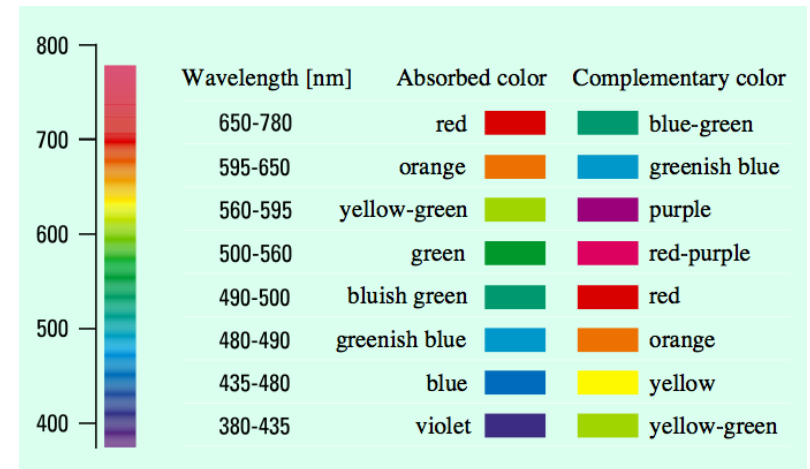
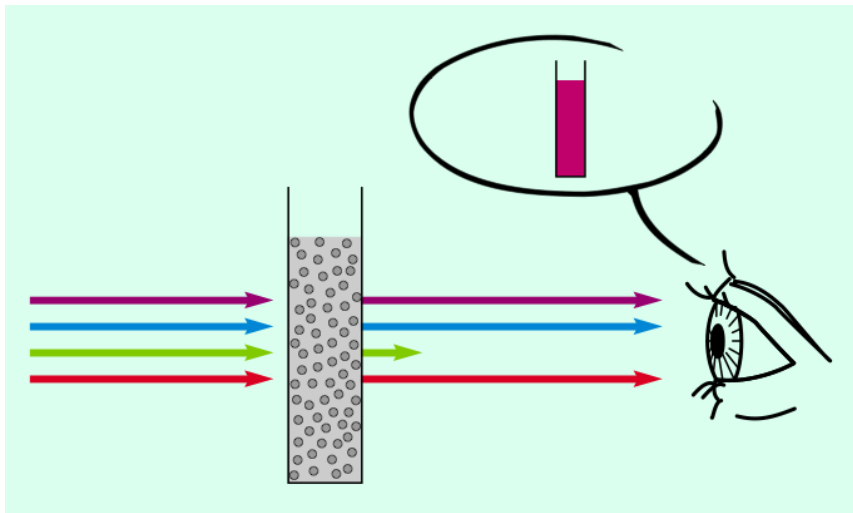
Spectrophotométrie d'absorption UV-VISIBLE

Différentes zones spectrales

	Longueurs d'onde (nm)	Énergie (kJ/mol)
UV lointain	122 - 200	600 - 1000
UV proche	200 - 400	300 - 600
Visible	400 - 750	150 - 300
IR proche	750 – 2500	50 - 150

Spectrophotométrie d'absorption UV-VISIBLE

L'irradiation avec une lumière blanche (polychromatique) d'une substance transparente colorée conduit à un faisceau lumineux émergent coloré, **de teinte identique à celle de la substance.**



Une molécule à très forte **délocalisation électronique** est **colorée** et a **la couleur complémentaire de la radiation qu'elle absorbe**. Deux couleurs complémentaires sont diamétralement **opposées sur l'étoile des couleurs**

La couleur absorbée = la couleur complémentaire visible