

Exercices
CAN 400 Analyse instrumentale

Spectroscopie atomique (partie I) : Spectrométrie atomique optique

1. Pour Na, les raies d'émission à 285.30 et 285.28 nm, correspondent à une transition du niveau 5p à 3s. Quelles seraient les raies spectrales d'absorption correspondant à une transition 3s à 5p ? Expliquez.
2. L'effet Doppler est l'une des causes de l'élargissement des raies en spectroscopie par absorption atomique. Les atomes qui s'approchent de la source de lumière sont soumis à une onde de fréquence plus élevée que les atomes qui s'en éloignent. La différence de longueur d'onde $\Delta\lambda$ relative à un atome que se déplace à la vitesse v par rapport à un atome immobile est égale à $\Delta\lambda/\lambda=v/c$, où c est la vitesse de la lumière (2.998×10^8 m/s). Estimez la largeur de raie en Å de la raie D du sodium (5893 Å) quand la température de l'espèce absorbante est égale à (a) 2000 K et (b) 3000 K, La vitesse moyenne d'un atome est donnée par $v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ où k est la constante de Boltzmann, T , la température et m , la masse de l'atome.
3. Quel est le rôle du nébuliseur dans un spectromètre atomique ?
4. Dans le domaine des concentrations d'uranium qui s'étend de 500 à 2000 ppm, la relation entre l'absorbance mesurée à 351.5 nm et la concentration est linéaire. Aux concentrations inférieures, la relation est non linéaire, sauf si l'on introduit 2000 ppm d'un sel de métal alcalin dans l'échantillon. Expliquez ce phénomène.
5. Pour une même concentration en nickel, on a constaté que la hauteur du pic d'absorption à 324.4 nm est d'environ 30% plus élevé que pour une solution contenant 50% d'éthanol que pour une solution aqueuse. Expliquez.
6. Un chimiste tente de doser le strontium dans une matrice contenant potentiellement des interférences chimiques à l'aide d'un appareil d'absorption atomique équipé d'un brûleur à oxyde nitreux/acétylène, mais la sensibilité associée à la raie à 460.7 nm n'est pas satisfaisante. Suggérez au moins trois mesures qu'il pourrait prendre pour augmenter la sensibilité.
7. Calculer l'intensité de la raie d'émission à 766.5 nm du potassium obtenue à 3 cm de l'orifice de l'atomiseur par rapport à celle obtenue à 4 cm pour la flamme gaz naturel-air dans les diapositives du cours #8.
Le ratio g_j/g_0 de l'équation de Boltzmann pour les deux transitions possibles 3p→3s pour K est de 6/2.
8. Pourquoi l'émission atomique est-elle plus sensible à l'instabilité de la flamme que l'absorption ou la fluorescence atomique ?

Exercices
CAN 400 Analyse instrumentale

9. À quoi sert l'étalon interne dans les méthodes d'émission de flamme ?

10. Un échantillon de 5.00 mL de sang est traité à l'acide trichloroacétique pour y précipiter les protéines. Après centrifugation, la solution résultante est amenée à pH 3 et extraite à l'aide de deux portions de 5.00 mL d'isobutylméthylacétone contenant de l'APDC (pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium), un réactif complexant le plomb. L'extrait est aspiré directement dans une flamme air/acétylène et présente une absorbance de 0.444 à 283.3 nm. Des prises de 5.00 mL de solution étalon contenant respectivement 0.250 et 0.450 ppm de Pb sont traitées de la même manière et conduisent à des absorbances égales respectivement à 0.396 et 0.599. Calculez la teneur en Pb (en ppm) de l'échantillon, en admettant que la loi de Beer-Lambert est suivie.

11. Pourquoi les techniques d'émission atomique à source à plasma à couplage inductif sont-elles mieux adaptées à l'analyse simultanée d'éléments que les méthodes d'absorption atomique de flamme ?

12. Quelles sont les avantages des torches ICP comparées aux flammes pour la spectrométrie d'émission atomique ?