

M É M O I R E

ANALYSES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES SOLS  
PAR  
SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

effectuées aux Services Scientifiques Centraux  
de l'O.R.S.T.O.M.

Bondy – France

Octobre 1981 à Juin 1982

par

HASNAOUI Rabah

O.R.S.T.O.M.

P A R I S

1 9 8 2

M E M O I R E

ANALYSES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES SOLS  
PAR  
SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

effectuées aux Services Scientifiques Centraux  
de l'O.R.S.T.O.M.

Bondy - France

Octobre 1981 à Juin 1982

par

HASNAOUI Rabah

O.R.S.T.O.M.

PARIS

1 9 8 2

## R E M E R C I E M E N T S

---

A l'issue de ce stage d'étude en Absorption Atomique, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont assisté durant mon séjour aux S.S.C. de l'ORSTOM à BONDY (FRANCE).

Je remercie plus particulièrement Monsieur KADIK Directeur Général de l'Institut National de la Recherche Forestière à ALGER, qui a bien voulu m'envoyer en FRANCE pour me spécialiser en spectrométrie d'Absorption Atomique.

Je remercie également :

Monsieur Le Directeur Général de l'ORSTOM qui m'a accepté en stage dans ses laboratoires.

Monsieur G. AUBERT, Chef de la Section des Sols et Professeur de Pédologie à l'ORSTOM, qui à bien voulu faciliter les démarches qui m'ont permis d'obtenir un nouveau stage à l'ORSTOM.

Monsieur M. PINTA, Directeur de Recherche à l'ORSTOM et Chef du Laboratoire de Spectrographie, qui m'a utilement conseillé. Qu'il veuille recevoir, ici, l'expression de ma très grande gratitude pour ses cours d'Absorption Atomique et pour les moyens qu'il a bien voulu mettre à ma disposition.

Monsieur C. RIANDEY, Docteur - Ingénieur, dont l'aide m'a été très précieuse.

Madame ANDRES, Chef de Projet au C.I.E.S. et Responsable de mon stage en FRANCE.

Les techniciennes et techniciens des S.S.C. de l'ORSTOM à BONDY qui m'ont initié aux diverses techniques d'analyses et dont la compétence et le dévouement m'ont été précieux, et plus généralement, toutes les personnes de l'ORSTOM qui, sur le plan social et dans tous les services annexes, dactylographie, imprimerie, ont contribué à la mise au point définitive de ce mémoire.

## SOMMAIRE

	page
<u>INTRODUCTION</u> .....	7
<u>CHAPITRE I</u>	
Spectrométrie d'Absorption Atomique avec flamme .....	9
- Aperçu théorique - Généralités .....	9
- Analyse quantitative .....	12
- Appareillage - Fonctionnement .....	13
- Remarque au sujet de la flamme .....	15
- Température de quelques types de flammes .....	16
- Conditions analytiques utilisées pour le dosage à la flamme.....	21
- Applications .....	24
<u>CHAPITRE 2</u>	
Spectrométrie d'Absorption Atomique sans Flamme .....	25
(où Absorption Atomique par voie Electrothermique)	
- Principe et Historique .....	25
- Propriétés du four utilisé, comme source d'atomisation.	27
- Appareillage .....	28
- Procédure d'analyse .....	28
- Solubilisation des particules recueillies sur filtre et traitement des blancs .....	29
- Enregistrement du signal .....	30
- Remarque concernant l'utilisation du four .....	30
- Contaminations .....	31
- Correcteur du fond .....	32
- Problèmes des interférences .....	33
- Paramètres thermiques.....	34
- Effet de la matrice.....	35
- Conditions analytiques pour le dosage du cadmium dans la plante .....	36
Etude statistique de la précision du dosage du cadmium.....	42
- Mécanismes d'atomisation en milieu simple .....	45
- Mécanismes d'atomisation en milieu complexe .....	51
- Etalonnage .....	54
Gaz et débit .....	55

	Page
Comparaison des températures utilisées dans chacun des fours .....	58
- Mise au point des nouvelles méthodes de microanalyse sur des quantités très petites de végétaux .....	60
- Adaptation des méthodes de dosage des oligo- éléments aux solutions d'extraits de plantes .....	61
- Méthodologie (Analyse des plantes) gammes et courbes d'étalonnage .....	62
Résultats .....	116
- Méthodologie (Analyse des sols) gammes et courbes	119
Résultats .....	155
<u>CHAPITRE III</u>	
Résultats d'analyse d'échantillons d'Algérie	
- Détermination des éléments totaux.....	131
- Détermination des éléments assimilables .....	132
- Détermination des éléments échangeables.....	133
Résultats .....	134
- Détermination des minéraux argileux par l'analyse thermique différentielle .....	135
- Détermination des minéraux argileux par diffractométrie des rayons X .....	191
- Microscope électronique - Rappel de quelques principes de base.....	203
Conclusion.....	217
Bibliographie .....	219



## INTRODUCTION

La spectrométrie d'absorption atomique de flamme a pris une importance considérable parmi les méthodes d'analyses physico-chimiques et est maintenant bien connue.

Néanmoins la Recherche de traces dans des micro-échantillons conduit à améliorer les méthodes d'analyse afin d'accroître les limites de détection.

Ainsi depuis quelques années sont apparues de nouvelles sources d'atomisation sans flamme rendant possible le dosage d'éléments traces à des teneurs inférieures à la p p m. Ces diverses sources thermo-électriques permettent l'analyse directe d'échantillons solides évitant de ce fait des contaminations toujours possibles lors d'une mise en solution préalable. De plus, elles ne nécessitent que quelques milligrammes de matières ou quelques microlitres ou dizaines de microlitres de liquide.

L'absorption atomique sans flamme se trouve donc en concurrence avec l'activation neutronique sur le plan sensibilité et précision tout en étant plus rapide et moins coûteuse.

Ici le brûleur d'un spectrophotomètre d'absorption atomique classique est remplacé par un four chauffé électriquement, la vapeur atomique produite à partir de l'échantillon porté successivement à différentes températures judicieusement choisies permet de mesurer une absorbance.



# SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

## AVEC FLAMME

La connaissance des oligo-éléments et de leur rôle dans les milieux biologiques est étroitement liée au progrès des méthodes d'analyses. Ainsi, la spectrométrie d'absorption atomique aide à mieux comprendre le rôle de ces éléments en permettant de résoudre, de façon pratique, un bon nombre de problèmes de leur analyse.

C'est une méthode instrumentale, rapide, d'exécution relativement facile.

### | - APERCU THEORIQUE - GENERALITES

La spectroscopie atomique est à la base de trois techniques d'analyse. Ce sont :

- . L'émission atomique
- . L'absorption atomique
- . La fluorescence atomique

Pour percevoir la différence, de relation entre ces trois techniques, il est nécessaire de définir l'atome et de comprendre le processus atomique au niveau de chaque technique.

#### A) L'ATOME ET LES NIVEAUX D'ENERGIE

L'atome est constitué essentiellement d'un noyau entouré d'électrons. Le noyau représente la masse  $M$  de l'atome et porte " $Z$ " charges positives élémentaires. Ces charges positives sont neutralisées par autant de charges négatives apportées par " $Z$ " électrons gravitant autour du noyau. Le nombre  $Z$  d'électrons est caractéristique de chaque composé chimique.

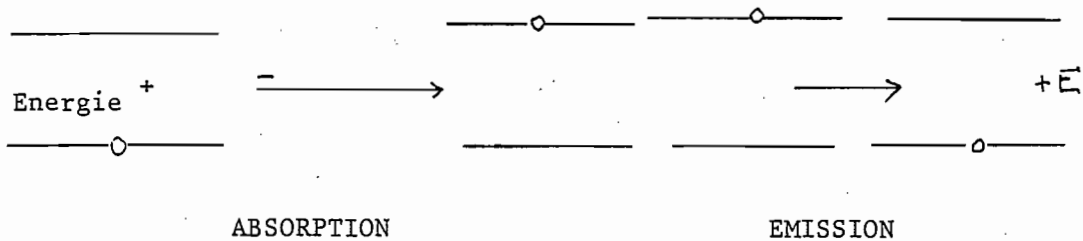
En 1913, BOHR a mis en évidence le fait que pour qu'un système soit stable il est nécessaire que son énergie possède certaines valeurs bien déterminées appelées *niveaux d'énergie*.

Le niveau qui possède l'énergie minimale est appelé le *niveau fondamental*. C'est le niveau où se trouvent naturellement les atomes à l'état libre ainsi que toutes les molécules à la température ordinaire. Les autres niveaux sont appelés *niveaux excités* et diffèrent les uns des autres par quatre paramètres dont l'un est la position de ce niveau par rapport au niveau fondamental, considéré comme le niveau de référence.

#### B) LE PHENOMENE D'ABSORPTION - EMISSION

Si une quantité d'énergie est envoyée sur un atome, celui-ci peut l'absorber. Cette absorption provoque la migration d'un électron périphérique, lequel passe de son niveau le plus stable à un niveau d'énergie supérieur donc moins stable. On dit que l'atome passe à un état "excité". Comme cet état excité est instable, l'électron revient immédiatement et spontanément à sa configuration initiale pendant que l'électron réoccupe son niveau d'énergie minimale. Ce mouvement inverse a pour conséquence l'émission d'une quantité d'énergie équivalente à la quantité d'énergie absorbée. C'est le phénomène d'émission.

## PHENOMENE D'EMISSION



Ce processus d'excitation de l'atome à un niveau énergétique plus élevé ou de dégénérescence de l'atome excité à un niveau énergétique plus bas se rencontre aussi bien dans la spectrométrie d'absorption et d'émission que de fluorescence atomique.

La longueur d'onde de l'énergie émise est en rapport direct avec la transition électronique. Puisque chaque élément n'a qu'une structure unique, la longueur d'onde de la lumière émise est une propriété caractéristique de chaque élément. Toutefois, la complexité de la configuration d'un grand atome provoque plusieurs transitions électroniques chacune résultant de l'émission de la lumière à une longueur d'onde précise.

En émission atomique, un échantillon est soumis à une haute énergie de façon à produire des atomes à l'état excité, capables ensuite d'émettre de la lumière. La source d'énergie peut être un arc électrique, une flamme ou un plasma. Le spectre d'émission d'un élément soumis à une telle source d'énergie est formé d'un ensemble de raies permises, communément appelées raies d'émission. Ce spectre d'émission peut servir à faire des analyses qualitatives.

Mais il est aussi possible de déterminer la quantité de l'élément présent dans un échantillon en mesurant l'intensité de la raie émise à la longueur d'onde caractéristique de l'élément. La technique de la photométrie d'émission de flamme est une application de l'émission atomique aux déterminations quantitatives.

## II - ANALYSE QUANTITATIVE

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  traverse une vapeur d'atomes, une partie est absorbée par les atomes se trouvant à l'état fondamental. La quantité de lumière absorbée est en relation avec la concentration des atomes. On mesure l'intensité  $I$  de la lumière à sa sortie de l'échantillon, et on le compare à  $I_0$ .

Plusieurs termes existent pour définir la partie de la lumière absorbée.

- . LA TRANSMITTANCE : C'est le rapport de l'intensité finale sur l'intensité initiale.

$$T = I / I_0$$

La Transmittance est une indication de la fraction de la lumière transmise.

- . LE POURCENTAGE DE TRANSMISSION : C'est la transmittance exprimée en pourcentage.

$$T \% = \frac{100 I}{I_0}$$

- . LE POURCENTAGE D'ABSORPTION : C'est le complément de T %  
Il définit le pourcentage l'intensité de la lumière incidente absorbée dans la flamme.

$$A \% = 100 - T \%$$

- . L'ABSORBANCE : C'est un terme purement mathématique, mais d'un usage commode. Il est utilisé aussi pour caractériser

l'absorption de lumière.

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I}$$

L'absorbance est désignée parfois sous le terme de "densité optique", il existe une relation entre A et la concentration C de l'élément dosé.

Cette relation est exprimée par la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = abc$$

- A = absorbance ou densité optique
- b = longueur du trajet de la lumière dans l'échantillon
- a = coefficient d'absorption. C'est une constante qui caractérise l'espèce absorbante.
- c = concentration de l'élément dosé.

Il découle de cette loi que la densité optique est proportionnelle à la concentration de l'élément dosé, dans des conditions données. La courbe  $A = F(C)$  est une droite jusqu'à une concentration limite à partir de laquelle la loi de BEER-LAMBERT n'est plus vérifiée.

On procède alors à une calibration, des appareils modernes équipés de microprocesseurs permettant des calibrations plus aisées.

### III - APPAREILLAGE - FONCTIONNEMENT

Un spectrophotomètre d'absorption atomique est composé de :

- . UNE LAMPE A CATHODE CREUSE : C'est la source lumineuse. Elle est destinée à produire les raies spectrales d'un élément en particulier. C'est un cylindre en verre creux

rempli de gaz rare (Néon, Argon) et renfermant une cathode qui est un filament de l'élément à doser, et une anode. Lorsqu'on établit une d. d. p. entre l'anode et la cathode il y a ionisation de certains atomes du gaz de remplissage. Les particules de charge positive sont accélérées dans un champ électrique et entrent en collision avec la cathode. Il se produit des atomes neutres à partir de la cathode. Ces atomes sont excités par collision avec ceux du gaz remplissage et émettent un rayonnement.

- . UN MODULATEUR : Au sortir de la cathode la raie est envoyée dans un modulateur.
- . UN SYSTEME DE BRULEUR-NEBULISEUR au niveau duquel l'échantillon à analyser est introduit sous forme de solution. Une vapeur de l'élément appelée "aérosol" se forme. Cet aérosol mélangé avec les gaz de combustion et d'oxydation est envoyé sur le brûleur où ont lieu la combustion et l'atomisation. A ce niveau également, l'aérosol est séché, c'est-à-dire débarrassé du solvant et des traces d'eau.

L'atomisation consiste en une production d'atomes libres par rupture des liaisons chimiques.

Les brûleurs sont en titane ce qui leur confère une grande résistance à la corrosion et à la chaleur. Pour les flammes air-acétylène il est recommandé d'utiliser un brûleur à trois fentes lorsque l'échantillon à doser contient une grande quantité de corps solides dissous.

Lorsqu'on utilise une flamme  $N_2 O - C_2 H_2$  on se sert d'un brûleur spécial de 5 cm.

. UN DISPOSITIF pour mesurer l'intensité de la lumière la raie spectrale issue de la lampe à cathode traverse la flamme où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément à doser.

La partie non absorbée traverse un filtre puis un photomultiplicateur, un monochromateur et arrive enfin à un amplificateur. Le photomultiplicateur transforme l'énergie lumineuse en énergie électrique. L'intensité de ce courant électrique est lue sur un galvanomètre.

#### IV - REMARQUES AU SUJET DE LA FLAMME

L'élément à doser est en contact direct avec la flamme. Etant en solution, il est généralement dissocié sous l'effet de la chaleur. On a le processus suivant :

1) NUBULISATION	$M^+$ + $A^-$ (solution)
	$M^+$ + $A^-$ (aérosol)
2) DESOLVATION.	MA (solide)
3) FUSION	MA (liquide)
4) VAPORISATION	MA (gaz)
5) ATOMISATION	$M^0$ + $A^0$ (gaz)
6) EXCITATION	$M^*$ (gaz)
7) IONISATION	$M^+$ + $e^-$

La formation des espèces qui vont absorber le spectre dépend de la flamme. La température de la flamme est un paramètre très important dans le processus thermique.

Les flammes "froides" donnent peu d'énergie ; il s'ensuit une atomisation incomplète source d'interférences.

Généralement on utilise la flamme air-acétylène pour la détermination de la plupart des éléments. Pour les éléments dits "réfractaires" on préfère la flamme au photoxyde acétylène dont la température est beaucoup plus élevée 2800 °C - 3000 °C. par ailleurs, selon le type d'analyse à faire, on peut être amené à modifier les propriétés de la flamme en la rendant soit plus réductrice, soit plus oxydante, en variant le rapport comburant - carburant.

#### TEMPERATURE DE QUELQUES TYPES DE FLAMMES

MELANGE	°C
Air - Méthane	1875
Air - Gaz Naturel	1700 - 1900
Air - Hydrogène	2000 - 2050
Air - Acétylène	2125 - 2400
N <sub>2</sub> O - Acétylène	2800 - 3000

#### V - ANALYSE EN ABSORPTION ATOMIQUE

Les qualités d'un spectrophotomètre d'absorption atomique, qui caractérisent les performances de l'appareil, sont en particulier :

- . LA SENSIBILITE : C'est le quotient de l'accroissement de la grandeur mesurée (dx) par l'accroissement correspondant à la concentration précisée, et s'exprime par  $\frac{dx}{dc}$ .



On la désigne par l'expression concentration caractéristique. C'est une propriété conventionnelle spécifique à chaque spectromètre d'absorption atomique, reliant la concentration (P P m) et l'absorbance.

$$\text{Sensibilité } S = \frac{0,0044 \times \text{concentration (connue)}}{\text{Absorbance}}$$

Cette sensibilité  $S$  permet uniquement de prévoir la taille du signal à partir d'une concentration donnée. Mais elle ne donne aucune idée, ni sur la plus petite concentration mesurable, ni sur la plus petite absorbance. Seul le bruit de fond définit la limite de la plus petite absorbance mesurable.

**LA LIMITE DE DETECTION** : C'est la limite pour laquelle on détecte le plus petit signal avant le bruit de fond. Elle est définie comme étant la concentration minimale de l'élément dosé, qui peut être détectée avec une probabilité de 95 %. Elle égale à la concentration pour laquelle l'absorbance relative à une valeur double de celle du bruit de fond.

En résumé, la sensibilité définit la concentration au - dessous de laquelle on a le bruit de fond en réponse.

**LES MESURES PROPREMENT DITES** :

La qualité de lumière absorbée dépend du nombre d'atomes du métal formé lors de l'atomisation. La concentration de la solution inconnue est déterminée par comparaison avec celle d'une gamme de référence. La relation entre le nombre d'atomes dans la flamme et la concentration du composé à analyser est gouvernée par le processus de flamme. Si un élément de l'échantillon altère une ou plusieurs étapes, on

aura des interférences, les mesures effectuées dans ces conditions sont erronées. Il existe trois zones essentielles où on rencontre les interférences :

Les interférences au niveau de la matrice.

Elles proviennent des différences de dilution entre échantillon et gamme étalon. Le milieu de dilution doit être exactement le même aussi bien pour l'échantillon que pour la gamme étalon.

Les interférences chimiques.

Elles résultent du fait que certaines molécules de l'élément à doser n'ont pu être dissociées en atomes libres par suite de la formation de composés thermiquement stables avec un composé chimique. Pour y remédier, on ajoute un excès d'un élément capable de s'associer avec le composé parasite. On peut aussi avoir une plus grande dissociation des molécules en utilisant une flamme plus chaude.

Les interférences ioniques (d'ionisation)

Ces interférences se rencontrent à haute température, c'est-à-dire lorsqu'on utilise une flamme très chaude. En effet, lorsque la flamme est très chaude, l'atomisation ne s'arrête pas nécessairement au stade de la production d'atomes libres. Un excès d'énergie thermique provoque le passage de ces atomes libres à l'état excité, ils peuvent ensuite perdre un électron, donc s'ioniser, il se produit une réduction de la qualité de la lumière absorbée. Il y a dans ces conditions des interférences d'ordre ionique: On réduit cette ionisation en ajoutant dans la solution de l'élément à doser des composés plus ionisables tels que du calcium ou du potassium.

Méthode des ajouts.

C'est une astuce technique qui consiste à effectuer les mesures en dépit des interférences, et d'obtenir des résultats précis.



## VII - CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES

## POUR LE DOSAGE A LA FLAMME

## DOSAGE DU CALCIUM, DU MAGNESIUM, DU POTASSIUM.

- . Les solutions de plantes sont diluées convenablement avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 % et de l'anthane à 0,5 %.
- . Les solutions de sols sont diluées convenablement mais avec l'acide nitrique à 4 % et de l'anthane à 1 %.
- . L'anthane a été utilisé pour corriger les interférences.
- . Pour doser ces trois éléments et les autres éléments non dilués par dosage microchimique (prise d'essai 100  $\mu$ l). Les conditions opératoires et les propriétés d'analyse sont résumées dans le tableau 1.



Tableau 1

Conditions analytiques utilisées pour le dosage de Ca, Mg, K, Na,  
Fe, Cu, Mn, Zn, en absorption atomique avec flamme (PERKIN - ELMER 303).

Elements	Raie Mn	Flamme	Fente Mn	Réseau	Brûleur	Gaz	Limite de Détection Mg/Ml	Gamme Mg/Ml	Sensibilité Mg/Ml 1% Absorption
Ca	211	Red *	4	Visible	Grand 3 Fentes	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,01	0- 2,5 - 5 - 7,5 - 10	0,05
Mg	285,2	Réd *	5	Ultra visible	Grand 3 Fentes	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,003	0- 0,5 - 1 - 1,5 -2 -2,5 -	0,01
K	383	Oxy* *	3	Visible	Petit 1 Fente	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,01	0- 10- 20 30- 40 - 50	0,01
Na	295	Oxy* *	3	Visible	Petit 1 Fente	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,001	0- 10- 20 30- 40 - 50	0,03
Fe	248,3	Oxy* *	4	Ultra Visible	Grand 1 Fente	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,02	0- 2,5 - 5 - 7,5 - 10-20	0,2
Cu	324,7	Oxy* *	4	Ultra Visible	Grand 1 Fente	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,01	0- 0,1 - 0,25- 0,5 - 1-1,5-2	0,1
Mn	279,5/8	Oxy* *	4	Ultra Visible	Grand 1 Fente	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,01	0- 2,5 - 5 - 7,5 - 10 -20	0,05
Zn	213,9	Oxy* *	5	Ultra Visible	Grand 1 Fente	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,01	0-0,2 - 0,4 - 0,8 - 1,6 - 2	0,05

\* Flamme réductrice avec excès de combustible

\* \* Flamme oxydante avec excès de comburant .

## SPECTROMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE - GENERALITES ET PRINCIPE

La spectrométrie d'absorption moléculaire fait partie des méthodes "traditionnelles" pour la détermination de certains éléments. c'est une méthode tout à fait valable et dans bien des cas on peut très utilement faire appel à elle comme méthode de vérification ou de contrôle ou complémentaire. Le principe de cette méthode est la détermination de la concentration d'une substance d'après l'absorption d'une radiation monochromatique caractéristique de cette substance ; lorsqu'une solution colorée est traversée par un flux lumineux, elle ne laisse passer qu'une fraction de la lumière incidente et l'absorption résultante est liée à la concentration du composé coloré.

## VIII - A P P L I C A T I O N S

Le domaine d'application de l'absorption atomique est relativement vaste. Toutefois, il existe un nombre appréciable d'éléments qu'on ne peut doser par l'absorption atomique. Interviennent alors les deux autres techniques, la fluorescence atomique et l'émission atomique. Pour notre travail nous nous sommes servis du spectromètre d'absorption atomique pour doser divers éléments dans des extraits de sols ou de plantes. Ces éléments sont : Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Mn. Le dosage de Mg et de Ca se fait toujours dans une solution d'anthane.



# SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

## SANS FLAMME

(OU ABSORPTION ATOMIQUE PAR VOIE ELECTROTHERMIQUE)

### I - PRINCIPE ET HISTORIQUE

Le principe fondamental de l'absorption atomique est fondé sur la loi de KIRCHOFF en 1859, selon laquelle tout corps chimique peut absorber les radiations émises par lui-même.

"Un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre".

Si les atomes sont excités par une énergie thermique (flamme ou four) leur retour à l'état fondamental donne naissance à un rayonnement lumineux, il s'agit de spectrométrie d'émission.

Si les atomes absorbent un rayonnement lumineux provenant d'une source (cathode creuse), il s'agit de spectrométrie d'absorption atomique.

La configuration électronique d'un atome permet de connaître ces radiations dues aux transitions électroniques entre les différents niveaux

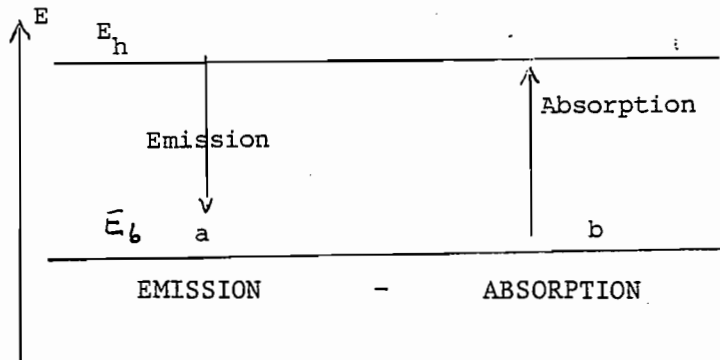
d'énergie régies par certaines règles de sélection.

Le spectre de ces radiations est caractéristique de l'élément alors que l'intensité d'une raie spectrale est fonction de la concentration de l'élément considéré.

Le problème expérimental est la production d'atomes libres, c'est-à-dire non engagés dans une combinaison chimique, au moyen d'une source d'atomisation.

Si l'atome excité passe d'un niveau d'énergie  $E_h$  à un niveau inférieur  $E_b$  il émet une radiation spectrale de fréquence  $V$ , la variation d'énergie  $E_h - E_b$  est retrouvée sous forme d'un quantum d'énergie rayonnante  $h V$ .

$$h V = E_h - E_b$$



$$a = \text{émission d'une raie de fréquence } V = \frac{E_h - E_b}{h}$$

(Loi de BOHR)

b = absorption de la même raie

h = constante de Planck.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre d'absorption atomique mono-faisceau mono-canal où le brûleur est remplacé par une source d'atomisation sans flamme. Il s'agit d'un four en graphite chauffé par

effet Joule.

Le premier four utilisé pour la production de vapeurs atomiques est le four KING (1908) construit dans le but de vaporiser le carbone ainsi que d'autres composés réfractaires.

Puis il a fallu attendre L' VOV (1961) pour adapter ce mode de production de vapeurs atomiques à l'absorption atomique.

Très vite sont apparus de nombreux types de fours ayant pour objectif la production d'atomes par volatilisation rapide d'une petite quantité d'échantillon chauffée à haute température :

- . Four en carbone MASSMANN (1968) étudié par MANNING et FERNANDEZ en 1970.
- . Filament de carbone appelé différemment suivant ses dimensions (Carbonrod, baguette de graphite, Minimassmann), étudié par WEST (1969) et MATOUSEK (1971).
- . Ruban de tantale placé dans une atmosphère inerte, étudié par TAKEUCHI (1972) et HWANG (1972).
- . Plasmas étudiés par WENDT (1966), VEILLON (1968), GREENFIELD (1968).

## II - PROPRIETES DU FOUR UTILISEES COMME SOURCE D'ATOMISATION

Pour nos analyses, nous avons utilisé le four 400 PERKIN - ELMER type HGA - 500. Ce type de four permet une montée en température allant de 25 °C à 3000 °C.

L'un des avantages des fours utilisés, ici à l'ORSTOM est

de permettre l'analyse de micro-échantillons. Nous avons effectué des tests de représentativité de la prise d'essai, et nous en avons déduit que les volumes de  $10\mu\text{l}$  et de  $20\mu\text{l}$  étaient les volumes minima et maxima à utiliser. En effet, nous avons montré qu'en dessous de  $10\mu\text{l}$  le prélèvement n'est pas toujours faible. Au-dessus de  $20\mu\text{l}$ , l'absorption risque d'être sous-estimée et, de façon plus générale, moins reproductible.

Outre la détermination du volume optimum de microéchantillonnage, le but essentiel de cette étude analytique a été d'accroître la sensibilité et la justesse de nos mesures.

La très grande sensibilité de la méthode nous a permis l'analyse directe des éléments, en évitant ainsi des contaminations toujours possibles au cours d'une concentration ou d'une séparation d'éléments.

### III - A P P A R E I L L A G E

L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre d'absorption atomique mono-faisceau, mono-canal (PERKIN - ELMER type 400  $\lambda\text{-G}$ ), équipé de la correction d'absorption non spécifique (arc au deutérium).

La source d'atomisation ou atomiseur est un four graphite dont la montée en température est obtenue par le passage d'un courant électrique. Le four utilisé est le PERKIN - ELMER type HGA 500. Le chauffage est programmable (0 à 3000 °C) de manière à pouvoir sécher, calciner puis atomiser l'échantillon dans des conditions de température et de temps variables.

### IV - P R O C E D U R E D' A N A L Y S E

Un volume de solution de l'échantillon ( $10$  ou  $20\mu\text{l}$ ) est introduit dans le four et les étapes suivantes sont réalisées :

. PREMIERE ETAPE : Le séchage permet d'éliminer le solvant.

L'évaporation ne doit pas être trop rapide mais elle doit

être totale pour que la reproductibilité soit correcte ;

- . DEUXIEME ETAPE : La décomposition ou calcination. C'est le préchauffage thermique en atmosphère inerte qui a pour but de simplifier, au maximum, la matrice dans laquelle se trouve l'élément.
- . TROISIEME ETAPE : L'atomisation. L'élément à doser et ses composés sont volatilisés en atomes neutres qui absorbent le faisceau cathodique. Le signal est alors enregistré.
- . QUATRIEME ETAPE : (facultative) Elle sert de refroidissement de l'élément chauffant ou consiste en un nettoyage à haute température afin d'éviter les effets de mémoire.

La durée de ces étapes est fonction du volume d'échantillon introduit.

#### V - S O L U B I L I S A T I O N   D E S   P A R T I C U L E S R E C U E I L L I E S   S U R   F I L T R E   E T T R A I T E M E N T   D E S   B L A N C S

La détermination d'éléments comme le cadmium présente deux difficultés :

- . la mise en solution sans perte de l'élément,
- . le choix de la méthode d'analyse.

Une mise en solution de la matière particulaire recueillie sur filtre Whatman 110 mm.

La méthode d'attaque doit nécessiter peu de manipulations, permettre l'utilisation de très faibles quantités d'échantillon et favoriser la formation de nitrates. En effet, en absorption atomique sans flamme il est préférable d'utiliser des nitrates de l'élément à analyser car ceux-ci sont plus stables que les chlorures.

Une méthode d'attaque nitrique à la "bombe", mise au point par BARRON en 1977 a permis l'extraction du cadmium sur les filtres. L'échantillon disposé dans une bombe bien fermée avec de l'acide nitrite suprapur - MERCK concentré est placé dans un bain-marie à 700 °C pendant une journée (ultrasons 5 mn au milieu de la journée) puis séché. Le résidu est repris par 2 ml d'acide nitrite concentré et, sur cette solution finale il est alors possible de doser plus d'éléments par absorption atomique (Fe, Cd, Pb, Cu,...).

#### VI - ENREGISTREMENT DU SIGNAL

A l'inverse d'une flamme, le temps de séjour des atomes dans le faisceau lumineux est mille fois plus long dans l'enceinte thermique du four ( $10^{-1}$  S au lieu de  $10^{-4}$  S, l'VOV (1970) ).

Par conséquent, les composés réfractaires pourront être décomposés plus facilement.

Le fait d'introduire la totalité de l'échantillon dans le four conduit à mesurer une absorption variable dans le temps. Le signal, pouvant être assimilé à un "flash", est extrêmement bref : de l'ordre de quelques dixièmes de seconde à quelques secondes suivant la volatilité et la quantité d'élément. La reproductibilité des mesures est inférieure à celle obtenue avec flamme. Nos résultats nous conduisent à des valeurs d'écart-type relatives, de 6,561 %. Une partie de ces erreurs est due aux mesures des faibles volumes utilisés dont la contribution est de 1 à 6 %.

#### VII - REMARQUES CONCERNANT L'UTILISATION DU FOUR

L'état de surface de l'intérieur du four évolue au fur et à mesure des cycles successifs et provoque une variation de la sensibilité de la méthode et de la reproductibilité. Il est donc nécessaire de chan-

ger fréquemment de four.

La répartition de l'échantillon dans le four a une influence sur le dosage. Son introduction doit être aussi reproductible que possible tant sur le point de vue du volume injecté que de la position de la goutte sur la paroi du four.

Avant l'utilisation d'un four neuf, des mesures seront effectuées après avoir porté celui-ci à la température maximale le nombre de fois nécessaire à l'obtention d'une absorbance nulle en l'absence de solution. (Cela correspond au signal "four vide".)

#### VIII - CONTAMINATIONS

Toutes les mesures que nous étions en mesure de prendre pour éviter les contaminations ont été prises. Une pièce a été aménagée spécialement pour la mesure des éléments tracés. Il s'agit d'une enceinte à empoussièrément contrôlée où l'air est filtré et débarrassé de toute poussière supérieure à  $0,4\mu\text{m}$ . C'est dans ce local que les spectrophotomètres ont été installés et que le travail analytique a été réalisé. Nous avons utilisé une verrerie et du matériel en téflon réservé uniquement au traitement des éléments traces. La vaisselle du matériel est faite dans un bain-marie d'acide nitrique à 15 % et rincée plusieurs fois à l'eau distillée bipermutée.

Les solutions étalons préparées dans des fioles de verre pour le cuivre et le nickel et dans des tubes en plastique pour le plomb, ne sont plus utilisées au delà d'une semaine, en raison de l'instabilité des solutions pour des concentrations très basses, de l'ordre de 0,01 ml.

La détermination des oligo-éléments par l'atomisation électrothermique se fait sur des prises d'essai "microchimiques" ( $10\mu\text{l}$  ou 0,1 mg), si bien que les quantités absolues d'éléments dosés sont de l'ordre du picogramme ( $10^{-12}$  g). Ces teneurs contaminent fréquemment l'atmosphère de laboratoire, ce qui induit des mesures aberrantes par excès : ceci étant valable surtout pour le Zinc et le Cuivre

ainsi que pour d'autres éléments.

Pour y remédier, PINTA et AL. (1979) proposent certains principes dont nous avons tenu compte :

- . simplification des opérations chimiques,
- . utilisation de matériel de grande propreté,
- . utilisation des réactifs spécialement purifiés,
- . limitation des quantités d'acide utilisés,
- . préparation des solutions d'analyse, ainsi que l'installation du spectromètre en salle dépoussiérée,
- . exécution d'essai "blanc" comprenant toutes les opérations analytiques.

## IX - C O R R E C T E U R S D U F O N D

Pour éliminer les absorptions parasites énumérées précédemment, un dispositif de correction de fond est indispensable.

Le correcteur de fond est constitué d'un arc au deutérium émettant en fond continu de 190 nm à 325 nm.

Les focalisations de ce fond continu et du rayonnement cathodique coïncident avec des énergies équivalents au centre du four.

Pendant la mesure, les absorptions non spécifiques diminuent les deux faisceaux lumineux de la lampe au deutérium et de la cathode creuse de la façon tandis que l'élément dosé n'absorbe que le faisceau cathodique en raison de son étroite largeur de raie. Par un montage électronique approprié, le signal dû à l'élément est mesuré exempt de toute absorption non spécifique (jusqu'à 1 de densité optique dans



notre type d'appareillage).

DIFFICULTES : En résumé, elles sont dues à l'élimination des absorptions non spécifiques et aux risques de contaminations.

## X - PROBLEMES DES INTERFERENCES

La méthode d'analyse doit être spécifique de l'élément à doser. Il est possible de classer les perturbations observées :

### . LES PERTURBATIONS SPECTRALES :

Elles sont dues aux phénomènes de réémission ou d'absorption sur le trajet optique : par exemple, le rayonnement propre du four, de 200 à 800 nm essentiellement aux températures d'atomisation, sature le photomultiplicateur et fausse la mesure. Ces phénomènes peuvent être éliminés en utilisant une correction d'absorption non spécifique ;

### . LES PERTURBATIONS CHIMIQUES :

Elles sont liées à la nature de l'élément à analyser et aux différentes réactions chimiques, ionisation, et à des interactions moléculaires qui ont lieu en phase condensée où elles conduisent à la formation de composés difficilement dissociables.

L'absorption non spécifique est l'absorption provoquée le long du trajet optique par tout composé autre que l'élément à analyser.

En spectrophométrie d'absorption atomique sans flamme, l'absorption des atomes neutres de l'élément à doser (absorption spécifique) est dans certains cas, difficile à séparer de l'absorption non spécifique d'origine moléculaire, radicalaire ou même particulaire (fumées).

Il est souvent possible de corriger convenablement l'erreur intro-

duite par cette absorption en utilisant une lampe à émission continue (lampe à hydrogène, au deutérium). Cette correction n'est utilisable que lorsque le rapport de l'intensité de l'absorption non spécifique à celle de l'absorption spécifique n'est pas trop important.

Cette méthode, la plus utilisée pour éliminer les perturbations, est fondée sur la comparaison des absorptions mesurées en employant alternativement une lampe à cathode creuse de l'élément à analyser et une lampe à fond continu qui émet entre 190 et 325 nm. Les focalisations de l'arc au deutérium et de la cathode d'énergie équivalente sont réglées de telle façon qu'elles se superposent au centre du four. Pendant l'analyse, l'élément à doser n'absorbe que le faisceau de la cathode creuse.

Dans certains cas, il est possible, en programmant la montée en température du four lors du séchage et de la calcination, de réduire une fraction importante de la matrice donc de diminuer, voire d'éliminer la cause de l'absorption non spécifique. Mais, cette technique n'est applicable que pour des éléments moins volatils que la matrice minérale.

Pour vérifier l'absence d'absorption non spécifique, trois méthodes existent (PINTA et RIANDEY, 1975) :

- . mesure à la longueur d'onde non absorbable de l'élément ,
- . mesure de la densité optique uniquement sur la lampe deutérium,
- . mesure à la longueur d'onde de l'élément d'un blanc avec
- . matrice synthétique.

## XI - P A R A M E T R E S T H E R M I Q U E S

Les conditions de programmation doivent être étudiées avec soin. La température optimale d'atomisation et la température maximale de décomposition sont fonction des températures de fusion et d'ébullition du composé. La détermination des conditions thermiques optimales

d'analyse d'un élément se fait à partir de l'étude de la variation de l'absorbance, en fonction de la température, et doit être faite pour chaque élément étudié et chaque milieu.

Le début de la calcination est effectué à la température la plus élevée possible afin d'éliminer la matrice. Mais, elle doit être réalisée à une température suffisamment basse pour éviter toute vaporisation des composés du métal à analyser. Une température trop basse conduirait à une décomposition incomplète de la matrice et la combinaison incomplète de la matrice et la combinaison chimique dans laquelle se trouve l'élément étudié.

## XII - EFFETS DE LA MATRICE

Les effets de matrice sont les perturbations causées par les éléments existant dans l'échantillon ainsi que ceux apportés par le traitement chimique de l'échantillon avant le dosage.

Dans le cas de nos analyses, nous avons étudié l'influence du milieu nitrique (4 % pour les solutions de sols et 1 % d'acide chlorhydrique pour les solutions de plantes), résultant de la mise en solution et de la présence des éléments tels que Fe, Mn, Zn, Cu, Ca, Mg, Na, K, Al, P, Pb, Cd.

Pour le dosage du plomb et du cadmium dans la matrice nitrique est difficile. L'instabilité du nitrate de plomb et du cadmium peut provoquer une perte de plomb et de cadmium. Sa température de fusion qui est basse (327 °C), ne permet pas d'éliminer thermiquement la totalité de la matrice ; par conséquent, il y a de fortes chances d'enregistrer des signaux non spécifiques et de perdre une partie de l'élément.

### SENSIBILITES OBTENUES :

La sensibilité que l'on peut atteindre en absorption atomique en "four" est très grande sans séparation ni enrichissement chimique (la précision atteint facilement 10 % (PINTA et al., 1979).

L'analyse se fait sur la quantité absolue d'éléments présentés dans le four, indépendamment de sa concentration dans la solution comme le solvant est évaporé au cours du séchage. En prenant toutes les précautions possibles pour éviter les contaminations et les absorptions parasites.

## XII - CONDITIONS ANALYTIQUES POUR LE DOSAGE DU CADMIUM DANS LA PLANTE

### RECHERCHE DU PROGRAMME THERMIQUE POUR LE DOSAGE DE CHAQUE ELEMENT

La sensibilité du dosage est fonction de la production d'atomes neutres présents dans l'échantillon et dépend des conditions thermiques d'atomisation.

La recherche du programme de chauffage dépend de chaque cas : elle est entreprise pour aboutir à une atomisation de l'élément à doser de façon aussi spécifique que possible, donc non perturbée par des absorptions non spécifiques, et par la même, à la précision et à l'exactitude optimales de l'analyse.

Au cours de l'étape de décomposition, nous cherchons aussi à éliminer les constituants volatils de la matrice sans volatiliser l'analyse.

Nous avons étudié les courbes de programmation thermique afin de déterminer les températures et le temps convenables de décomposition et d'atomisation à partir desquels l'absorbance commence à décroître.

Le séchage est pratiquement identique pour tous les essais :  
100 °C pendant 20 à 30 S pour 10  $\mu$ l

Dans un premier temps, on étudie l'influence de la température de décomposition sur l'absorbance, la température d'atomisation étant maintenue constante à une valeur arbitrairement choisie à partir de données connues par la bibliographie, et dans un deuxième temps,

pour déterminer la température optimale d'atomisation on procède de la même façon, en fixant la température de décomposition trouvée précédemment et en augmentant régulièrement la température.

#### DOSAGE DU CADMIUM

Nous avons tracé sur le même graphique les deux courbes de décomposition et d'atomisation en faisant les mesurer point par point, sur une prise d'essai de  $10\ \mu\text{l}$  de solution plante milieu HCL 1 %.

La température est augmentée progressivement en tenant compte de paramètres suivants :

	POINT DE FUSION	POINT D'EBULLITION
Cd métal	320,9 °C	767,0 °C
Cd chlorure (Cd Cl <sub>2</sub> )	568,0 °C	960,0 °C
Cd nitrate (Cd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	350,0 °C	-

Dans un premier temps, on fixe la température d'atomisation arbitrairement à 1500 °C (température inférieure à la température d'ébullition du Cadmium) et on augmente régulièrement la température de décomposition (T. D.) en suite, on mesure chaque fois l'absorbance (fig. 3). La température optimale de décomposition retenue correspond alors à la dernière mesure pour laquelle l'absorbance commence à décroître (fig. 3).

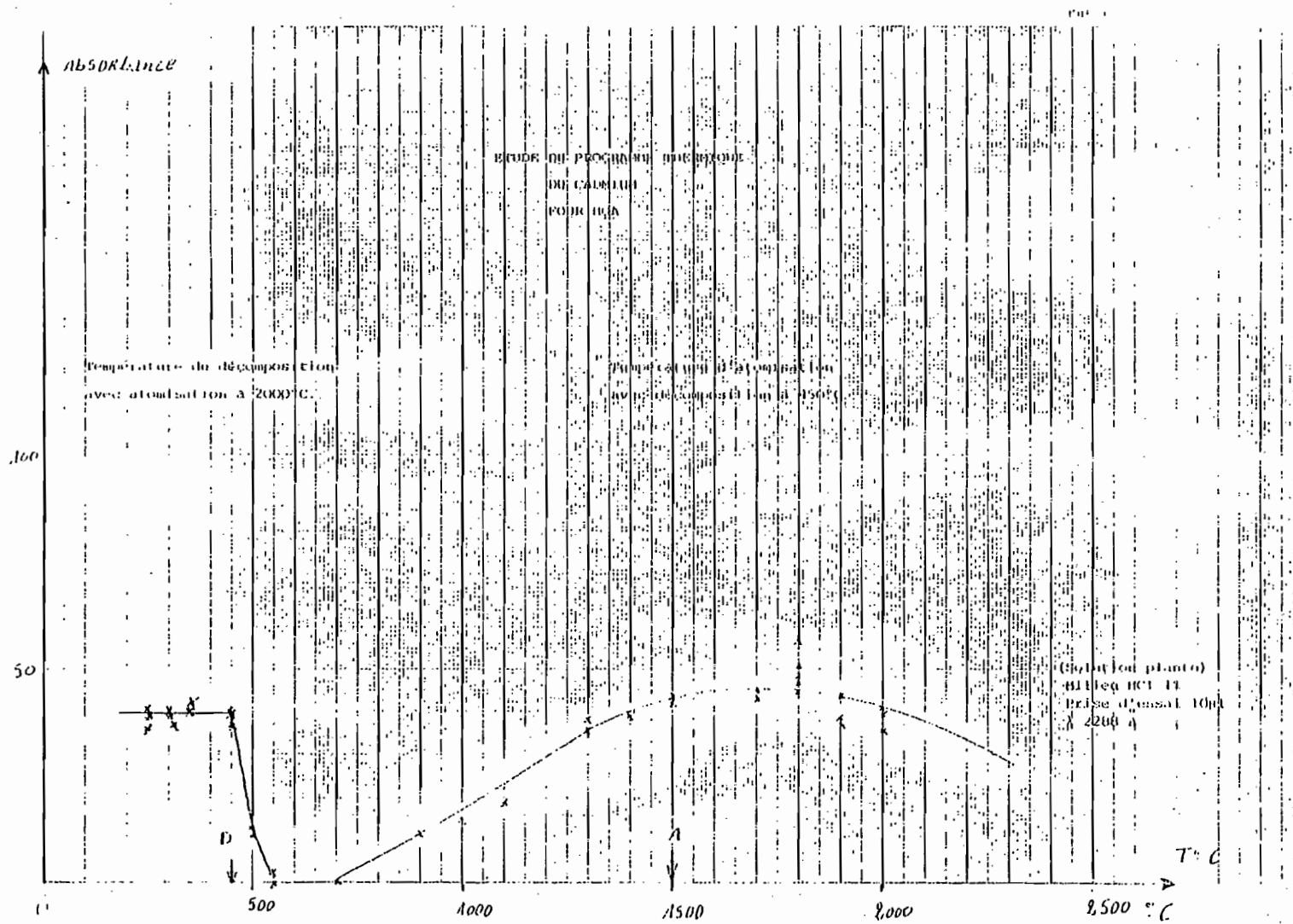
On procède de la même façon pour déterminer la température optimale d'atomisation.

CYCLE	TEMPERATURE (°C)	TEMPS (S)
Séchage	100	20
Décomposition	350	30
Atomisation	1500	5
Refroidissement	0	30

GAMME ETALON :

0,0010 - 0,0025 - 0,0050 - 0,075 - 0,0100  $\mu\text{g/ml}$ .

(figure 3)



GAMME ETALON DE  $Cd^{2+}$   
EN ABSORPTION ATOMIQUE  
SANS FLAMME

FOUR HGA 72

$\lambda$  2288 Å

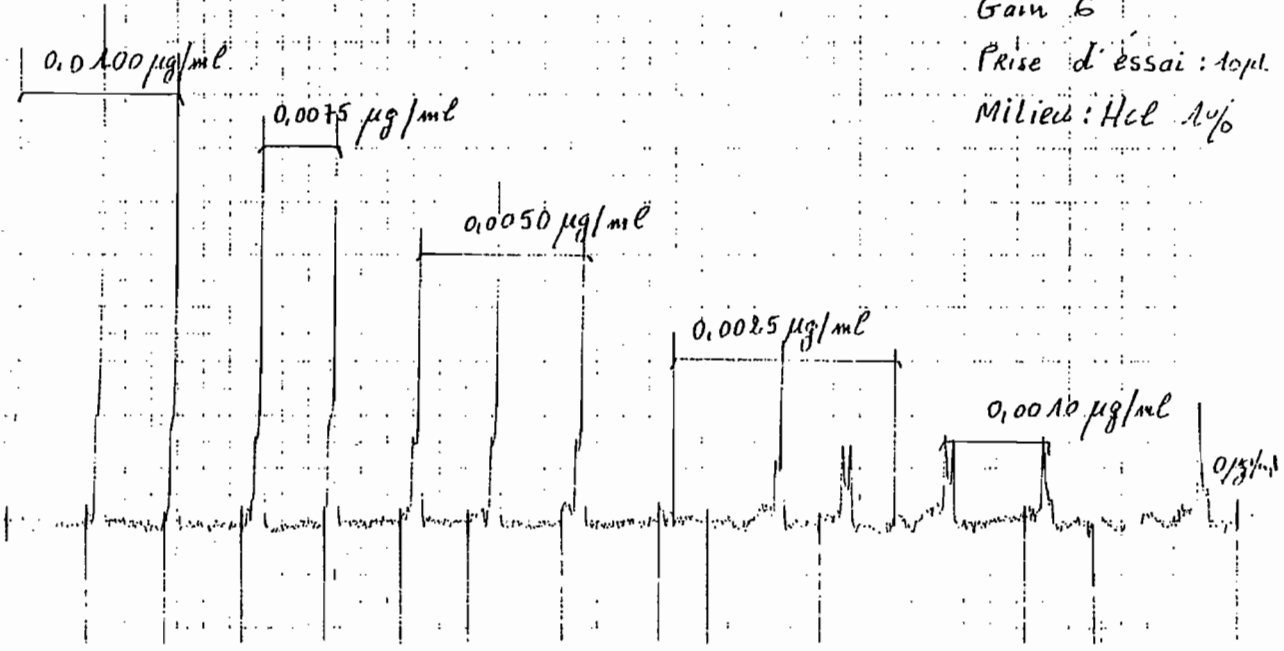
6 mA

F 7

Gain 6

Prise d'essai: 10  $\mu$ l

Milieu: HCl 1%

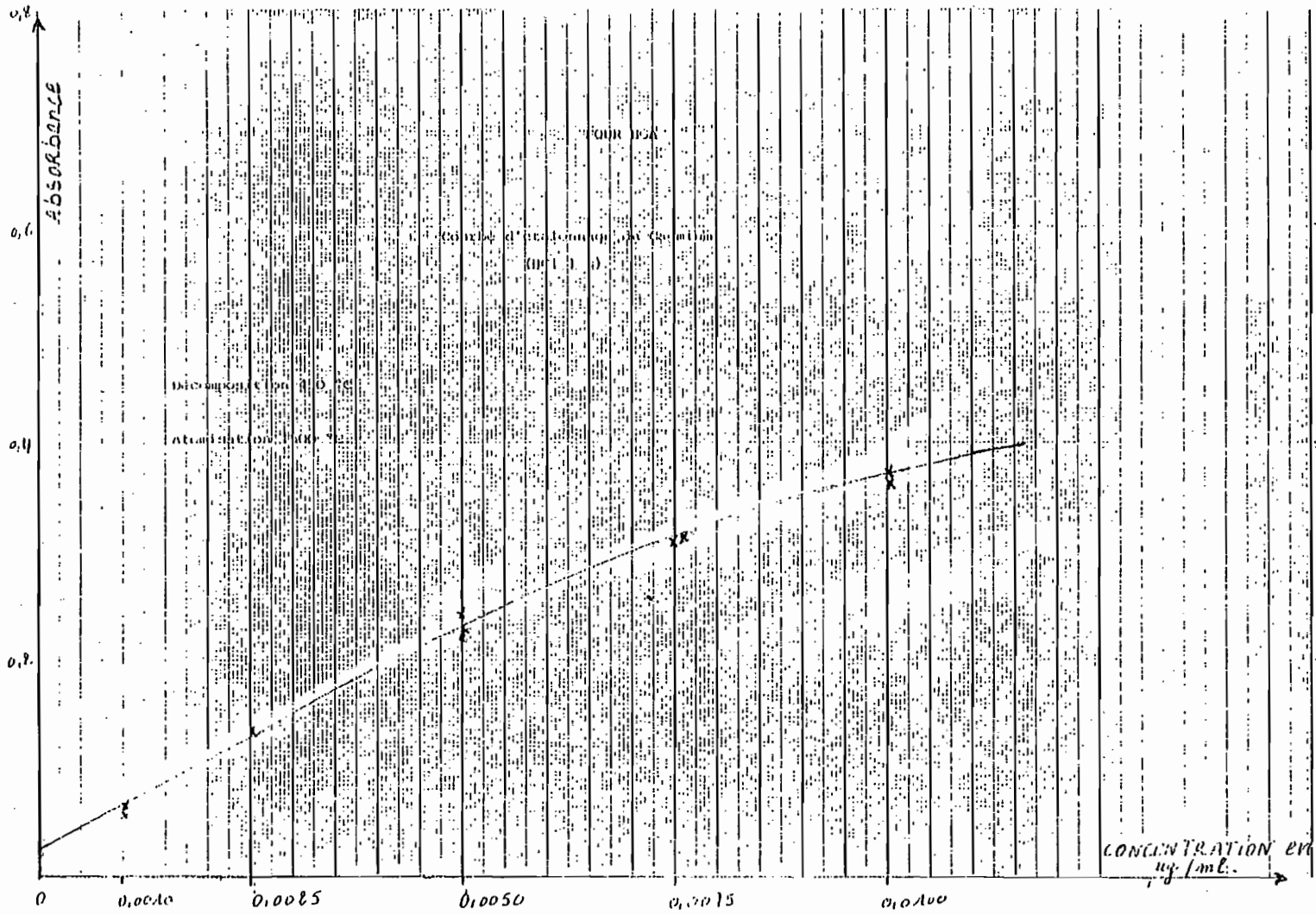


Cd

(figure 4)



(figure 4)



## ETUDE STATISTIQUE DE LA PRECISION DU DOSAGE DU CADMIUM

---

Les échantillons sont dosés deux à trois fois ; les résultats retenus sont la moyenne de ces répétitions.

Le contrôle de la précision a été fait à partir d'une répétition de vingt sept mesures d'un même échantillon pris, au hasard, dans une série ; en nous appuyant sur ces vingt sept mesures, nous avons calculé l'écart-type et le coefficient de variation.

La précision obtenue est de 6,56.

Les calculs statistiques sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5 -

N°	Mesure du CD
1	* 63
2	66
3	68
4	67
5	67
6	66
7	63
8	63
9	70
10	67
11	67
12	65
13	56
14	59
15	63
16	63
17	58
18	63
19	63
20	66
21	74
22	70
23	70
24	67
25	70
26	72
27	72

\* Les chiffres (1 à 27)  
représentent les  
mesures enregistrées par le  
recepteur

#### RESULTATS

Moyenne : 65,852

Ecart-type : 4,321

Coefficient de  
Variation : 6,561 %.

Absorbance

CONTROLE DE LA PRECISION DU DOSAGE DU CADMIUM

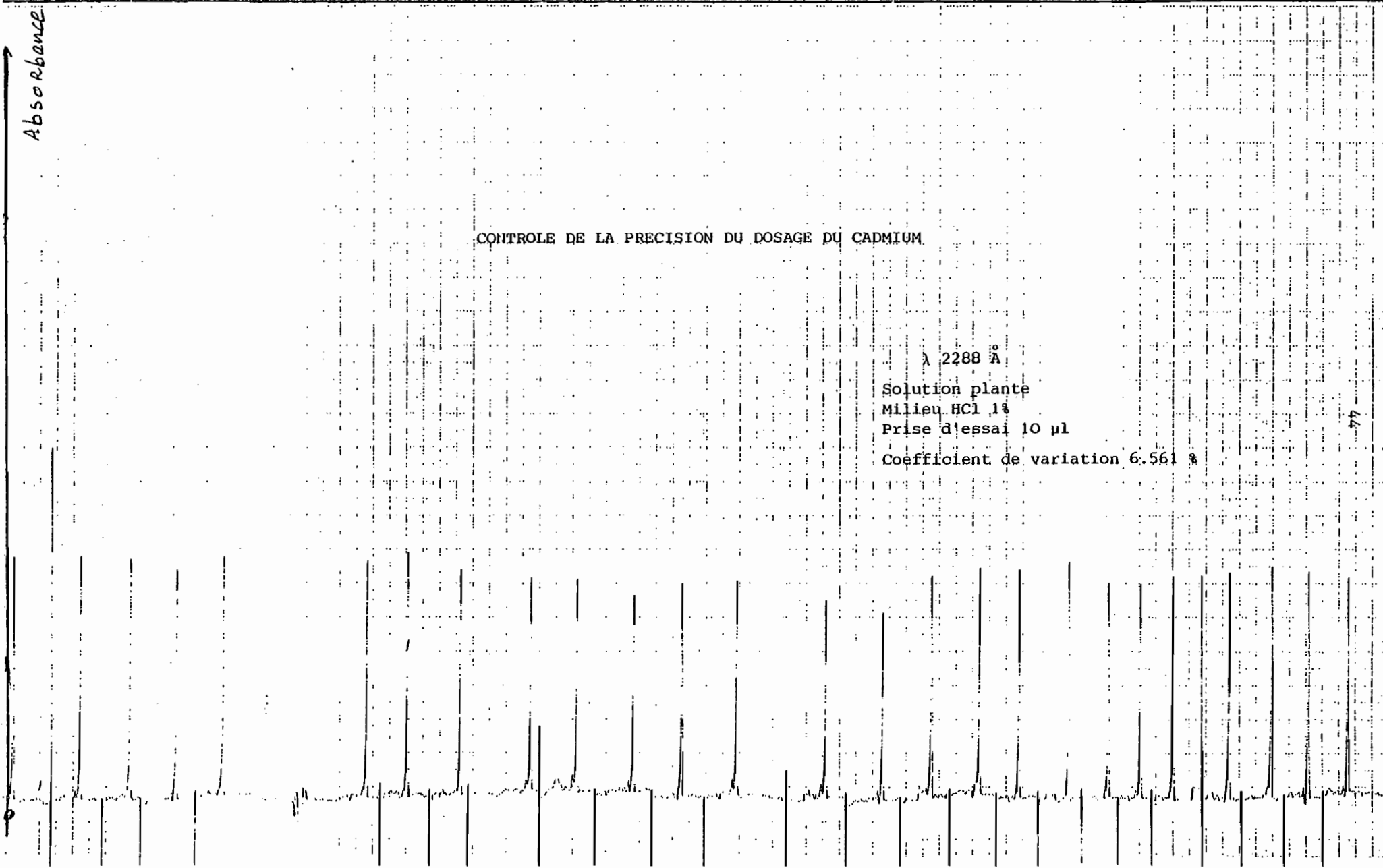
$\lambda$  2288 Å

Solution plante

Milieu HCl 1%

Prise d'essai 10 µl

Coefficient de variation 6.561 %



## MECANISMES D'ATOMISATION EN MILIEU SIMPLE

---

Rappel de quelques phénomènes d'atomisation qui sont à l'origine de la formation d'atomes libres à partir de la solution de plantes ou de solution de sels tant au moyen d'un brûleur que par l'intermédiaire d'une source thermo-électrique (PINTA 1971, L'VOV 1970).

Les deux paragraphes suivants étudient l'influence sur l'absorption en milieu simple, des différents paramètres à l'analyse et exposent les processus de l'atomisation.

### PRODUCTION D'ATOMES LIBRES

---

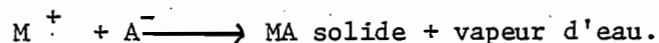
Phases successives par lesquelles passe l'élément au cours de l'analyse.

A la différence de l'absorption atomique de flamme, une analyse au moyen d'une source thermo-électrique comprend plusieurs stades bien distincts. Les conditions de chacune des étapes successives sont choisies indépendamment les unes des autres. La quantité d'échantillons est variable ainsi que le temps et la température de chacun des cycles de chauffage. (Voit le schéma d'une analyse type et la procédure d'analyse).

- Après chacun des trois cycles de chauffage, l'élément étudié se trouvera sous différents états.

- Cycle de séchage : phase solide.

Les ions en solution se combinent pour former un sel solide.



- Cycle de décomposition : phase solide ou liquide.

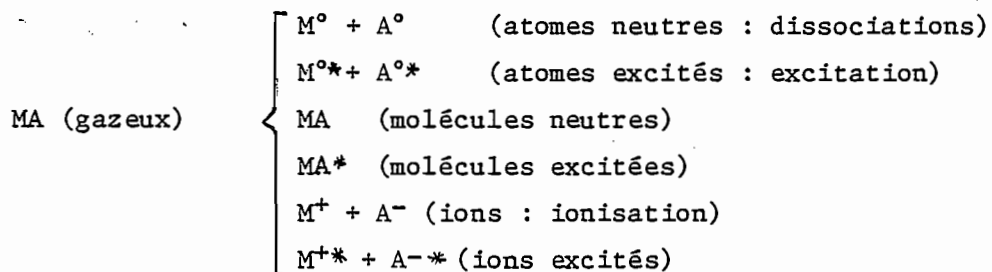
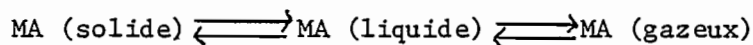
- Au cours de ce cycle, il y a fusion du sel formé et décomposition des combinaisons chimiques instables à la température de travail.

- La température est maximale afin d'éviter la volatisation de l'élément dosé entraînant une perte de sensibilité.

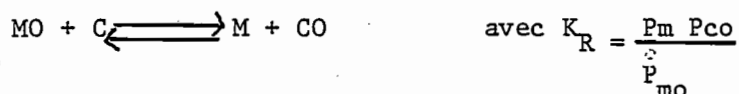
- Donc la phase dans laquelle se trouve l'élément est solide ou liquide mais non gazeuse.

- Cycle d'atomisation : phase gazeuse.

- Au cours de cette montée en température rapide plusieurs réactions peuvent avoir lieu.



Seule la réaction de dissociation produit les atomes neutres capables d'absorber le rayonnement cathodique. Il est donc nécessaire de rechercher les meilleures conditions de dissociation tout en évitant les réactions annexes.

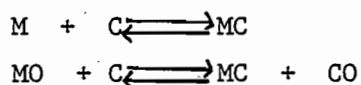
Equilibres d'oxidation et de réaction.a) Soient les équilibres :et simultanément :  $\text{C} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}$ .

Les atomes d'oxygène proviennent de la dissociation des molécules oxygénées ou hydrolisées contenues dans l'échantillon et de l'oxygène contenu dans l'argon.

Dans le cas d'un four de graphite de carbone, étant en quantité importante, produit à dissociation des oxydes.

b) Carburation (dans le cas d'un four en graphite).

Soient les réactions :

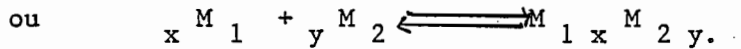
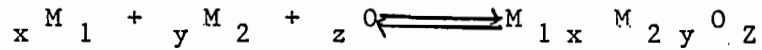


La présence du carbone composant les parois du four graphite conduit à un phénomène de carburation l'orsque l'élément analysé est susceptible de former un carbure stable.

c) Formation de composés doubles.

Des combinaisons moléculaires peuvent se former entre

plusieurs atomes en phase condensée.



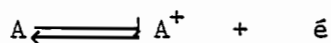
Comme nous l'avons vu précédemment, le degré de dissociation augmente avec la température. La stabilité des molécules complexes, la présence de ces combinaisons polyatomiques n'a pu être détectée dans les fours au moment de l'atomisation car elles sont détruites pendant le cycle de décomposition, à l'inverse de flamme. (RIANDEY 1971 - DEBRAS - GUEDON - 1968.)

#### Equilibres d'ionisation - désionisation.

Par excitation thermique un atome libre peut perdre un ou plusieurs électrons si l'énergie mise en jeu est supérieure au potentiel d'ionisation.

Aux températures utilisées tant dans les flammes que dans les fours, seules les énergies de premières ionisation peuvent être atteintes.

La réaction d'ionisation s'écrit :



La loi d'action de masse peut être appliquée à cet équilibre en phase gazeuse.

$$(1) K_i = \frac{P_e P_{A^+}}{P_A} \quad \text{exprimée en atm.}$$

Le degré d'ionisation  $\alpha_i$  est le rapport :

$$(2) \alpha_i = \frac{P_{A^+}}{P_{A^+} + P_A}$$



L'équilibre d'électroneutralité doit être vérifié.

$$(3) \quad P_{A^+} = P_e$$

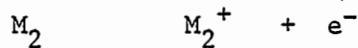
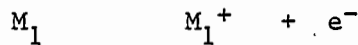
La combinaison de ces trois relations conduit à l'équation (4).

$$(4) \quad \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} = \frac{K_i}{P_A + P_{A^+}}$$

$K_i$  croît avec la température, par suite  $\alpha_i$  augmente lorsque la température augmente.

Cet équilibre peut être modifié par la présence d'un élément ionisable.

- Les réactions suivantes auront lieu simultanément :



L'équilibre d'électroneutralité s'écrit alors :

$$P_{M_1^+} + P_{M_2^+} = P_{e^-}$$

Les électrons libérés augmentant la pression électronique diminue la pression partielle des deux métaux qui retournent à l'état fondamental.

Ces interactions électroniques majorent l'absorbance.

Le processus complet d'une analyse en four est résumé schématiquement.

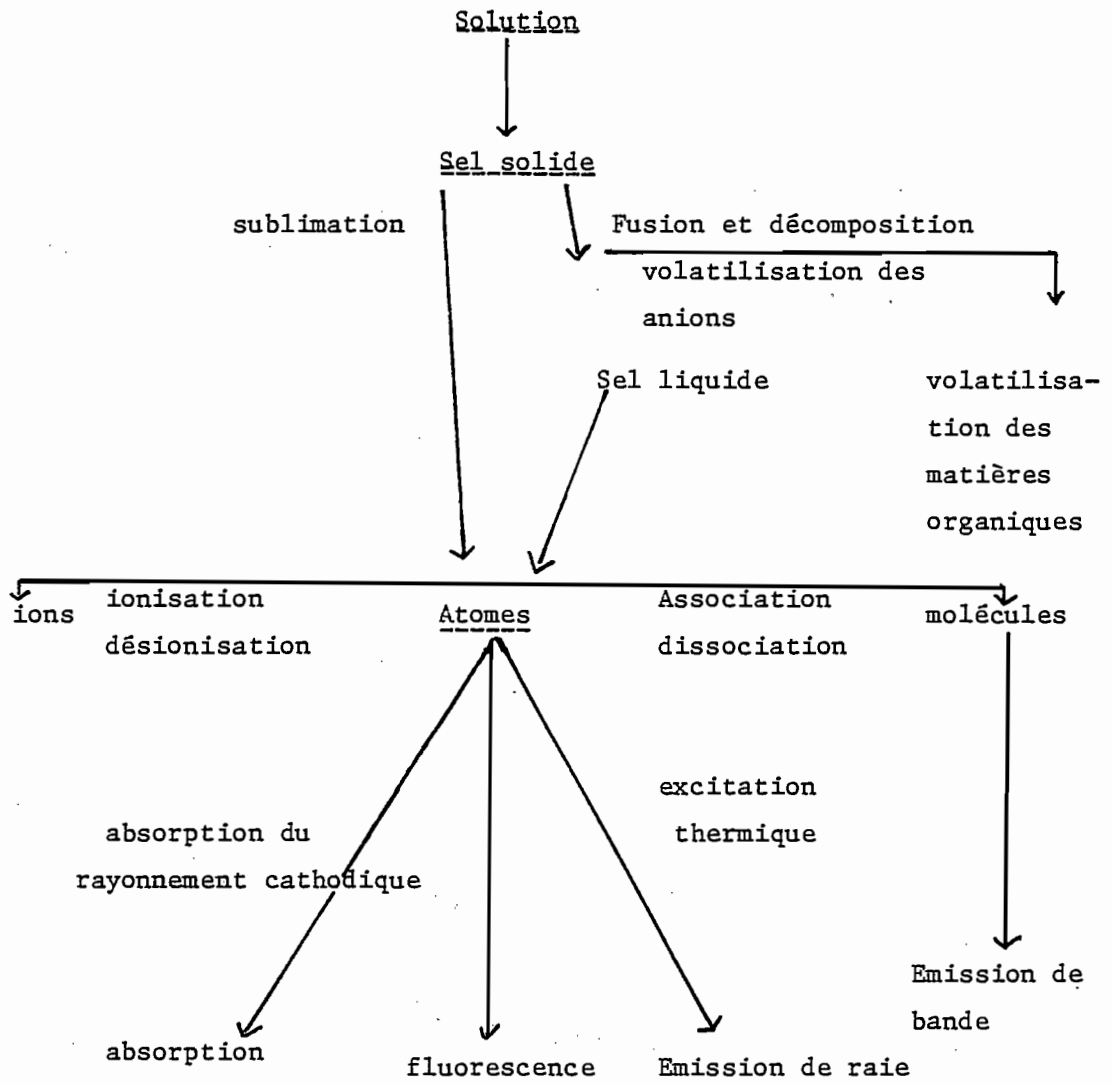


Schéma général du processus d'atomisation en four.

## MECANISMES D'ATOMISATION EN MILIEU COMPLEXE

---

Le milieu d'un échantillon est toujours complexe. Il est indispensable avant d'effectuer une analyse d'étudier les effets des éléments contenus dans l'échantillon ainsi que ceux des éléments apportés par le traitement chimique de l'échantillon.

Nous avons étudié divers milieux acides pouvant résulter de différentes mises en solution.

Nous avons testé l'effet de quelques éléments : fer, aluminium, calcium, potassium, sodium, silicium, présents en fortes teneurs dans les matrices de sols, roches, plantes et eaux.

Cette étude porte sur les éléments volatils : cadmium, plomb ; sur les éléments peu volatils : chrome, cuivre, aluminium, nickel, cobalt, et sur le vanadium : réfractaire.

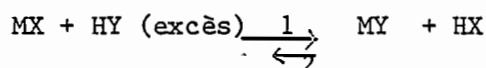
### INFLUENCE DES ANIONS PROVENANT DE DIFFERENTS ACIDES

---

La solution mère de métal est diluée soit en milieu aqueux soit en milieu acide :  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HAc}$  de telle façon que la concentration du métal analysé soit la même quelque soit l'anion étudié.

L'excès d'acide conduit à la substitution complète de l'anion initial par le nouvel anion (CHARLOT).

L'équilibre est totalement déplacé dans le sens 1 après évaporation du solvant:



Il faut distinguer deux effets perturbateurs.

a) L'absorbance peut être influencée d'une part par la présence d'un excès d'anion modifiant les équilibres chimiques, et d'autre part par la nature du sel en solution.

b) La suite des réactions conduisant à l'atomisation peut être différente suivant la nature du sel en solution.

#### EFFETS DES ANIONS SUR L'ABSORBANCE

---

L'action d'un certain nombre d'anions a été examinée par comparaison des signaux obtenus lors de l'analyse de deux solutions de deux concentrations différentes en milieu aqueux et en milieu acide.

Aucun effet significatif n'a pu être mis en évidence dans les cas suivants :

- Effets des acides : HF,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$  en solution à 1% d'acide concentré et HCl,  $HNO_3$  en solution à 1% et 10% d'acide concentré sur les éléments suivants : Pb, Cu, AL, V, NI, Co, Cr.

- Effets des acides HCl,  $HNO_3$  en solution à 10% sur le cadmium.

## INTERFERENCE PHYSIQUE

---

Lors de l'atomisation d'un échantillon complexe, il peut se produire des fumées dues à des composés non éliminables lors du cycle de décomposition. Une absorption parasite se superpose au signal. Cet effet peut être interprété de la façon suivante : les vapeurs atomiques formées dans l'enceinte du four produisent par condensation un nuage de particules qui diffracte le faisceau lumineux.

## INTERFERENCE CHIMIQUE

---

### Covolatisation

Dans certains cas la matrice de l'échantillon peut avoir une volatilité voisine de celle de l'élément à doser. C'est le problème de la volatilisation sélective de l'analyse.

## ETALONNAGE

---

Les éléments majeurs de la solution peuvent modifier l'absorbance sans pour autant rendre l'analyse impossible. Il est nécessaire d'étudier les effets de matrices avant d'effectuer un dosage afin de choisir un étalon convenable contenant les principaux éléments perturbateurs ou un "correcteur d'interférence" (cas du Lanthane en absorption atomique sans flamme).

## GAZ ET DEBIT

Nature et débit

Une atmosphère inerte ou réductrice est indispensable pour éviter une oxydation rapide de l'élément chauffant. Différents gaz vecteurs (argon, azote, hélium, hydrogène) ont été étudiés par HWANG et MOKELER (1972), DONEGA et BURGESS (1970), MANNING et FERNANDEZ (1970) ; leur débit ne semble pas avoir une grande influence. Le débit de gaz n'est pas critique mais il ne doit pas être inférieur à 2 L/mm dans le cas de nacelles de tantale et 1 L/mm dans le cas de tubes de graphite afin que le four ait une durée de vie suffisante (une centaine d'atomisations) (PINTA et RIANDEY 1973).

Par contre leur nature peut avoir une certaine importance. L'hydrogène étant réducteur devrait faciliter la réduction des oxydes mais les expériences DONEGA et BURGESS (1970) HWANG et MOKELER (1972) TAKEUCHI et AL (1973) montrent qu'au contraire les signaux mesurés sont plus faibles qu'avec un gaz inerte. L'explication de ce phénomène est donné par L'VOV (1970).

L'VOV a montré que le coefficient de diffusion des atomes dans le gaz vecteur dépend (en dehors de la température) des dimensions et de la masse des molécules de l'atmosphère du four.

Ce coefficient est inversement proportionnel à la racine carrée du diamètre des molécules de gaz.

Quelques mesures de coefficients de diffusion ont été faites par KITAGAWA et TAKEUCHI (1973), confirmant l'amélioration de l'absorbance par l'emploi d'un gaz inerte dans les molécules ont un diamètre et une masse atomique élevés.

Pour notre étude, nous avons utilisé l'argon.

### Discontinuité du flux gazeux.

Le flux gazeux peut être interrompu lors du cycle "atomisation". La vapeur atomique n'étant plus entraînée par le balayage d'argon, les atomes restent présents plus longtemps dans le faisceau lumineux. Une augmentation de sensibilité peut alors être observée.

### Nacelles de tantale.

Cependant les essais effectués sur les nacelles de tantale ne montrent aucune amélioration. Ce fait est probablement dû au trop grand volume de l'enceinte, la dilution de la vapeur atomique y est importante.

### Tubes de graphite.

Par contre avec le tube de graphite la limite de détection est doublée et quelquefois multipliée par un facteur 5 lors d'une atomisation faite en "gaz stop", par rapport à une atomisation faite en "flux gazeux".

Un exemple est donné (figure 6) où avec les mêmes conditions d'atomisation l'absorbance du plomb est multipliée par un facteur 3 par l'emploi du "gaz stop".

Certains cas particuliers ont pu être observés où l'emploi du "gaz stop" n'apporte aucune amélioration à l'analyse. Ce fait se produit lorsque l'élément à doser est très réfractaire tels : le vanadium, le molybdène. L'atomisation se produisant lentement, la population d'atomes gazeux se renouvelle au cours de l'analyse. Il n'y a donc aucune amélioration apportée par le "gaz stop" qui consiste à stabiliser la population d'atomes dans le faisceau lumineux.



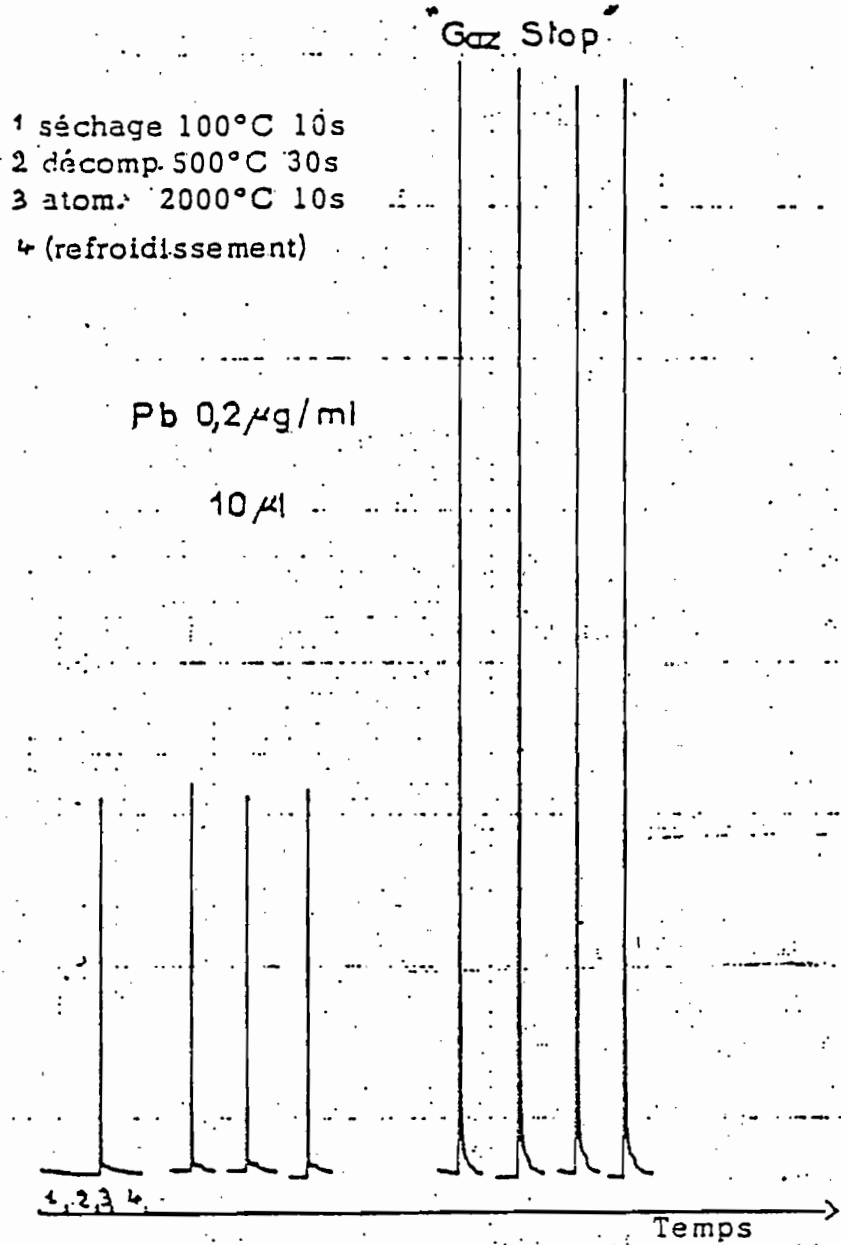


Fig. 8 - Pics caractéristiques du PLOMB...  
( $Pb(NO_3)_2$ ).  
(Tube de graphite).

Comparaison des températures utilisées dans chacun des fours.

Le choix des températures de décomposition et d'atomisation est primordial afin que le rendement d'atomisation soit maximal.

Quelques exemples sont donnés dans le tableau 1.

- Tableau 1 : comparaison des températures utilisées dans chacun des deux types de fours.

Element	Type de four	Température maximale de décomposition	Température optimale d'atomisation	Limite de détection absolue	GAZ-STOP
Cd	tantale	150	1600	$10^{-11}$	-
	graphite	250	1800	$3 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
Pb	tantale	400	2000	$2 \cdot 10^{-10}$	-
	graphite	600	2000	$7 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$
Cu	tantale	400	2000	$8 \cdot 10^{-12}$	-
	graphite	900	2300	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$
Cr	tantale	1000	2400	$3 \cdot 10^{-11}$	-
	graphite	1300	2400	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
AL	tantale	1000	2400	$3 \cdot 10^{-9}$	-
	graphite	1600	2400	$6,6 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-12}$
V	tantale	1000	2400	$10^{-7}$	-
	graphite	1800	2500	$6,6 \cdot 10^{-10}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$
SR	tantale	800	2400	$3 \cdot 10^{-10}$	-
	graphite	1300	2400	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$1,38 \cdot 10^{-11}$

L'examen de ce tableau montre que les limites de détection sont supérieures dans le cas du tube de graphite. Le graphite peut être porté à des températures plus élevées que le tantale, 2600° de 2400 ° C. Cette supériorité permet une atomisation plus complète

des éléments réfractaires qui sont difficilement dosables avec la nacelle de tantale.

#### Rôle de l'élément chauffant.

Le graphite, à la différence du tantale, sert de catalyseur réducteur et facilite la réduction des oxydes qui ont pu se former ou en empêche la production.

Par contre, il se forme des carbures stables à haute température, ce qui ne se produit pas avec le tantale. C'est le cas d'éléments tels que : le vanadium, le fer, le molybdène, le calcium... La présence de ces carbures nécessite un nettoyage puissant à haute température entre deux analyses pour éviter un effet de mémoire faussant les mesures.

#### Remplacement de l'élément chauffant.

Le vieillissement de l'élément chauffant par oxydation provoque une perte de sensibilité et surtout une mauvaise répétabilité. Le four doit donc être changé périodiquement. Le tantale étant moins réfractaire et plus oxydable que le graphite à une durée de vie plus courte : 50 atomisations au lieu d'une centaine. L'élément chauffant doit donc être renouvelé tous les jours et quelquefois 2 fois par jour.

MISE AU POINT DES NOUVELLES METHODES DE MICRO-ANALYSE  
SUR DES QUANTITES TRES PETITES DE VEGETAUX.

La technique d'absorption atomique sans flamme, bien que d'utilisation très délicate, nous a permis d'améliorer l'analyse des oligo-éléments dans les végétaux.

Nous nous sommes servis de cette technique pour pouvoir doser, avec une grande sensibilité les oligo-éléments ainsi que certains éléments majeurs qui nous intéressent, à partir de très petites quantités de végétaux allant jusqu'à 30 mg de matières végétales. Ces dosages ont pu être effectués après la recherche de conditions analytiques non déterminées antérieurement.

Cette méthode nécessite obligatoirement peu de manipulations et elle permet en même temps l'utilisation d'acide nitrite qui forme des nitrates plus stables au moment de la calcination et de l'atomisation que les chlorures.

L'importance de cette méthode est due au fait qu'elle donne la possibilité d'avoir des résultats suffisamment précis pour comprendre l'assimilabilité et l'accumulation relative des éléments à doser dans toutes les analyses, sols, roches, plantes, eaux.

Le dosage de ces éléments en absorption atomique en four est aussi soumis à de multiples interactions de tout ordre qui sont des causes d'erreurs importantes si l'on n'en tient pas compte. En d'autres termes, il importe, préalablement à toute analyse, de connaître ces causes d'erreurs, notamment par des essais préliminaires, surtout dans l'analyse des plantes dont la composition minérale diffère énormément pour une même espèce et même pour les différents organes.

La recherche des conditions thermiques de chaque élément sera décrite plus loin ainsi que les problèmes spécifiques d'analyses des plantes dont nous nous sommes préoccupés afin de les réduire au minimum.

Problèmes particuliers liés à l'analyse des plantes dans les solutions.

La bibliographie propose de nombreux remèdes pour la correction des perturbations. Il s'agit de compensations empiriques d'effets observés dans un milieu donné dans des conditions opératrices déterminées.

Ces procédés peuvent permettre d'obtenir des analyses correctes, mais il faut savoir que, par nature, ils ne sont généralement efficaces que dans le cas considéré. Ces méthodes particulières tiennent compte des propriétés physiques et chimiques des solutions à analyser : il est donc nécessaire de connaître les perturbations qui peuvent intervenir durant l'analyse.

ADAPTATION DES METHODES DE DOSAGE DES OLIGO-ELEMENTS AUX SOLUTIONS D'EXTRAITS DE PLANTES.

Le dosage des oligo-éléments, dans les solutions de plantes, a été fait après certaines adaptations des méthodes déjà étudiées et utilisées. Ces adaptations sont nécessitées, d'une part par notre milieu complexe qui exige dans certains cas, la préparation de solutions très diluées (par exemple le cas du Cd, Pb, As, Ca, Na, Mg) et surtout par les conditions analytiques qui dépendent de la composition du milieu.

Les conditions du dosage varient d'un milieu à l'autre; à titre d'exemples, nous avons constaté qu'un simple changement d'acide utilisé pour la solution des échantillons peut entraîner une variation de 200°- 400 ° C dans le programme thermique, la température varie de 250 - 1000° C. Pour le cycle de décomposition selon la nature de l'échantillon ; ainsi, on conçoit l'importance du choix du programme de décomposition et l'atomisation avant l'analyse des échantillons.

## METHODOLOGIE

Analyse des plantes.

- Homogénéiser la poudre végétale finement broyée et la sécher 16 heures à l'étuve à 70 - 80° C. Refroidir 30 mm au dessiccateur;

- Peser 2 g d'échantillon en capsule de platine ;

- disposer la capsule au four froid, élever la température progressivement à 450° C pendant toute la journée et la maintenir deux heures, refroidir.

Remarque : les cendres obtenues sont généralement claires (blanches).

- Humecter les cendres par 2 à 3 ml d'eau distillée et 1 ml d'acide chlorhydrique concentré, lentement ajouté ; aller à sec sur plaque chauffante ;

- Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique concentré et de l'eau distillée chaude (quelques ml).

- Filtrer à chaud sur filtre sans cendre, dans une fiole jaugée de 100 ml, rincer 3 à 4 fois avec de l'eau distillée tiède ;

- incinérer le papier filtre et son contenu pendant une demi-heure à 550° C. au maximum ;

- Reprendre par 5 ml d'acide fluorhydrique concentré.

- Aller à sec sur plaque chauffante ou sur bain-marie sans dépasser 100° C.

-Reprendre par 1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Laver à l'eau tiède. Filtrer.

Amener à 100 ml, après refroidissement.

- Cette solution est prête aux dosages par
- Spectrométrie d'absorption atomique des éléments : Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn,.
- Par émission : Na, K.
- Par colorimétrie :  $P_2O_5$
- Milieu final 1% HCl.

Pour le dosage des éléments volatils : Cd, Pb, As, Se,

On utilise la méthode suivante :

Attaque en bombe telfon.

- Peser 2 g d'échantillon de poudre végétale finement broyée.
- Ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré, suprapur.
- Mettre au bain-marie à 60°C pendant 4 heures.
- Laisser refroidir, ajouter quelques ml d'eau distillée.
- Filtrer, rincer, et jauger à 50 ml;
- Milieu final  $HNO_3$  20%.
- Les éléments ci-dessus sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

DETERMINATION DU FER (plantes).

---

Mode opératoire.

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 248 Å

- Flamme : air acétylène oxydante

- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.

- Etalonnage : a partir de la solution du fer à 100 mg/ml, on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 20 µg/ml.

Préparation de la gamme étalon.

Solution mère du fer a 1000 µg/ml

- Peser 1 g du Fe<sup>2+</sup> en métal - poudre, dans un bécher.

- Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le métal.

- Transvaser dans une fiole de 1000 ml.

- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

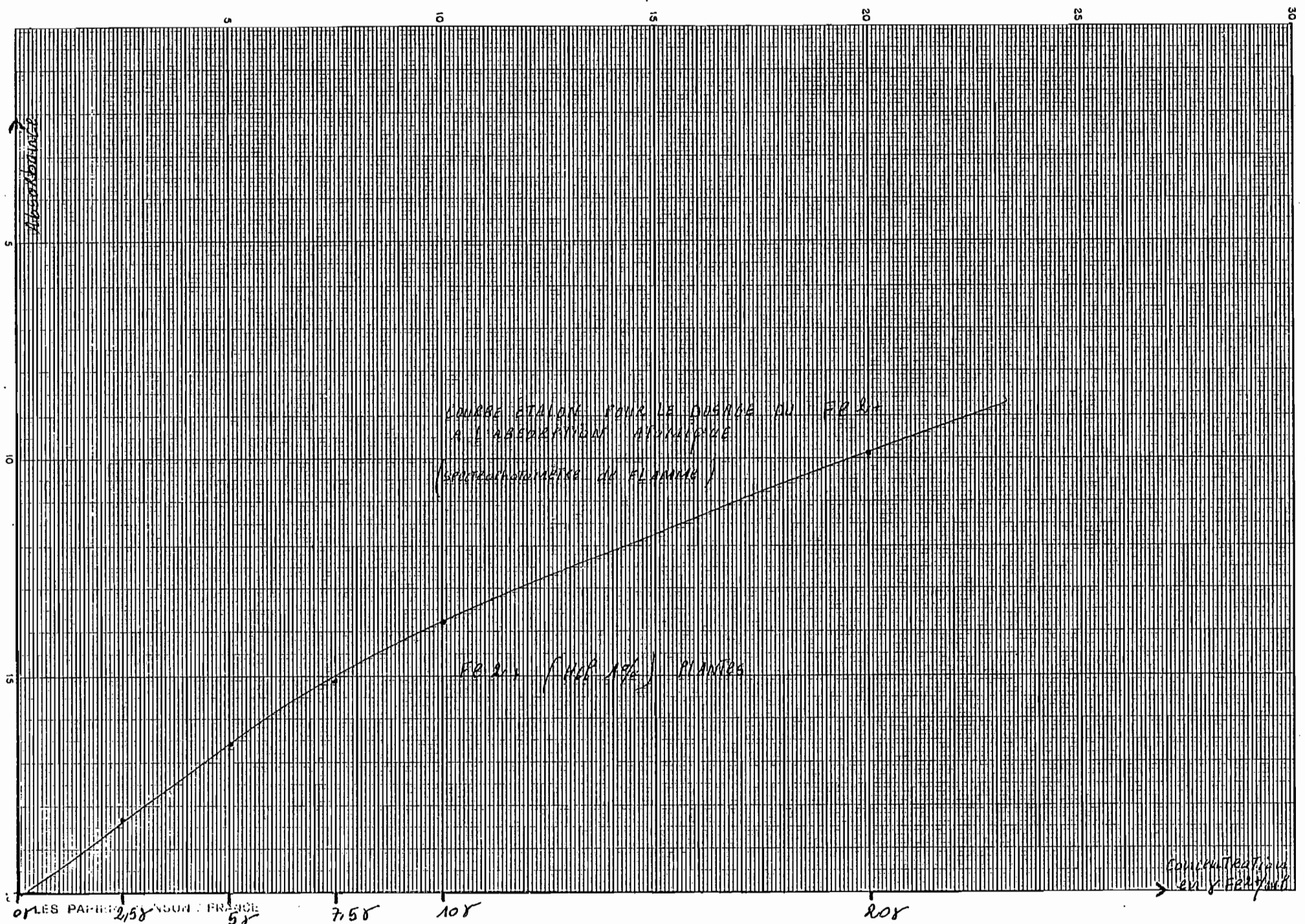
Solution fille à 100 µg/ml

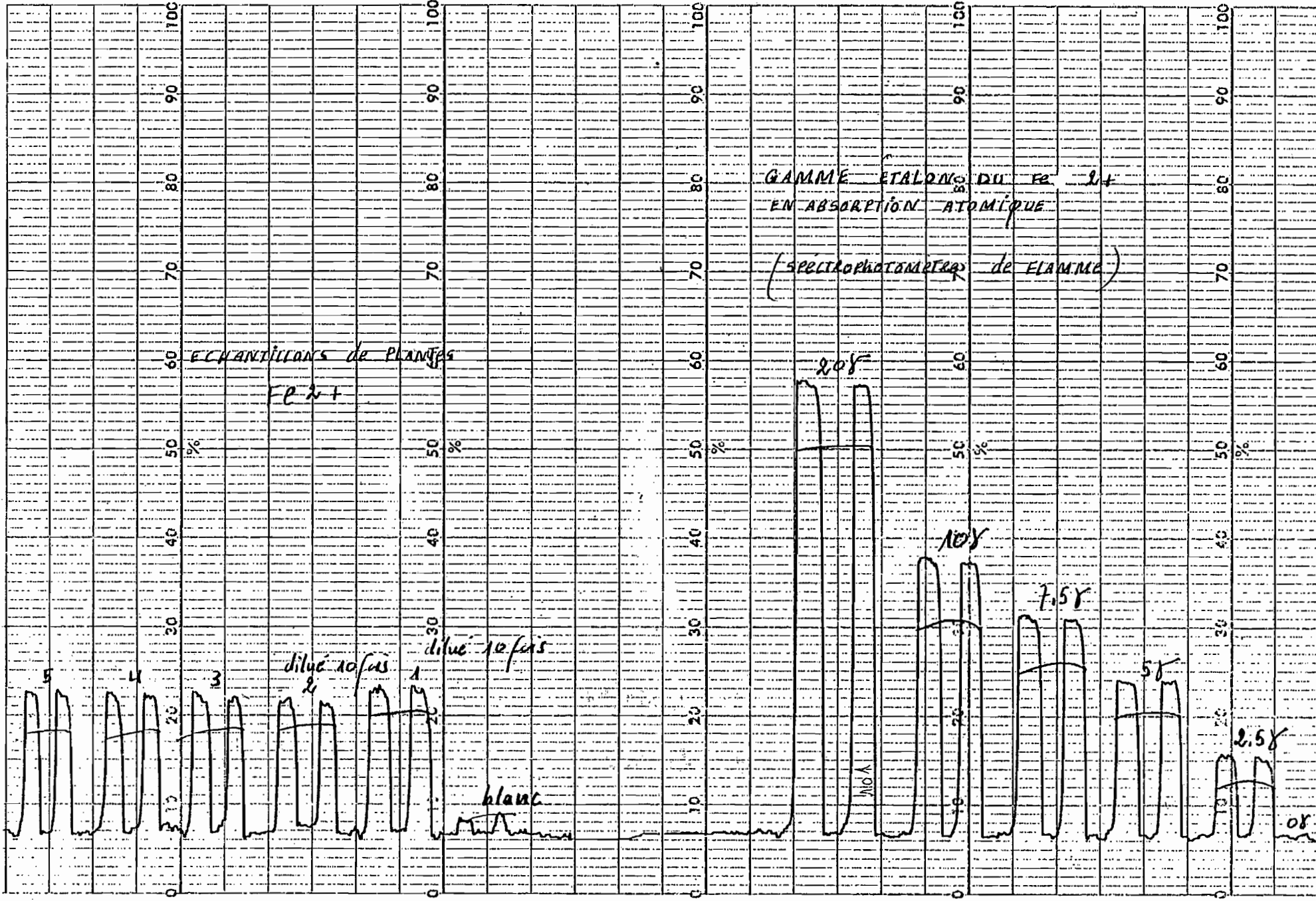
- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.



- A partir de cette solution fille à 100  $\mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Fe}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
Ml du fer à 100 $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
Ml Hcl concentré	←		2 ml	→		
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P. à 100 ml	←					





## DETERMINATION DU MANGANESE (plantes)

---

### Mode opératoire.

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 279 Å
- Flamme : air acétylène oxydante
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage: à partir de la solution du manganèse à 1000 µg/ml, on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 20 µg/ml.

### Préparation de la gamme étalon

#### Solution mère du manganèse à 1000 g/ml

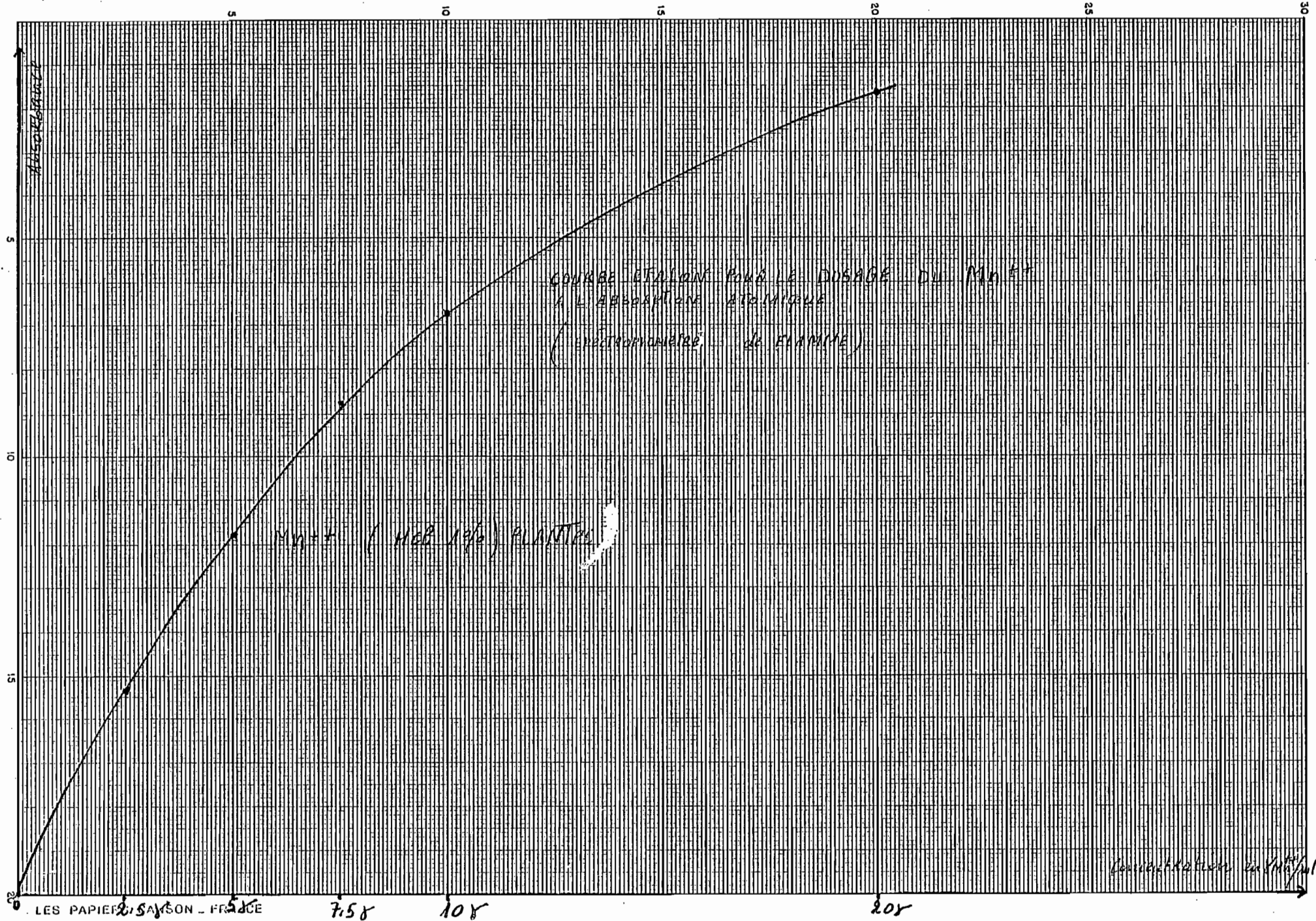
- Peser 1 g du  $Mn^{2+}$  en poudre dans un bécher.
- Ajouter 4 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml ;
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

#### Solution fille à 100 µg/ml

- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml. Jauger avec de l'eau distillée.

A partir de cette solution fille à  $100 \mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Mn}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
Ml du $\text{Mn}^{2+}$ à $100 \mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
Ml Hcl concentré	← 2 ml →					
$\text{H}_2\text{O}$ . Q.S.P à 100 ml	← →					

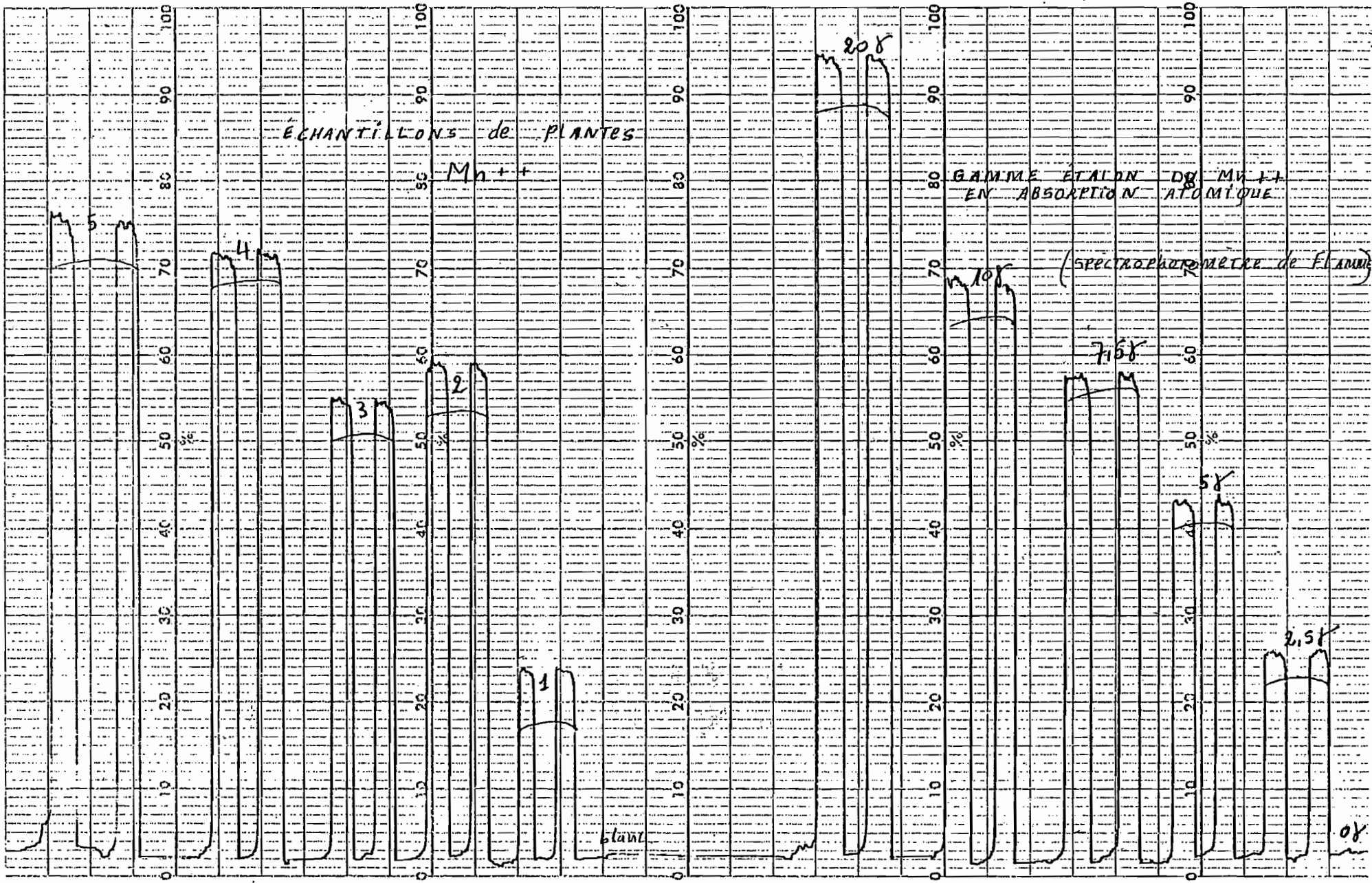


LES PAPIERS SAMPSON - FRANCE

7.5

10

20



## DETERMINATION DU ZINC (plantes)

---

### Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 214 Å
- Flamme : air acétylène oxydante
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage
- Etalonnage : à partir de la solution du zinc à 1000 µg/ml. On prépare la gamme d'étalon entre 0 et 2 µg/ml.

### Préparation de la gamme étalon

#### Solution mère du zinc à 1000 µg/ml

- Peser 1 g du Zn<sup>2+</sup> en métal - poudre dans un bécher.
- Ajouter 3,5 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

#### Solution fille à 100 µg/ml

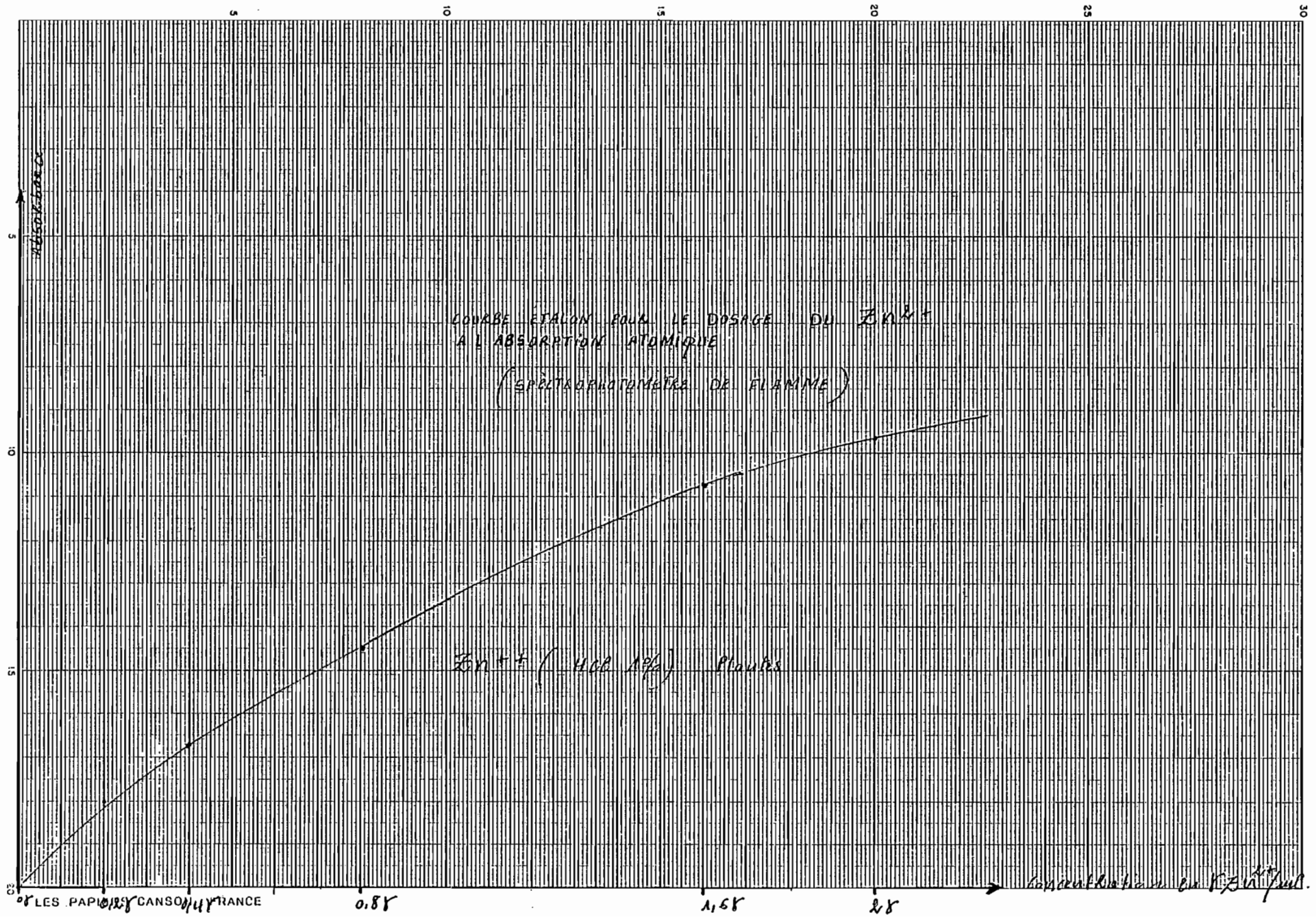
- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.

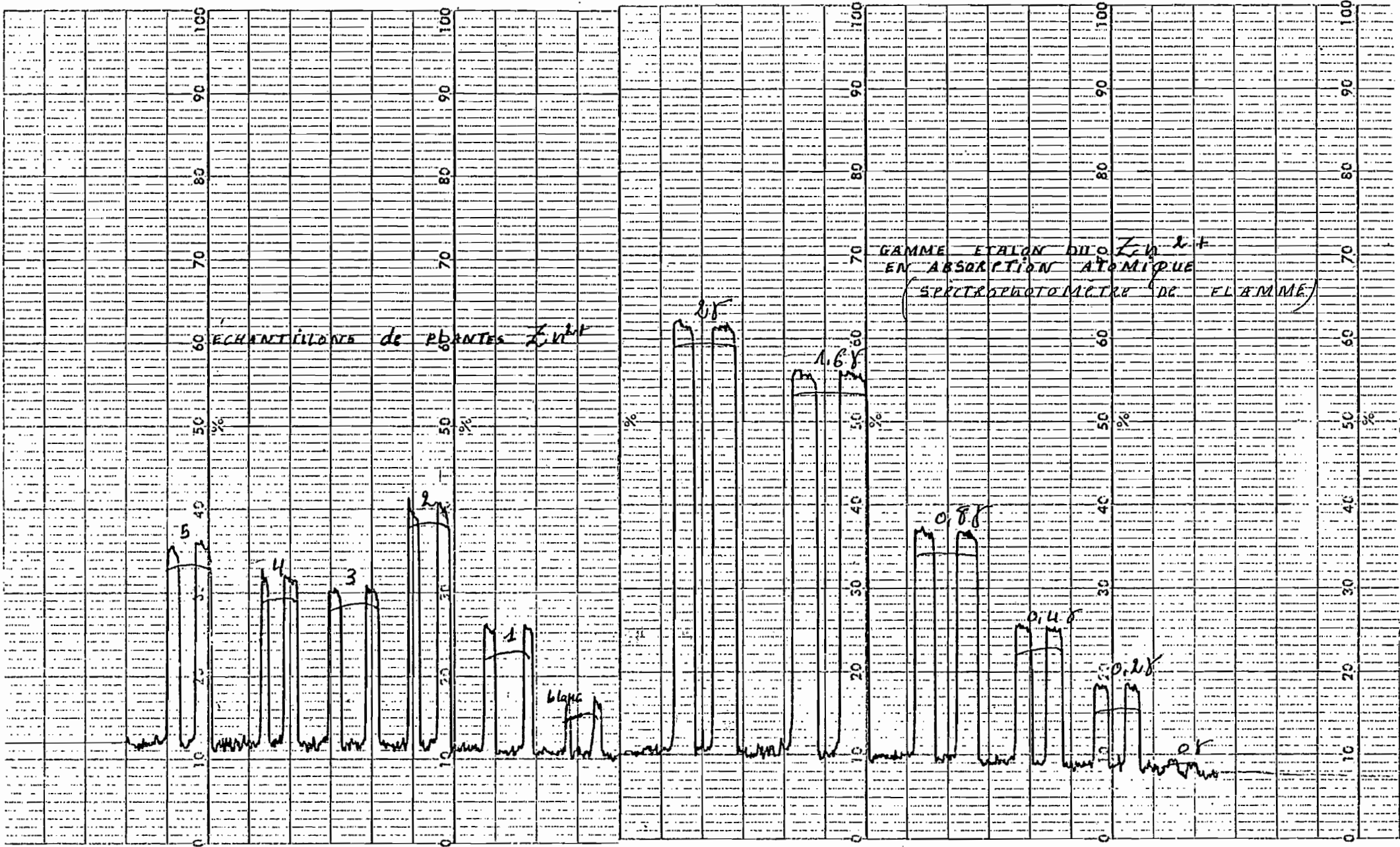


- A partir de cette solution fille à 100  $\mu\text{g/ml}$ .

On prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Zn}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0	0,2	0,4	0,8	1,6	2
ml du $\text{Zn}^{2+}$ à 100 $\mu\text{g/ml}$	0	0,2	0,4	0,8	1,6	2
ml Hcl concentré	←		2 ml			→
$\text{H}_2\text{O}$ Q. S. P à 100 ml	←					→





## DETERMINATION DU CUIVRE (plantes)

Mode opératoire.

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 325 Å

- Flamme : air acétylène oxydante.

- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.

- Etalonnage : à partir de la solution du cuivre à 1000 g/ml

On prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 2 µg/ml.

Préparation de la gamme étalonSolution mère du cuivre à 1000 µg/ml

Peser 1 g du Cu<sup>2+</sup> en poudre dans un bécher.

- Ajouter 12,55 ml d'acide chlorhydrique concentré et 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 110 vol.

- Transvaser dans une fiole de 1000 ml.

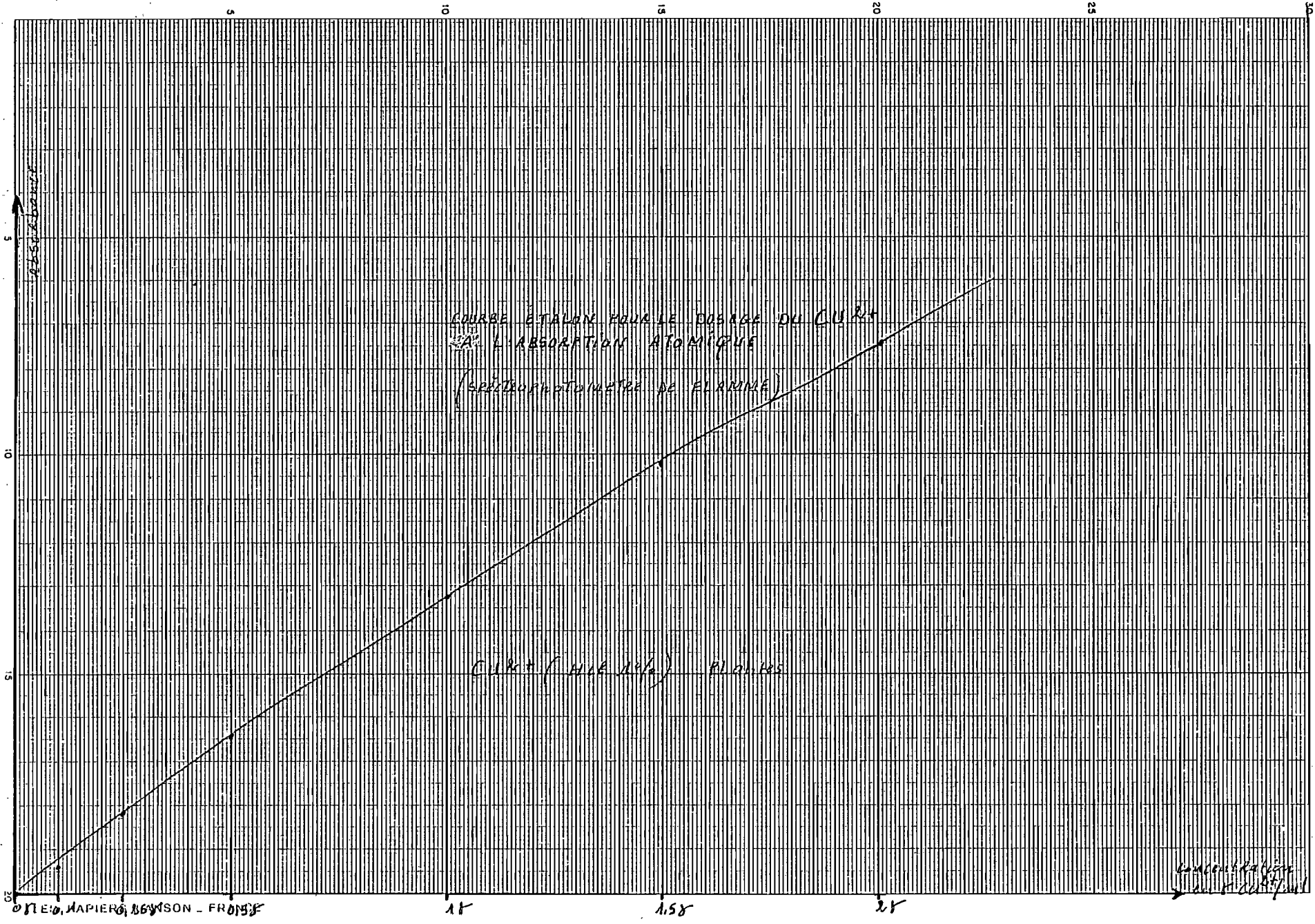
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

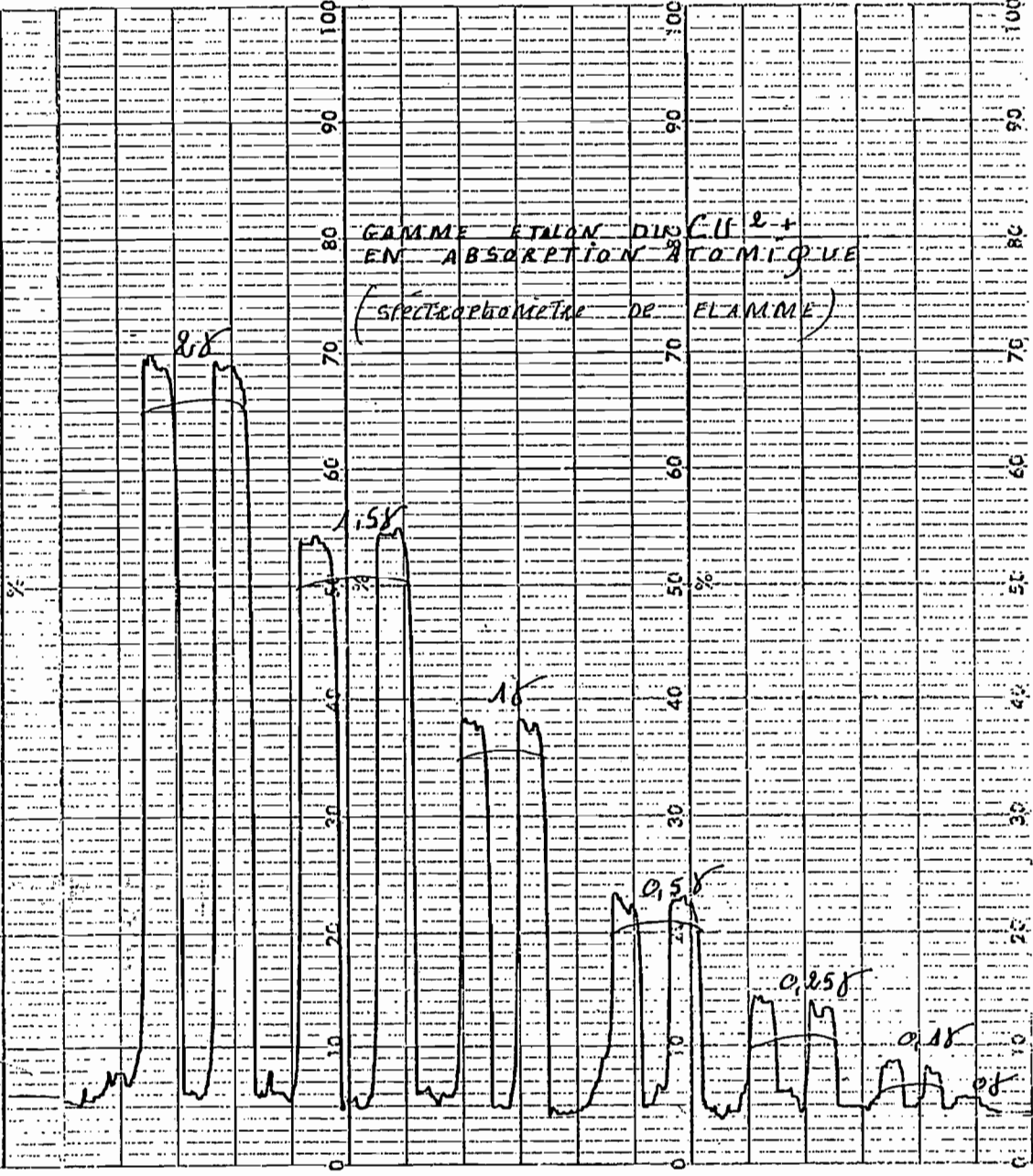
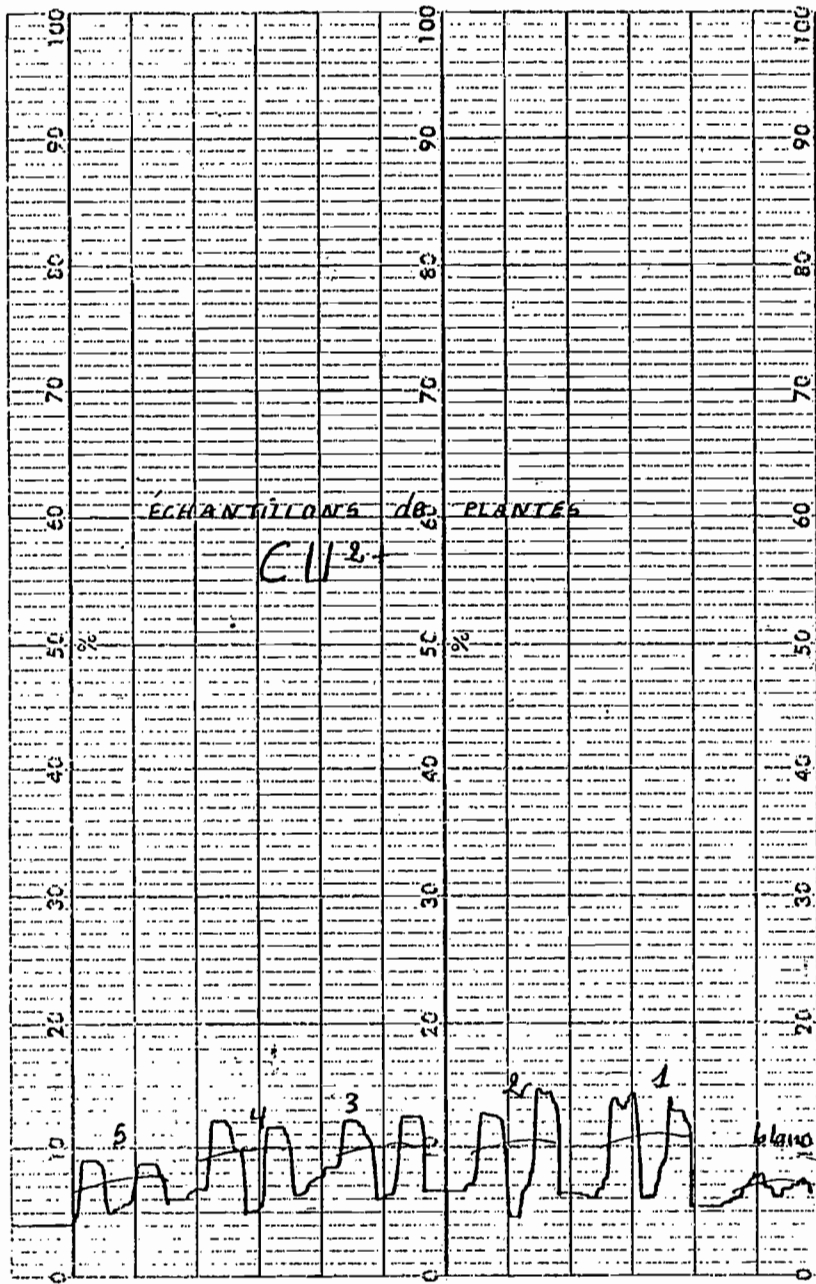
Solution fille à 100 µg/ml

- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.

- A partir de cette solution fille à  $100 \mu\text{g/ml}$ ,  
on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Cu}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2
Ml du $\text{Cu}^{2+}$ à $100 \mu\text{g/ml}$	0	1	2,5	5	10	15	20
Ml Hcl concentré	←————— 2 ml —————→						
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 100 ml	←—————→						





## DETERMINATION DU CALCIUM (plantes)

Mode opératoire.

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 211 Å
- Flamme diluée 25 fois à 50 fois en présence de l'anthane à 0,5% .

La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.

- Etalonnage : à partir de la solution du calcium à 1000 µg/ml et de l'anthane à 0,5%, on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 10 µg/ml.

Préparation de la gamme étalonSolution mère du calcium à 1000 µg/ml

- Peser 2,497 g de  $\text{Co}_3\text{Ca}$  dans un bécher.
- Ajouter 4 ml environ d'acide chlorhydrique concentré pour attaquer  $\text{Co}_3\text{Ca}$ .
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml.
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Solution fille à 100 µg/ml

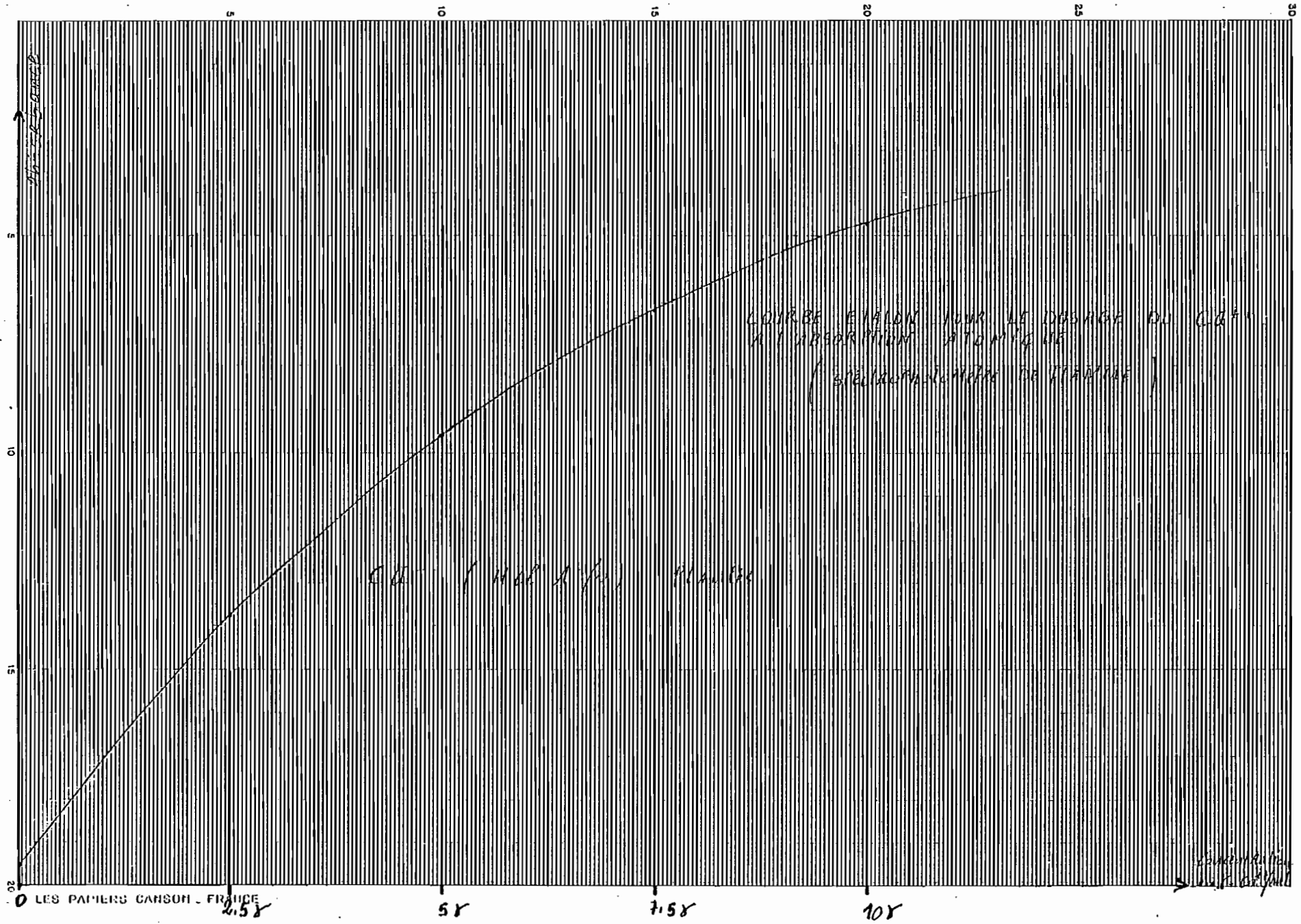
- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml,

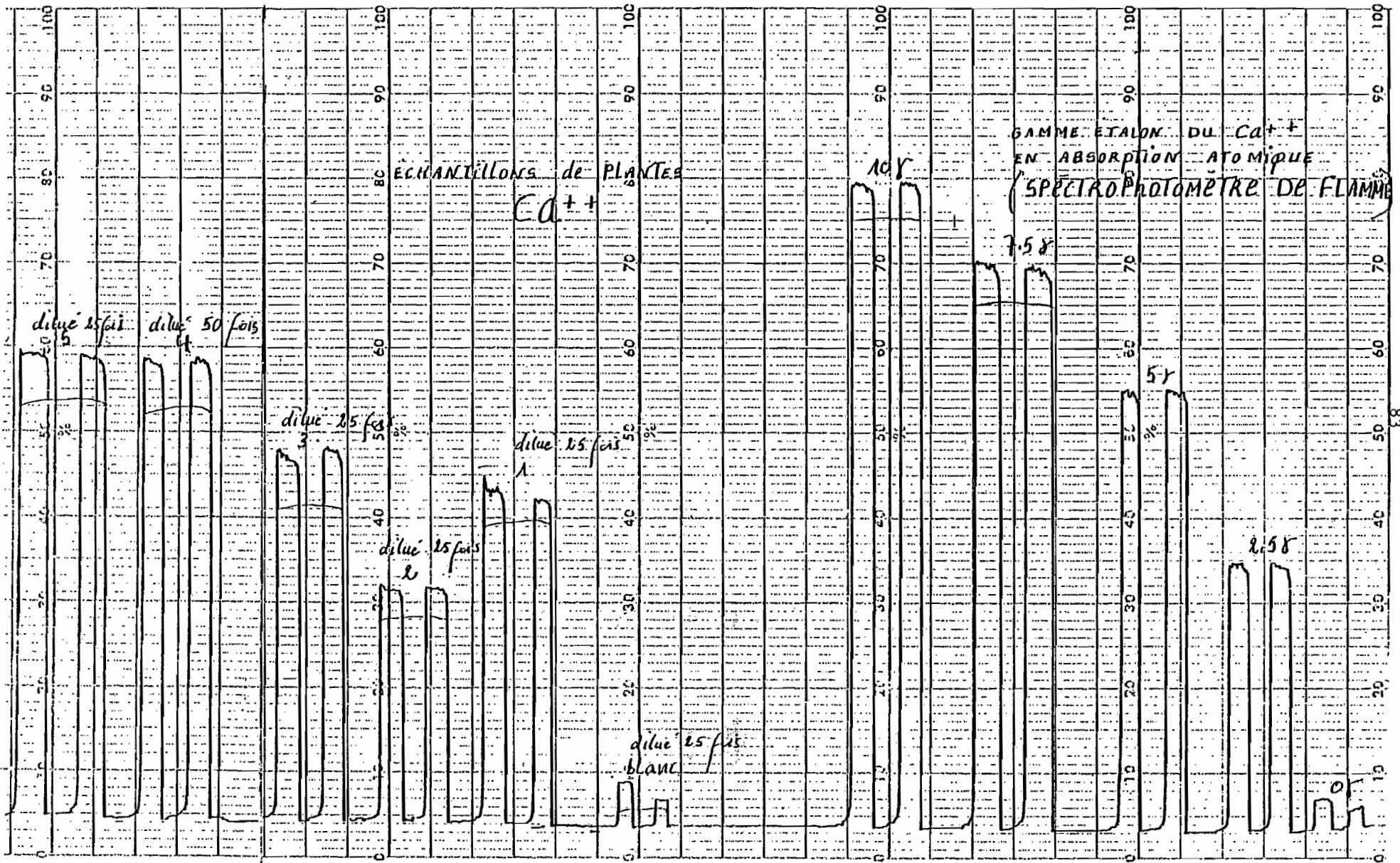


jauger avec de l'eau distillée.

- A partir de cette solution fille à  $100 \mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Ca}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10
Ml du $\text{Ca}^{2+}$ à $100 \mu\text{g/ml}$	0	1,25	2,5	3,75	5
Ml Hcl concentré	←		1 ml	→	
La à 3%.	←		5 ml	→	
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 50 ml	←				





DETERMINATION DU MAGNESIUM (plantes)..Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 285 Å
- Flamme : air acétylène réductrice.
- Solution diluée 10 fois en présence de l'anthane à 0,5%.
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.

- Etalonnage : à partir de la solution du magnésium à 1000 µg/ml et de l'anthane à 0,5%. On prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 3 µg/ml.

Préparation de la gamme étalonSolution mère du magnésium à 100 µg/ml

- Peser 1 g du Mg<sup>2+</sup> en métal poudre dans un bécher.
- Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique pour dissoudre le métal.

- Transvaser dans une fiole de 1000 ml.

- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

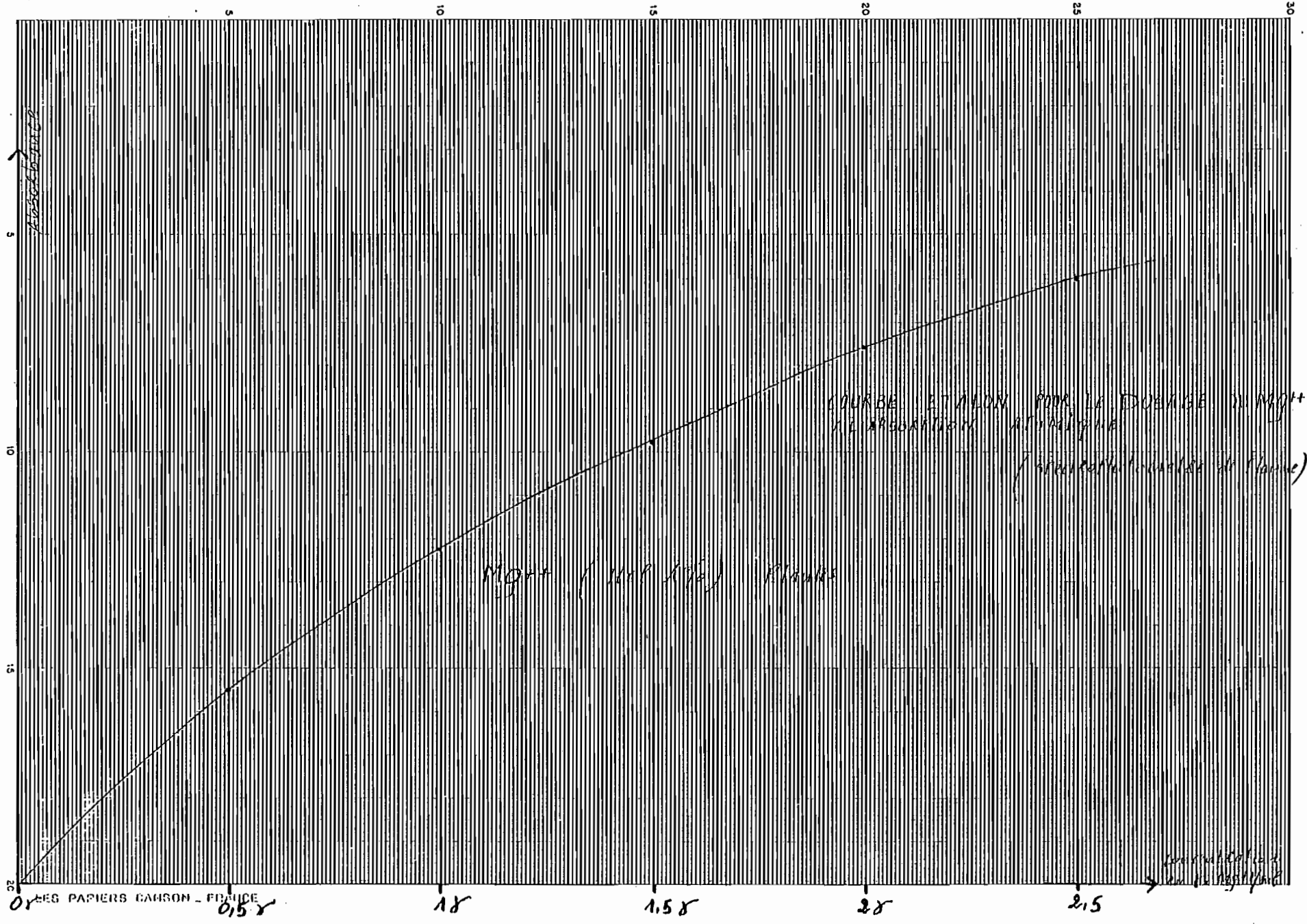
Solution fille à 100 µg/ml.

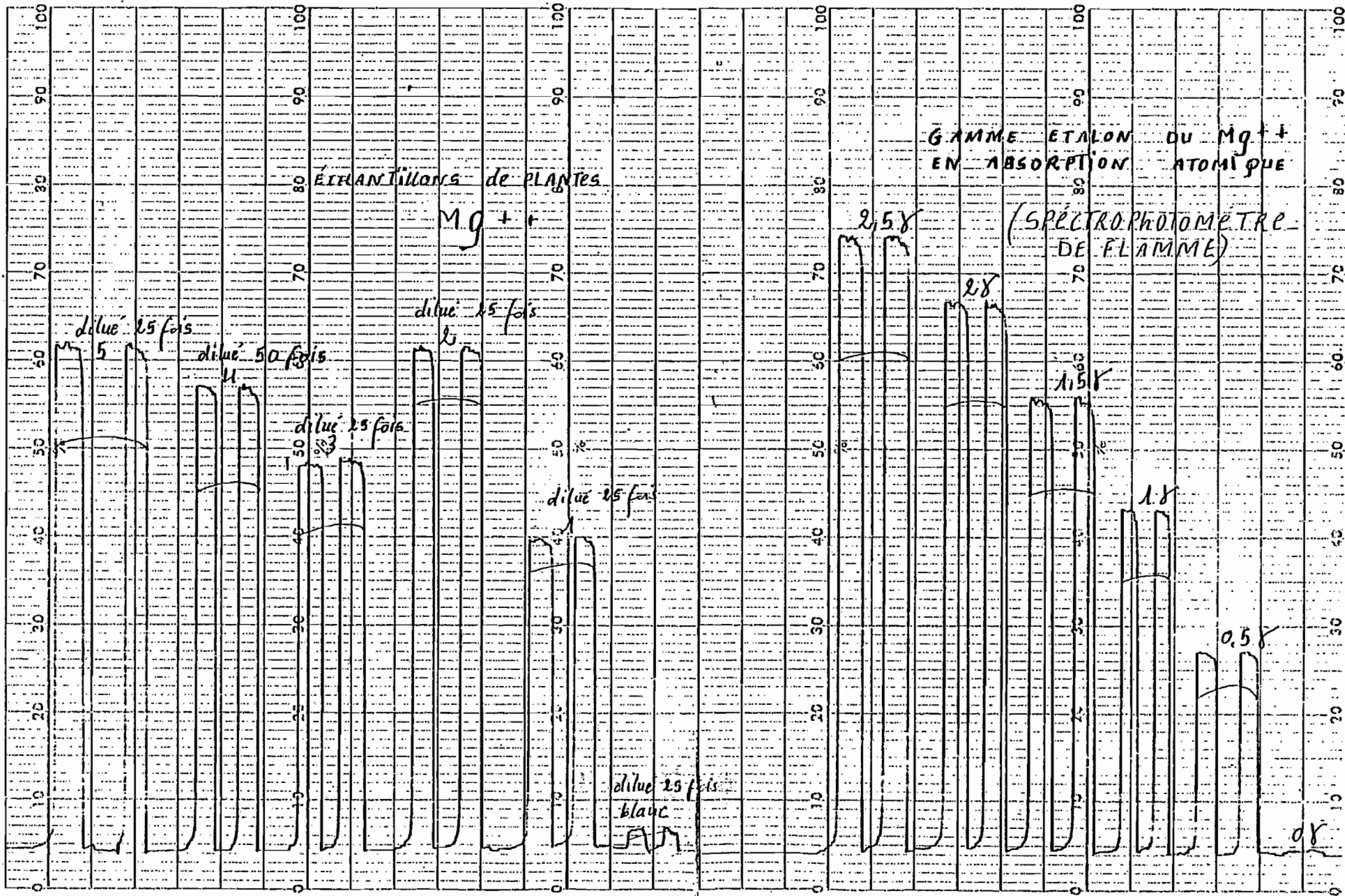
10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger

avec de l'eau distillée.

- A partir de cette solution fille à 100  $\mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Mg}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0	0,5	1	1,5	2	2,5
Ml du $\text{Mg}^{2+}$ à 100 $\mu\text{g/ml}$	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25
Ml Hcl concentré	←		1 ml			→
La à 20%	←		5 ml			→
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 50 ml	←					→





DETERMINATION DU SODIUM EN EMISSION (plantes)

---

Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 295 Å
- Flamme : air acétylène oxydante
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage
- Etalonnage : à partir de la solution du sodium à 100  $\mu\text{g/ml}$

On prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 50  $\mu\text{g/ml}$ .

Préparation de la gamme étalon.

Solution mère du sodium à 100  $\mu\text{g/ml}$

- Peser 2,5413 g du ClNa dans un bécher
- Ajouter de l'eau distillée.
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée

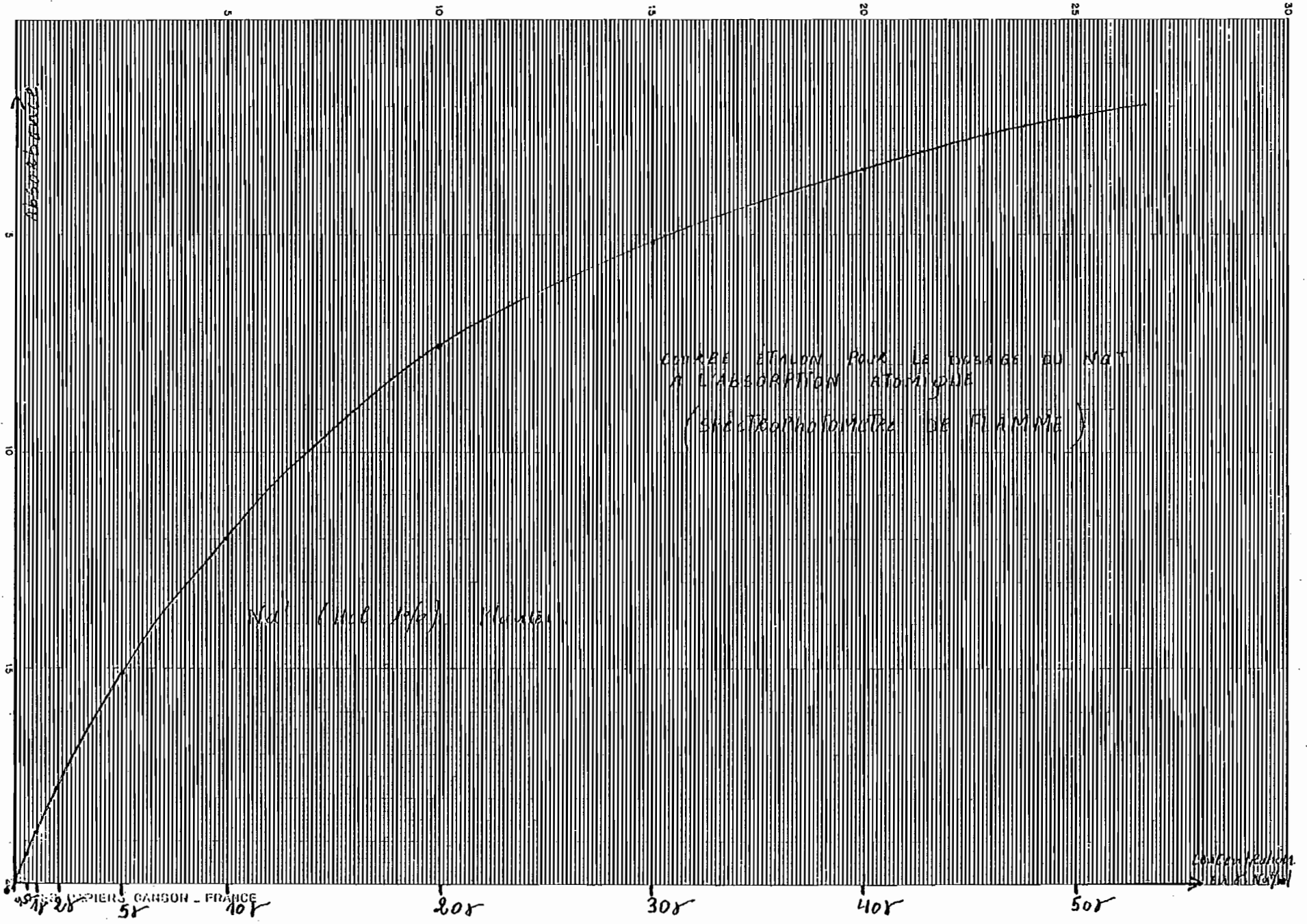
Solution fille à 100  $\mu\text{g/ml}$

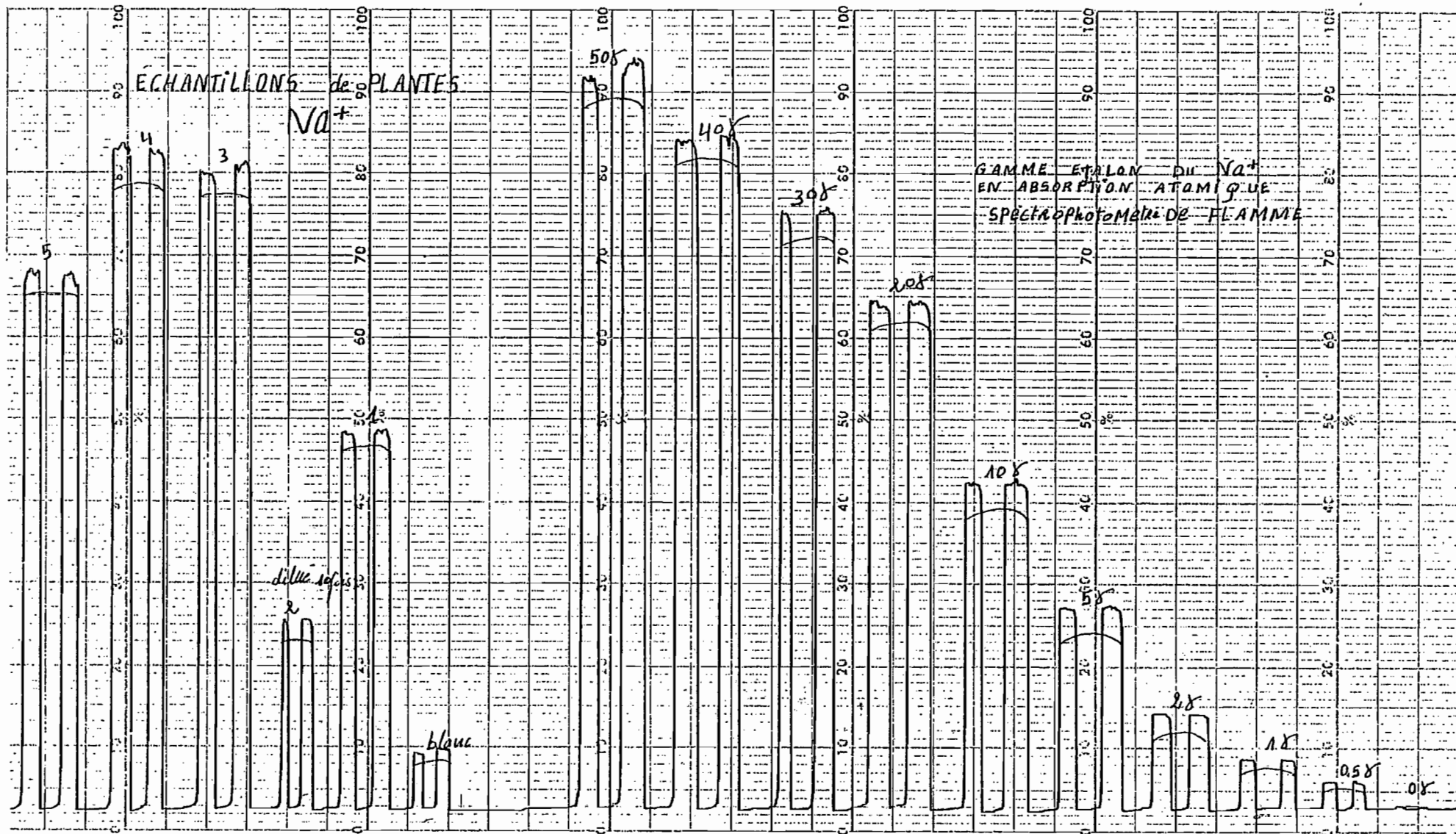
- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.



A partir de cette solution fille à 100  $\mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Na}^+$ en $\mu\text{g/ml}$	0	10	20	30	40	50
Ml du $\text{Na}^+$ à 100 $\mu\text{g/ml}$	0	5	10	15	20	25
Ml Hcl concentré	←————— 1 ml —————→					
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 50 ml	←—————→					





## DETERMINATION DU POTASSIUM EN EMISSION (plantes)

---

### Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 383 Å
- Flamme : air acétylène oxydante
- Solution diluée 10 fois à 25 fois ;
- la lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage : à partir de la solution du potassium à 1000 µg/ml, on prépare la gamme étalon entre 0 et 50 µg/ml.

### Préparation de la gamme étalon

#### Solution mère du potassium à 1000 µg/ml

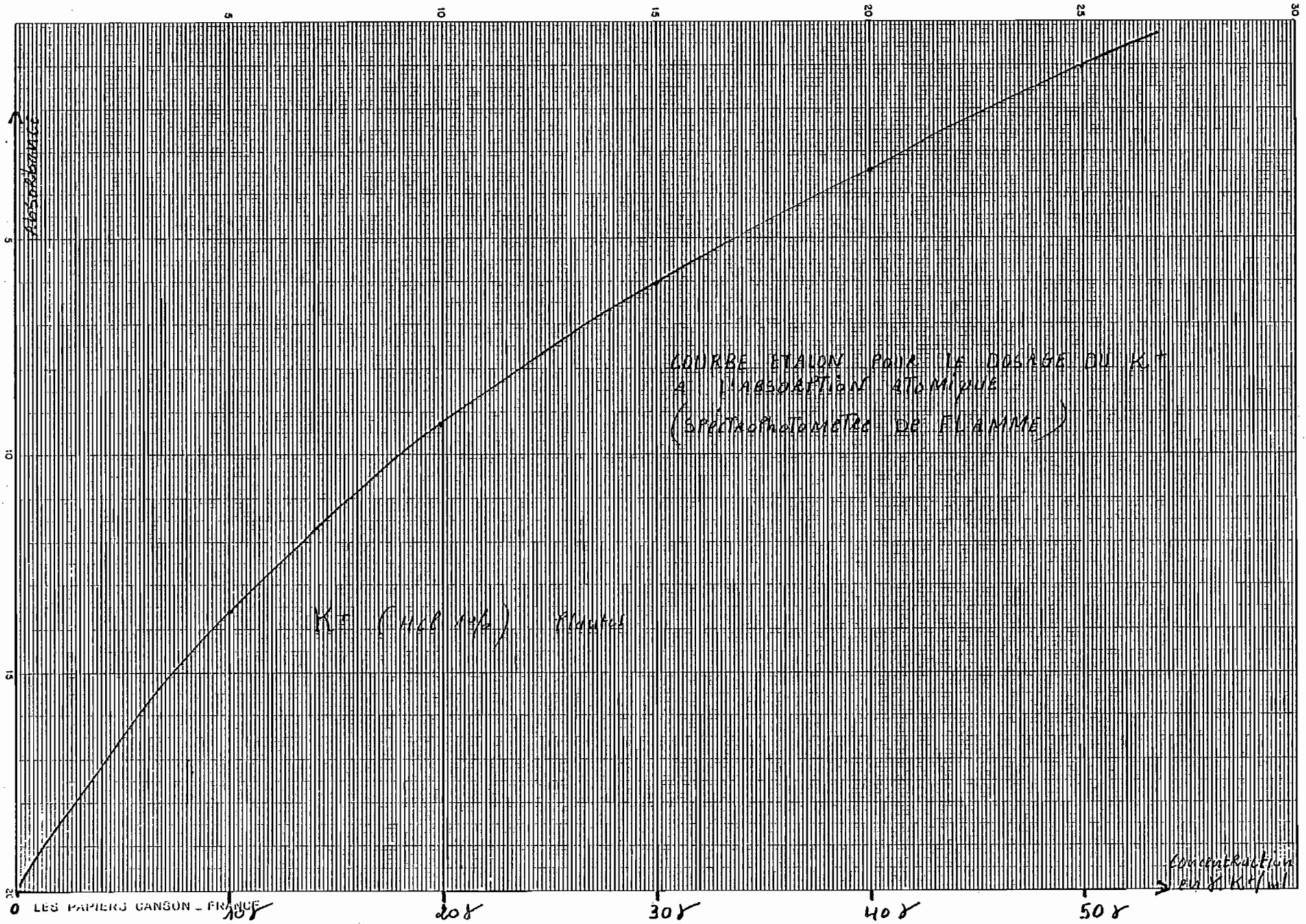
- Peser 1,9071 du clK dans un bécher.
- Ajouter de l'eau distillée
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml ;
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

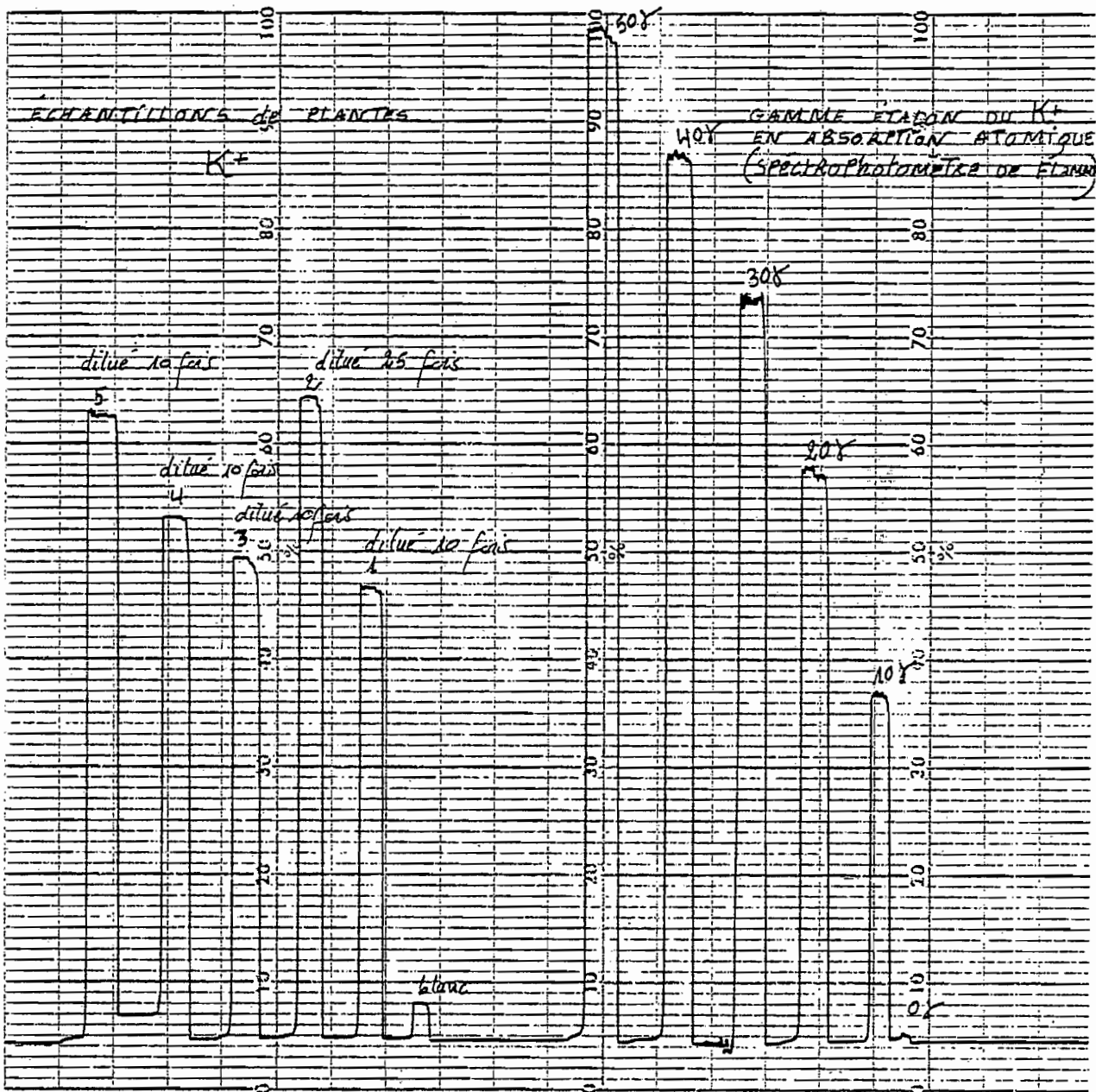
#### Solution fille à 100 µg/ml

- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.

A partir de cette solution fille à 100  $\mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{K}^+$ en $\mu\text{g/ml}$	0	10	20	30	40	50
Ml du $\text{K}^+$ à 100 $\mu\text{g/ml}$	0	5	10	15	20	25
Ml Hcl concentré	← 1 ml →					
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 50 ml	← →					





## DETERMINATION DU CADMIUM

---

### Mode opératoire.

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 2288 Å
- Four : argon.
- Solution diluée 10 fois.
- Solution sols non diluée.
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage : à partir de la solution du cadmium à 100 µg/ml, on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 0,0100 µg/ml.

### Préparation de la gamme étalon

#### Solution mère du cadmium à 100 µg/ml

- Peser 1 g de chlorure de cadmium (Cl<sub>2</sub>cd) dans un bécher.
- Ajouter 2 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml.
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

#### Solution fille à 10 µg/ml



100  $\mu\text{l}$  de solution mère dans une fiole de 10 ml, jauger avec de l'eau distillée.

Solution diluée 0,1  $\mu\text{g}/\text{ml}$

100  $\mu\text{l}$  de solution fille dans une fiole de 10 ml, jauger avec de l'eau distillée.

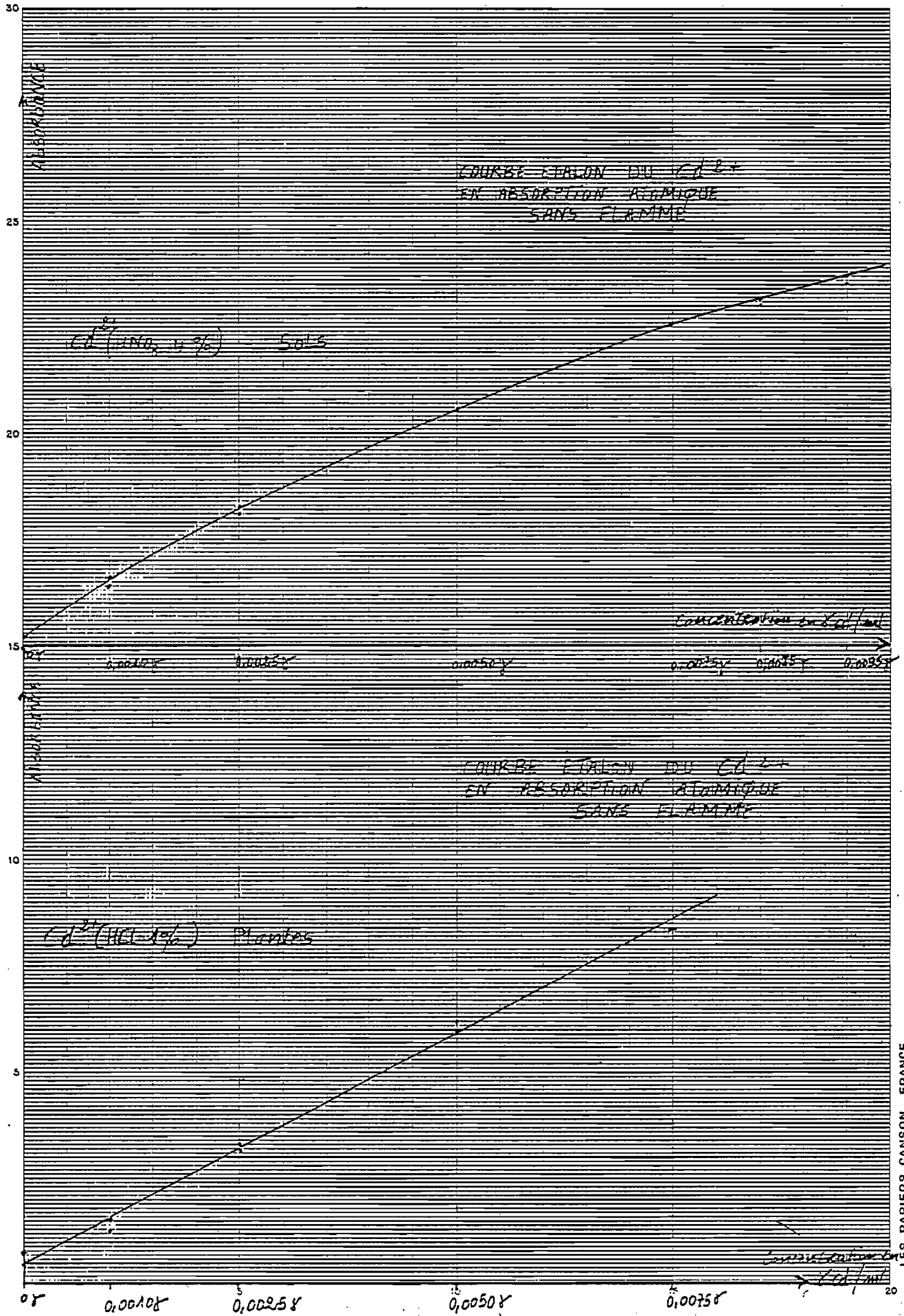
A partir de cette solution à 0,001  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Gamme pour solution (plantes)

Concentration du $\text{cd}^{2+}$ en $\mu\text{g}/\text{ml}$	0	0,0010	0,0025	0,0050	0,00075	0,0100
Ml du $\text{cd}^{2+}$ à 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0	100	250	500	750	1000
Hcl 1% Q.S.F. à 10 ml	←—————→					

Gamme pour solution (sols)

Concentration du $\text{cd}^{2+}$ en $\mu\text{g}/\text{ml}$	0	0,0010	0,0025	0,0050	0,0075	0,0100
l du $\text{cd}^{2+}$ à 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0	100	250	500	750	1000
$\text{HNO}_3$ 4% Q.S.P à 10 ml	←—————→					



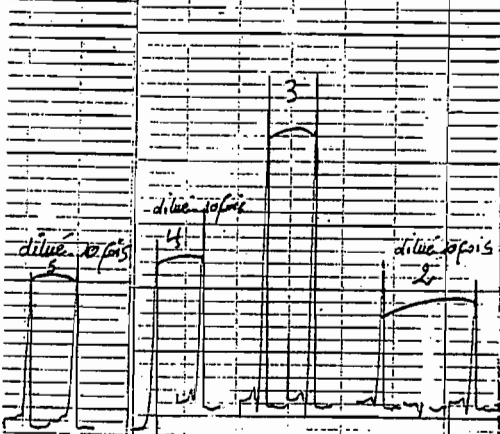
ZB 402

PGA 500

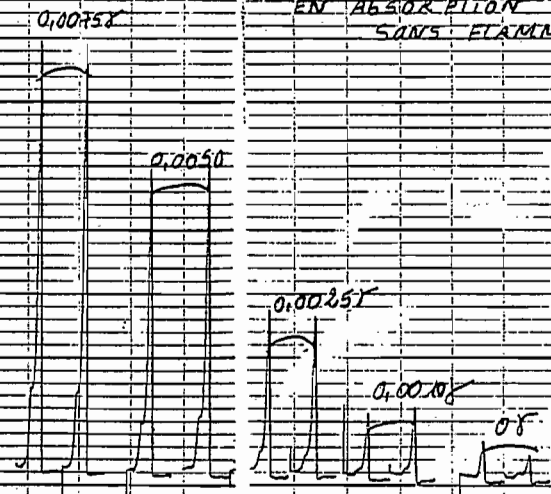
Step	1	2	3	4	5	6
Temp °C	100	550	550	1800	20	
Ramp Time	15	10	1	1	1	
Hold Time	15	15	5	5	5	
Argon ml/min	300	300	0	0	300	

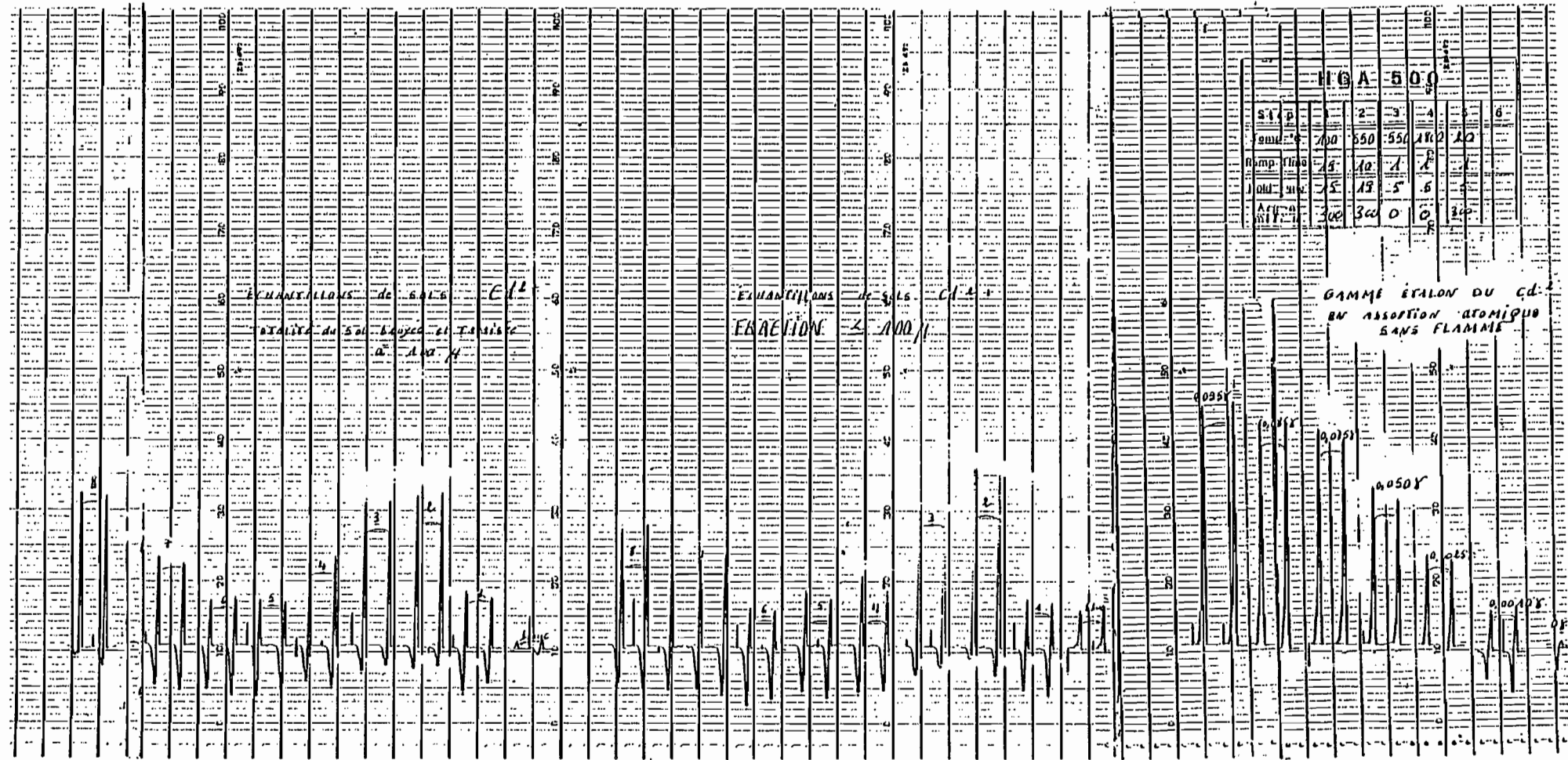
ÉCHANTILLONS de PLANTES

Cd<sup>2+</sup>



GAMME ETALON DU Cd<sup>2+</sup>  
EN ABSORPTION ATOMIQUE  
SANS FLAMME



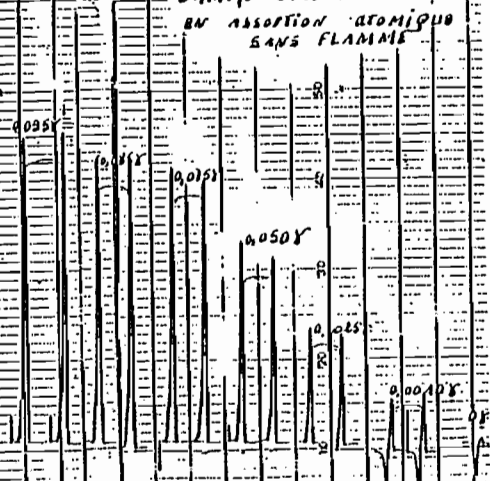


Echantillons de sols  
 Echantillon du sol de la zone de la zone

Echantillons de sols  
 Echantillon 2

HGA 500					
Sl. p.	2	3	4	5	6
Amplitude	100	550	550	100	10
Temp. fil	10	10	1	1	1
Vol. du	15	15	5	5	5
App. de	300	300	0	0	300

GAMME ETALON DU Cd.  
 EN ASSORTION ATOMIQUE  
 SANS FLAMME



## DETERMINATION DU PLOMB

Mode opératoire..

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 2833 Å
- Four : argon
- Solution diluée 25 fois.
- Solution plantes non diluées
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage : à partir de la solution du plomb à 1000 µg/ml, on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 0,3 µg/ml.

Préparation de la gamme étalonSolution mère du plomb à 1000 µg/ml

- Peser 1 g de chlorure de plomb dans un bécher ;
- Ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré.
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml ;
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Solution fille à 10 µg/ml

100 · 1 de solution mère dans une fiole de 10 ml, jaugée

avec de l'eau distillée.

Solution diluée à 1  $\mu\text{g/ml}$

100  $\mu\text{l}$  de solution fille dans une fiole de 10 ml, jaugée avec de l'eau distillée.

Solution diluée à 0,05  $\mu\text{g/ml}$

5 ml de solution à 0,01  $\mu\text{g/ml}$  dans une fiole de 10 ml, jaugée avec de l'eau distillée.

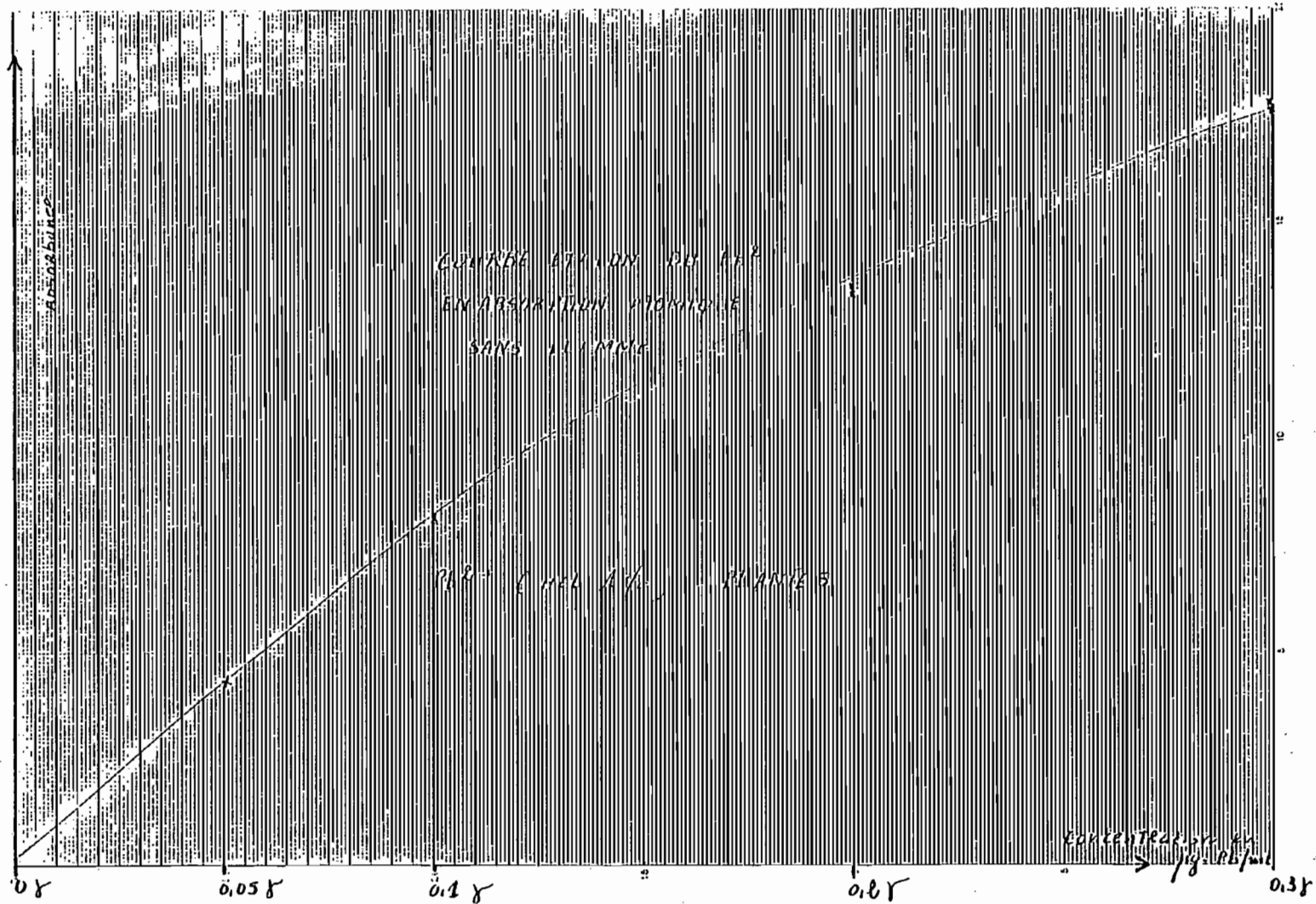
A partir de la solution à 0,1  $\mu\text{g/ml}$  et la solution à 0,05  $\mu\text{g/ml}$  on prépare la gamme suivante :

gamme pour solution (sols).

Concentration du $\text{Pb}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0,05	0,1	0,2	0,3
$\mu\text{l}$ du $\text{Pb}^{2+}$ à 0,1 $\mu\text{g/ml}$	-	100	200	300
$\mu\text{l}$ du $\text{Pb}^{2+}$ à 0,05 $\mu\text{g/ml}$	50	-	-	-
$\text{HNO}_3$ Q.S.P. à 10 ml	←—————→			

Gamme pour solution (plantes)

Concentration du Pb <sup>2+</sup> en $\mu\text{g/ml}$	0,05	0,1	0,2	0,3
$\mu\text{l}$ du Pb <sup>2+</sup> à 0,1 $\mu\text{g/ml}$	-	100	200	
$\mu\text{l}$ du Pb <sup>2+</sup> à 0,05 $\mu\text{g/ml}$	50	-	-	-

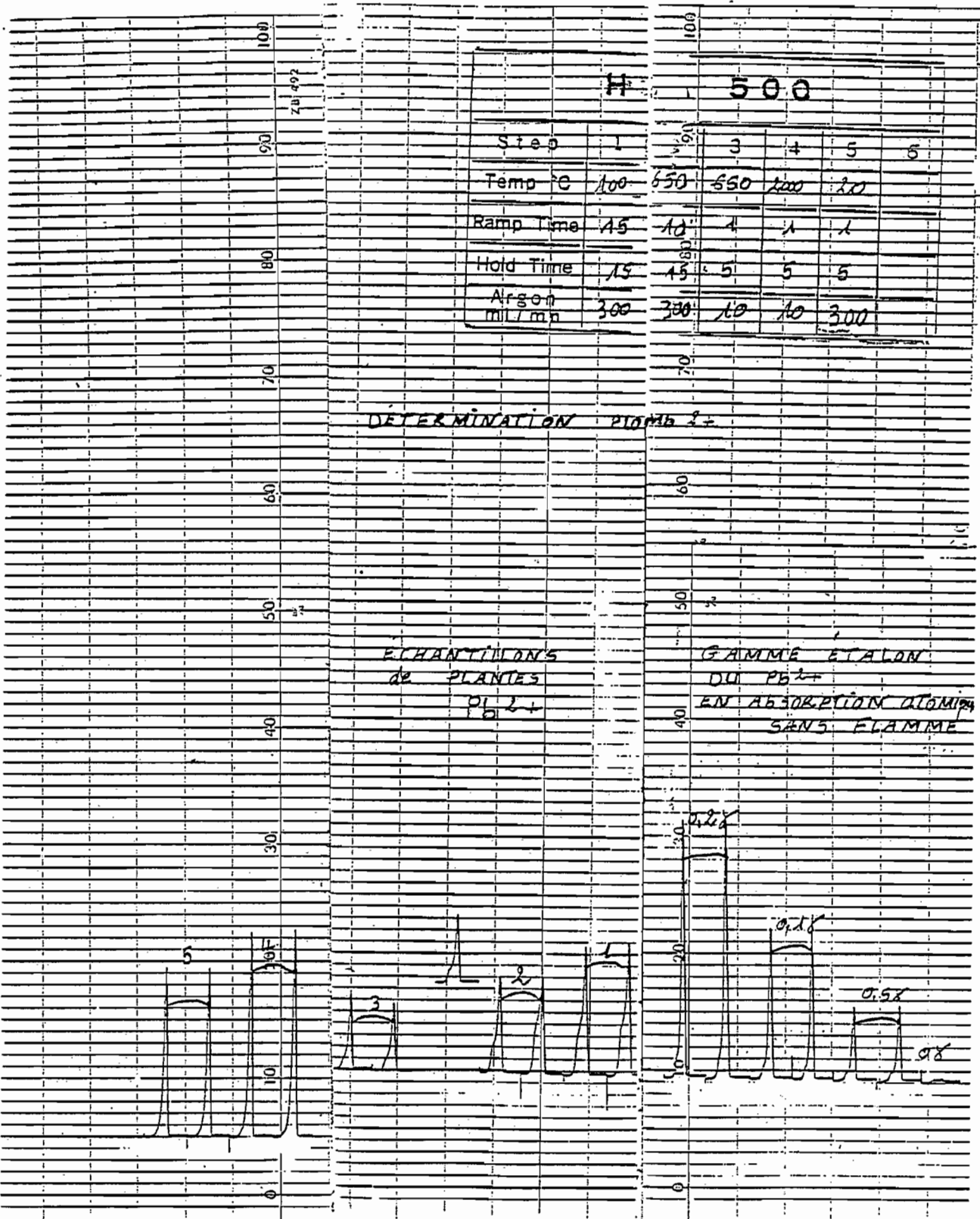


COURBE ETYMOLOGIQUE  
 EN ABSORPTION MONOMERIE  
 SANS LUMIERE

2000 mg/l A/l - 1000 mg/l

CONCENTRATION EN mg/l









DETERMINATION  $P_2O_5$  ET  $AL_2O_3$ PAR SPECTROCOLORIMETRIE AUTOMATIQUEGénéralités

L'autoanalyseur est l'ensemble d'appareils qui permet d'effectuer automatiquement les différentes opérations d'une analyse :

- prélèvement de l'échantillon, dilution, addition des réactifs, homogénéisation, développement de la réaction, mesure, spectrocolumétrie, enregistrement.

Principe du  $P_2O_5$ 

Formation complexe phosphomolybdique et réduction par l'acide ascorbique, une coloration bleue se développe, mesure, spectrocolumétrie à 670  $\mu m$ .

Préparation de la gamme étalonSolution mère à 1000  $\mu g$  de  $P_2O_5/ml$ 

- Peser 1,918 g du  $PO_4H_2K$  phosphate monopotassique dans un bécher.

- Dissoudre dans l'eau distillée.

- Transvaser dans une fiole de 1000 ml.

- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Solution fille à 100  $\mu\text{g}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ml}$

- 10 ml de solution mère dans une pièce de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.

- A partir de cette solution fille à 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , on prépare la gamme suivante :

gamme pour les solutions sols

Concentration $\text{P}_2\text{O}_5$ en $\mu\text{g}/\text{ml}$	0	10	25	50	100	150
Ml solution mère	-	-	-	5	10	15
Ml solution fille	-	10	25	-	-	-
Ml $\text{HNO}_3$ concentré	←————— 4 ml			—————→		
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 100 ml	←—————→					

gamme pour les solutions plantes

Concentration $\text{P}_2\text{O}_5$ en $\mu\text{g}/\text{ml}$	0	10	25	50	100	150
Ml solution mère	-	-	-	5	10	15
Ml solution fille	-	10	25	-	-	-
Ml $\text{HCl}$ concentré	←————— 2 ml			—————→		
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 100 ml	←—————→					

### Principe de l'aluminium

Les ions  $Al^{3+}$  donnent avec l'ériochrome cyanine R un complex rouge violet mesuré spectrophoto métriquement à 55  $\mu m$ .

Les interactions et l'intensité de la coloration dépendent en grande partie du pH (6,0)  $Fe^{3+}$  qui interfère est réduit par addition d'acide ascorbique.

### Préparation de la gamme étalon

Solution mère à 1000  $\mu g$  d' $Al_2O_3$ /ml

- Peser 0,529 g d'aluminium ne métal pur dans un bécher.

- Attaquer par 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et de l'eau distillée.

- Transvaser dans une fiole de 1000 ml ;

- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Solution fille à 100  $\mu g$  d' $Al_2O_3$ /ml

- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.

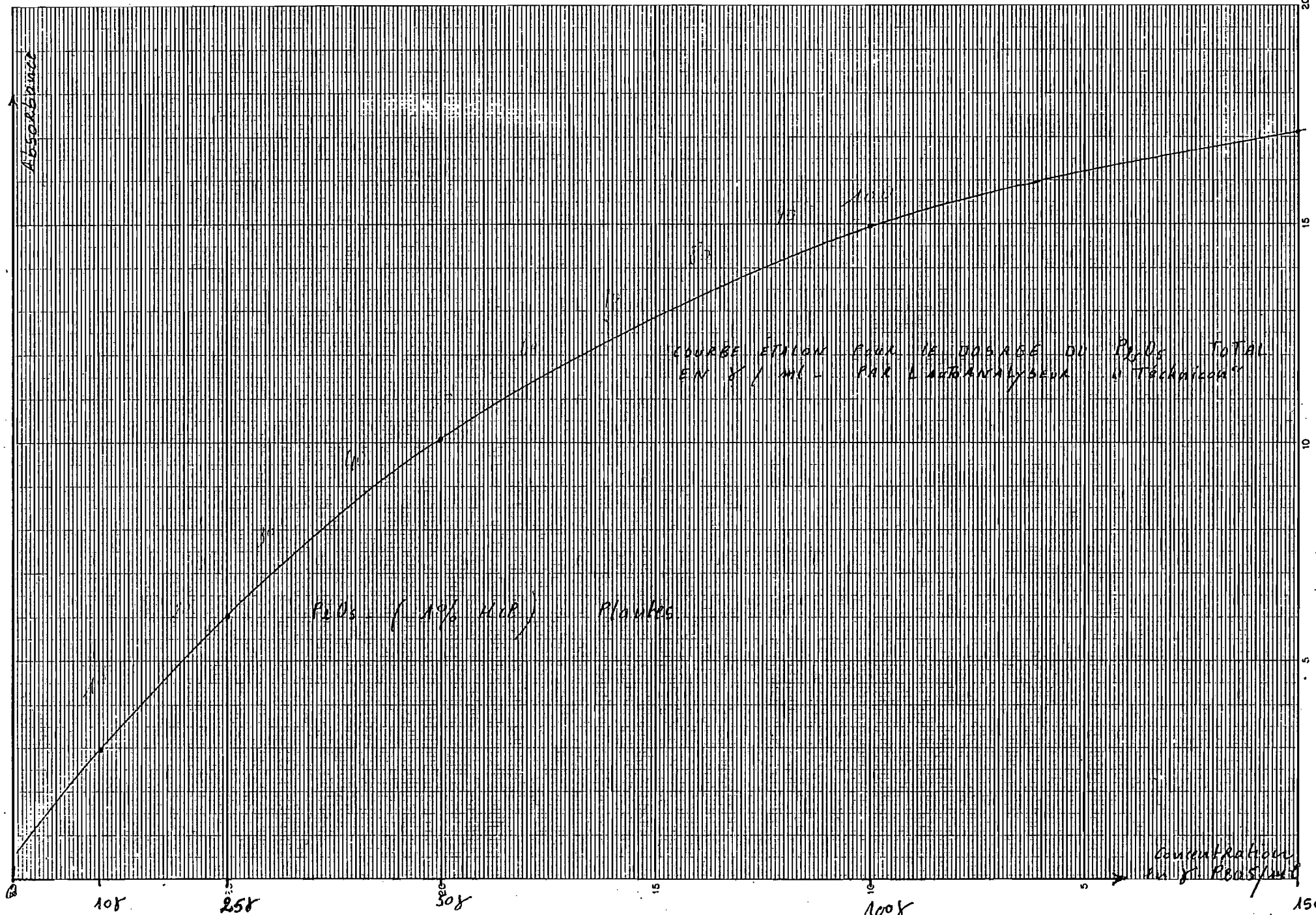
- A partir de cette solution fille à 100  $\mu g$ /ml, on prépare la gamme suivante :

Gamme pour les solutions (sols)

Concentration $Al_2O_3$ en $\mu g/ml$	0	1	2,5	5	10	15	20	
Ml solution fille	0	1	2,5	5	10	15	20	
Ml $HNO_3$ concentré	←		4 ml	→				
$H_2O$ Q.S.P à 100 ml	←							→

Gamme pour les solutions (plantes)

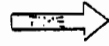
Concentration $Al_2O_3$ en $\mu g/ml$	0	0,25	0,5	1	2,5	5	7,5	10	15	
Ml solution fille	0	0,25	0,5	1	2,5	5	7,5	10	15	
Ml $HCl$ concentré	←			2 ml	→					
$H_2O$ Q.S.P à 100 ml	←									→



COURBE ETALON POUR LE DOSAGE DU  $PbO_2$  TOTAL  
 EN g/l - PAR LA TECHNIQUE "Technique"

$PbO_2$  (1% HCl) - Plantes





150

GAMME ETALON DU P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> TOTAL  
PAR L'AUTOANALYSE "Technicon"

100

ÉCHANTILLONS DE PLANTES  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> TOTAL

4

5

40

3

50

50

60

1

25

2/5

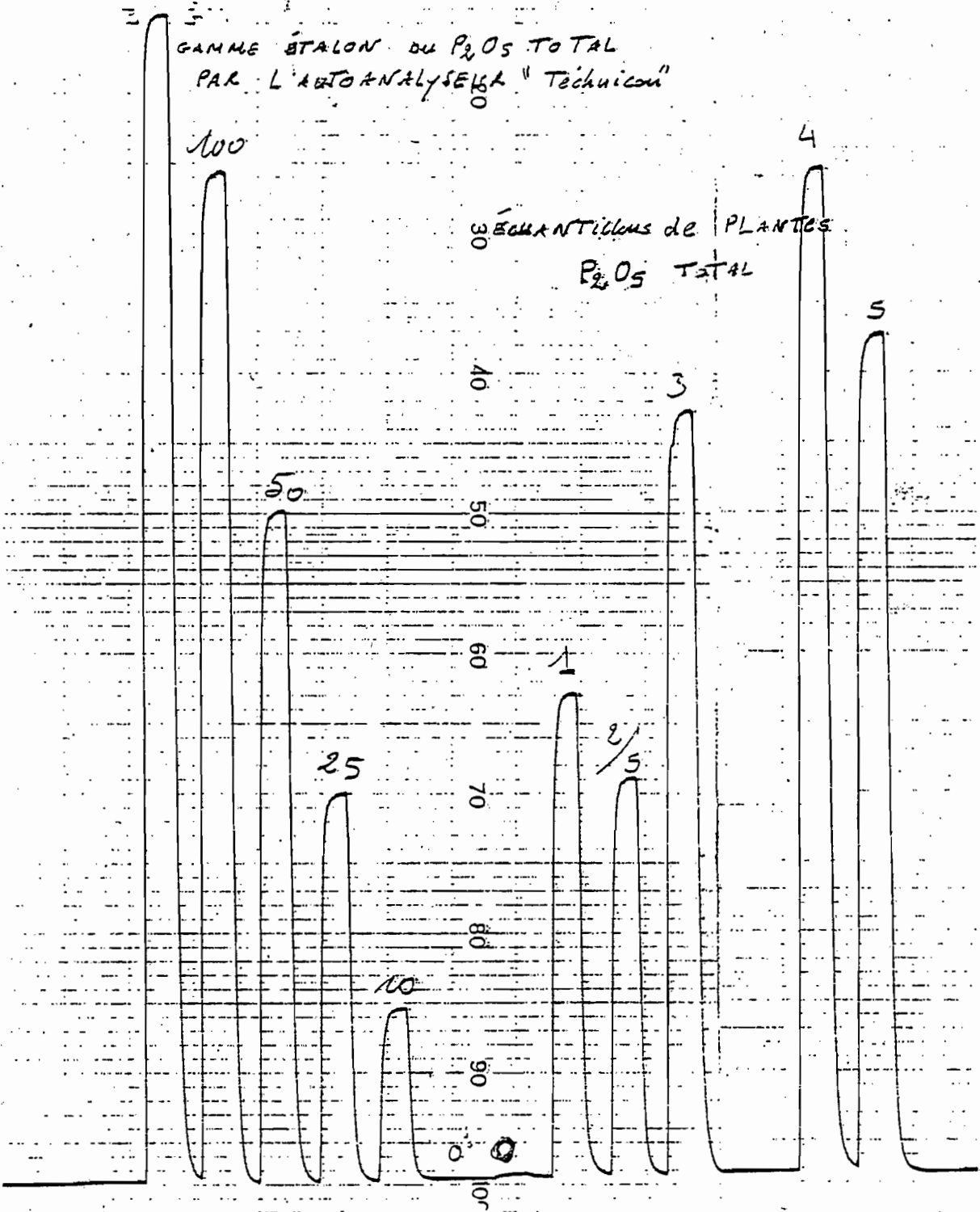
70

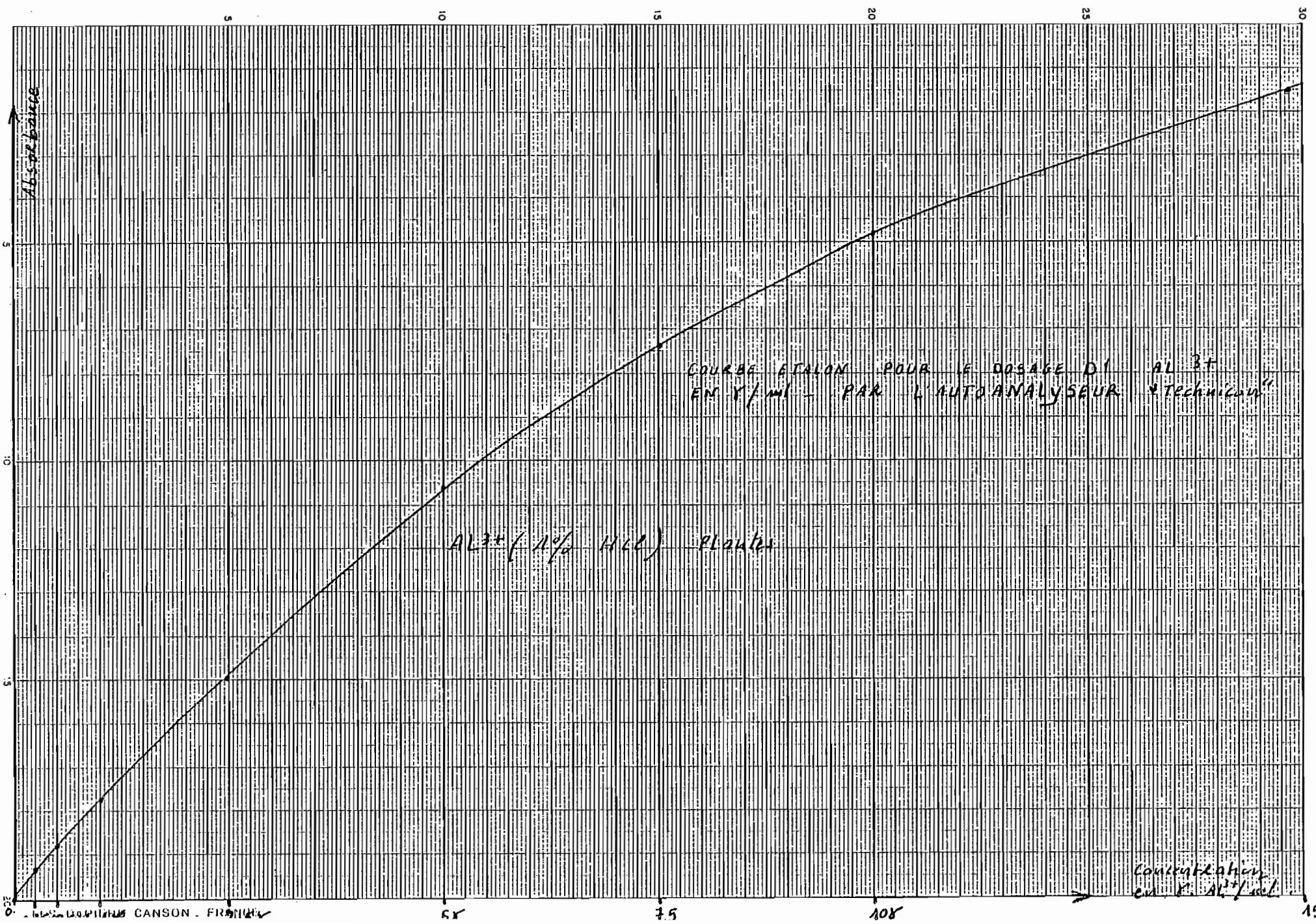
80

100

90

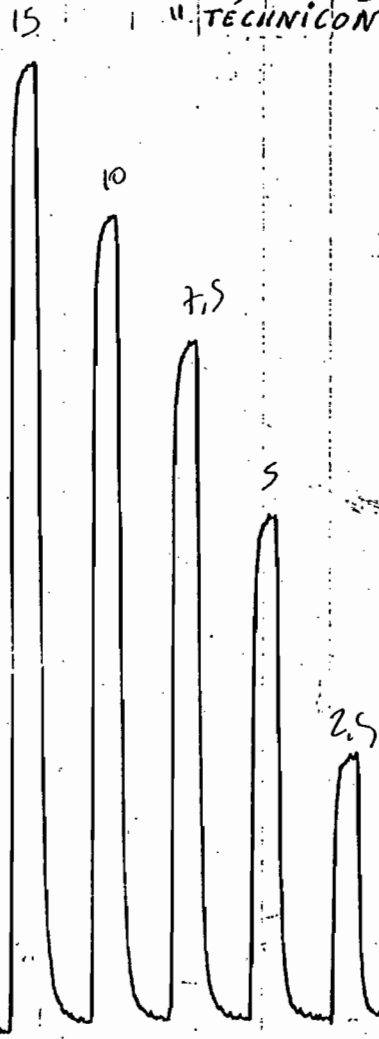
100



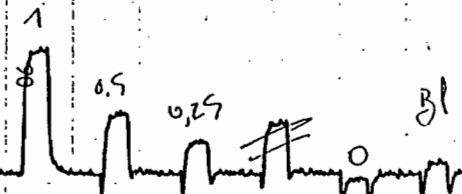


R 0483

GAMME ÉTALON D'AL<sup>3+</sup>  
PAR L'AUTOANALYSEUR  
"TECHNICON"



ÉCHANTILLONS DE PLANTES  
AL<sup>3+</sup>



R 0483

GAMME ÉTALON D'AL<sup>3+</sup>  
PAR L'AUTOANALYSEUR  
"TECHNICON"

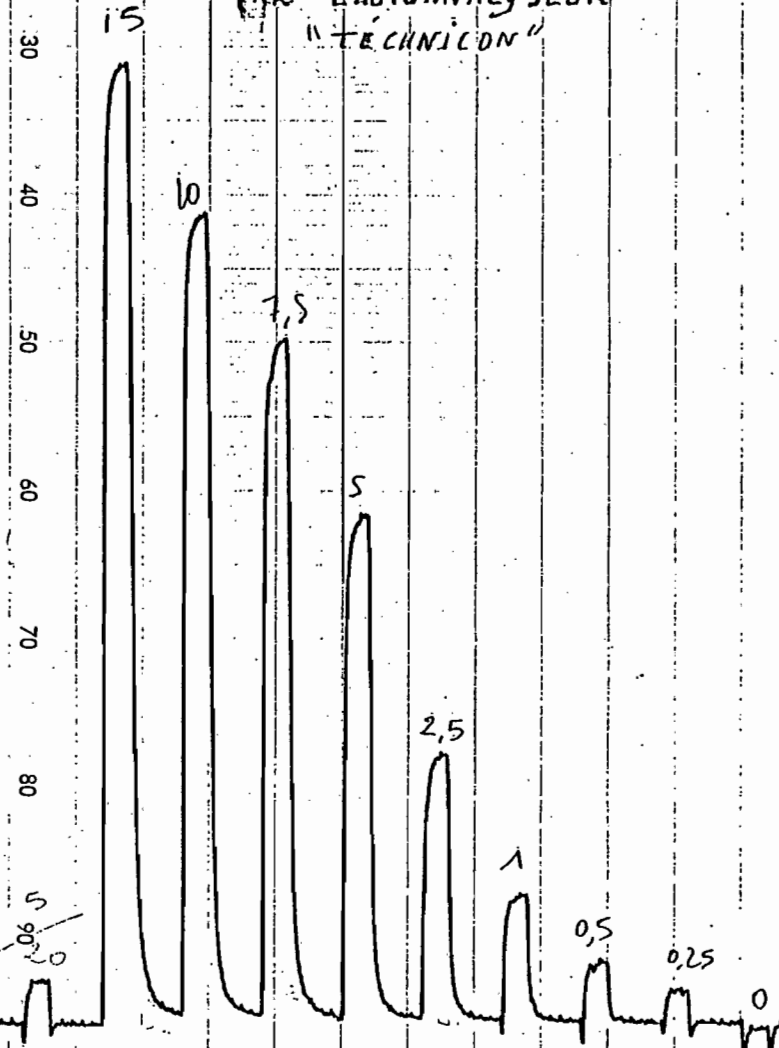


TABLEAU RECAPITULATIF

Détermination des éléments majeurs et traces  
dans des végétaux de Bretagne (France)

- par photométrie de flamme (émission, absorption)
- par absorption atomique sans flamme
- par colorimétrie automatisée ( $P_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ )

Echantillons végétaux	Fe en ppm	Mn en ppm	Zn en ppm	Cu en ppm	Ca en %	Mg en %	Na en %	K en %	Cd en ppm	Pb en ppm	$P_2O_5$ en %	$Al_2O_3$ en %
MAIS 81 EL 12	2400	115	19	11,5	0,413	0,108	0,06	0,7	0,073	1,05	0,163	0,06
HERBE 81 EL 9	2150	390	44,5	11	0,269	0,216	0,23	2,9	0,13	2,35	0,643	0,053
HETRE EL 8He	2350	400	25	8	0,488	0,148	0,176	0,78	0,07	2,05	0,31	0,034
NOISETIER EL8 N6	2200	555	27	10	0,813	0,195	0,186	0,86	0,053	0,95	0,5	0,0455
CHENE EL 8 ch	2350	600	35	5	0,669	0,224	0,11	1,04	0,055	1,85	0,363	0,032

## Remarques :

Les éléments tracés analysés dans les différents végétaux (maïs, herbe, noisetier, chêne) montrent une variabilité extrême entre eux et même entre les teneurs critiques, (variabilité selon les espèces végétales).

Ceci est valable pour les quatre éléments :

Fe, Mn, Zn, Cu. On remarque que les teneurs du Fe et du Mn sont nettement supérieures à l'optimales. Selon la bibliographie (M. PINTA), les teneurs du Fe et du Mn varient de 0,05 à 1000  $\mu\text{g/g}$  de matière sèche pour le Fe et de 0,05 à 200  $\mu\text{g/g}$  de matière sèche pour le Mn (voir tableau 2). Alors que dans nos échantillons, les teneurs du Fe sont supérieures à 2000  $\mu\text{g/g}$  dans tous les végétaux.

Pour les éléments majeurs, les résultats trouvés concordent en général avec les données bibliographiques sauf pour le  $\text{Ca}^{++}$  dont la teneur très faible est inférieure à 1%. Chez les végétaux, elle est généralement comprise entre 1 et 3% (voir tableau 2) de même que pour le K, mais sa variation est moindre.

- Tableau 2 -.

Éléments majeurs % de matières sèches	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Calcium			de 1 à 3 %				Agrumes			
Potassium			de 1 à 3 %				jusqu'à 6 % dans les feuilles de				pommes de terre, pétioles de betterave à sucre
Chlorure			de 0 à 4 %								
Aluminium			de 0 à 1 %				jusqu'à 4 % dans les feuilles de				certaines arbres (pins, hickory)
Silice			de 0 à 2 %				teneurs importantes pour				conifères, chênes, fougères, cypéracées, graminées
Azote			de 0 à 2 %								
Magnésium			de 0,1 à 1 %								
Phosphore			de 0 à 1 %								
Soufre			de 0 à 1 %								
Sodium			de 0,1 à 0,6 %								

Éléments traces µg/g de matières sèches (p. p. m.)	0,01	0,1	1	10	100	1 000	Bibliographie
	Fer						
Manganèse						de 0,05 à 200	
Bore						de 1 à 200	
Cuivre						de 1 à 100	
Zinc						de 1 à 100	
Sélénium						de 0,1 à 2	jusqu'à 100 sur sols riches en sélénium HURD-KARRER, 1935
Nickel						de 0,1 à 50	
Titane						de 0,1 à 20	
Molybdène						de 0,2 à 2	jusqu'à 16 (choux) JOHNSON et coll., 1952
Vanadium						de 0,01 à 10	
Cobalt						de 0,01 à 3	

- Tableau extrait de l'ouvrage :  
Spectrométrie d'absorption atomique.  
2ème édition - ORSTOM - MASSON - PARIS  
Par M. PINTA (1980).

## METHODOLOGIE

Analyse des sols

## Préparation des échantillons de sols.

- Tamiser le sol à 2 mm. Sur cet échantillon tamisé à 2 mm, prélever une fraction que l'on tamise à 100  $\mu$ . Toute la fraction tamisée est inférieure à 100  $\mu$ . Jeter le refus.

- Prendre une autre fraction de sol tamisée à 2 mm, le tamiser à 100  $\mu$  et broyer le refus jusqu'à tamisage complet à 100  $\mu$ ; c'est ce qu'on appelle la fraction totale.

- L'attaque est faite simultanément sur la fraction 100 et sur la fraction totale à 100  $\mu$ .

- Peser 500 mg de sol broyé dans les bombes telfon.

- Ajouter 5 ml d'acide fluorhydrique concentré + 2 ml d'acide nitrique concentré.

- Laisser en contact une nuit.

- Placer ensuite au bain marie à 80 °C. pendant toute la journée.

- Durant la journée, retirer les bombes du bain-marie, les passer 5 minutes aux ultrasons et les replacer ensuite au bain-marie.

Remarque : regarder si l'attaque est correcte, sinon ajouter 2 ml  $\text{HNO}_3$  concentré et remettre les bombes au bain-marie pendant toute la journée.

- Si l'attaque est complète ajouter 2 ml d'acide nitrique concentré et aller à sec.

- rajouter une deuxième fois, 2 ml d'acide nitrique concentré et aller de nouveau à sec (60° C).

- Rajouter une troisième fois 2 ml d'acide nitrique, et verser après dissolution dans les fioles jaugées de 50 ml. Ajuster au trait de jauge avec H<sub>2</sub>O distillée.

A partir de cette solution, on détermine les éléments suivants :

Par flamme : Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn,

Par emission : Na, K.

Par colorimétrie "Technicon" AL<sup>3+</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



## DETERMINATION DU CUIVRE

---

### Mode opératoire.

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- longueur d'onde : 3247 Å
- Four argon
- Solution sols non diluée.
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage : à partir de la solution du cuivre à 1000 µg/ml on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 0,4 µg/ml.

### Préparation de la gamme étalon

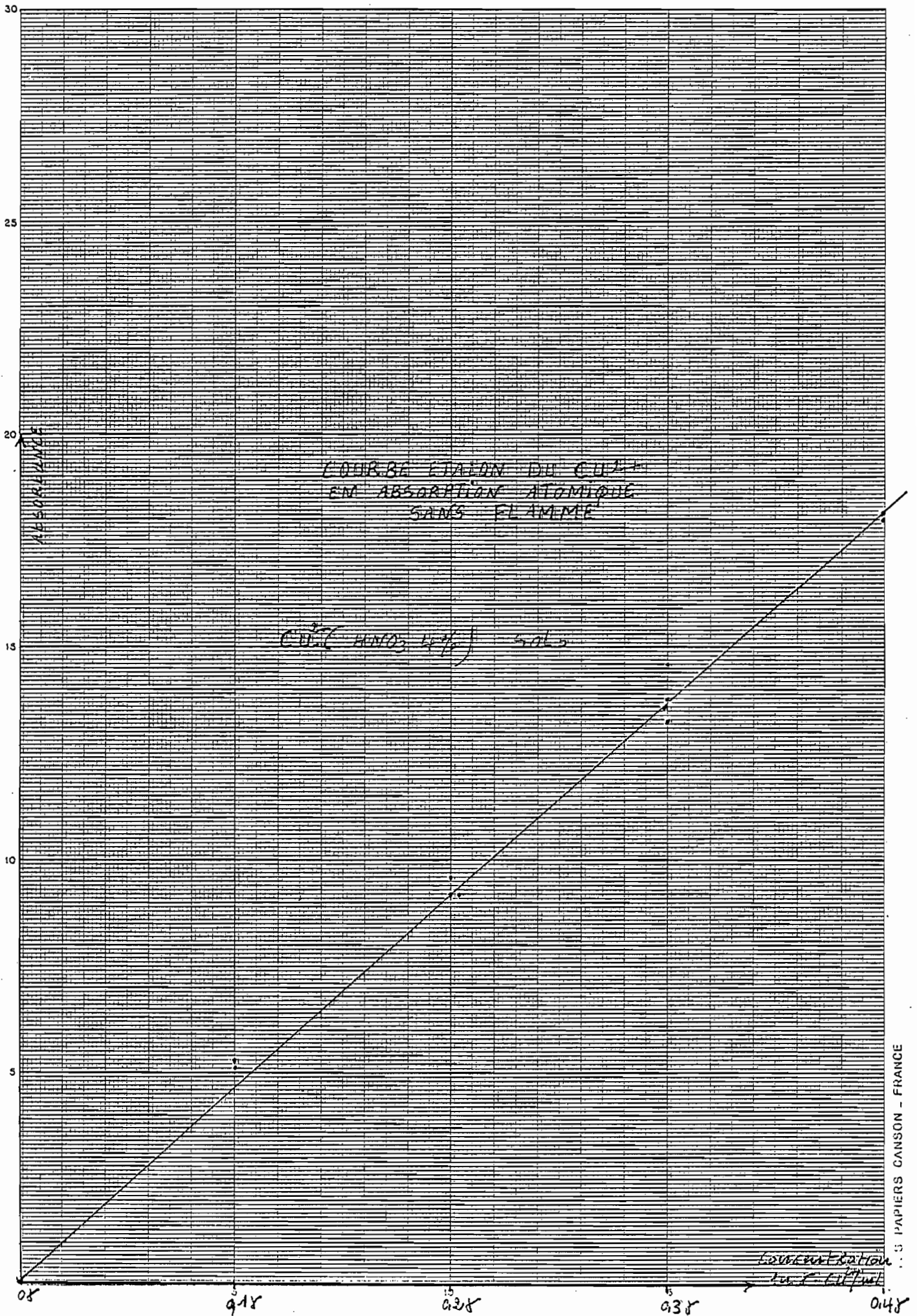
#### Solution mère du cuivre à 100 µg/ml

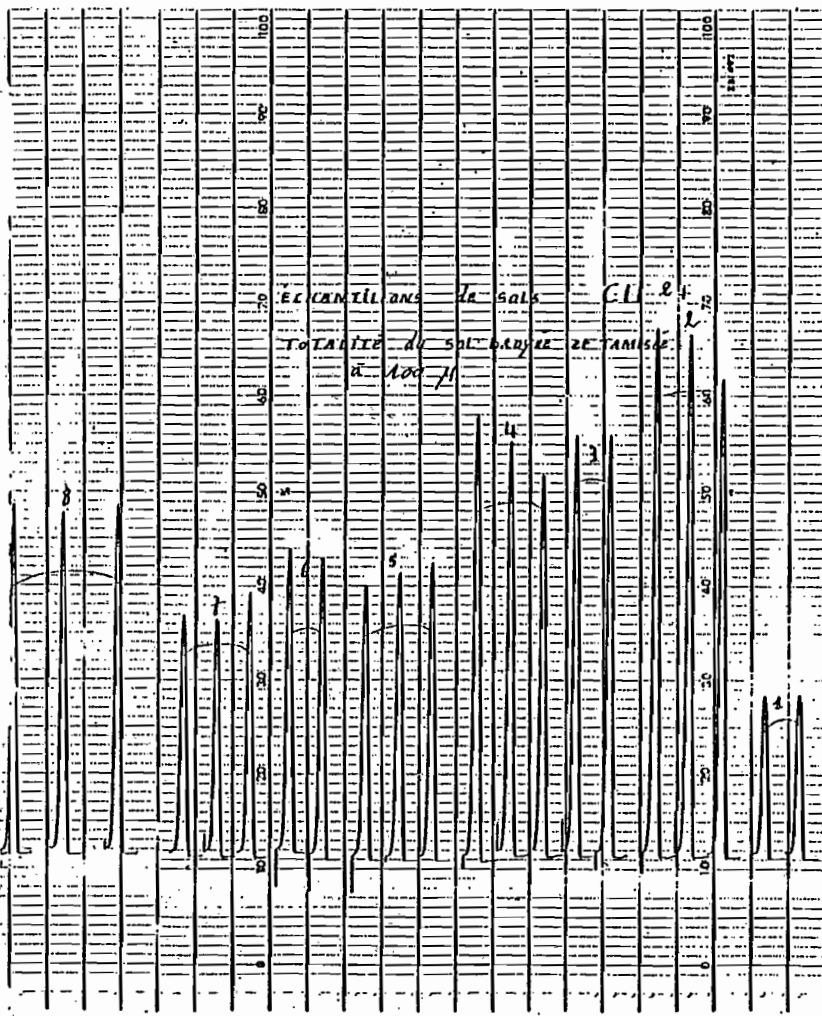
- Peser 1 g du Cu<sup>+</sup> en poudre dans un bécher.
- Ajouter 12,55 ml d'acide chlorhydrique concentré et 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 110 vol.
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml ;
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

#### Solution fille à 10 µg/ml

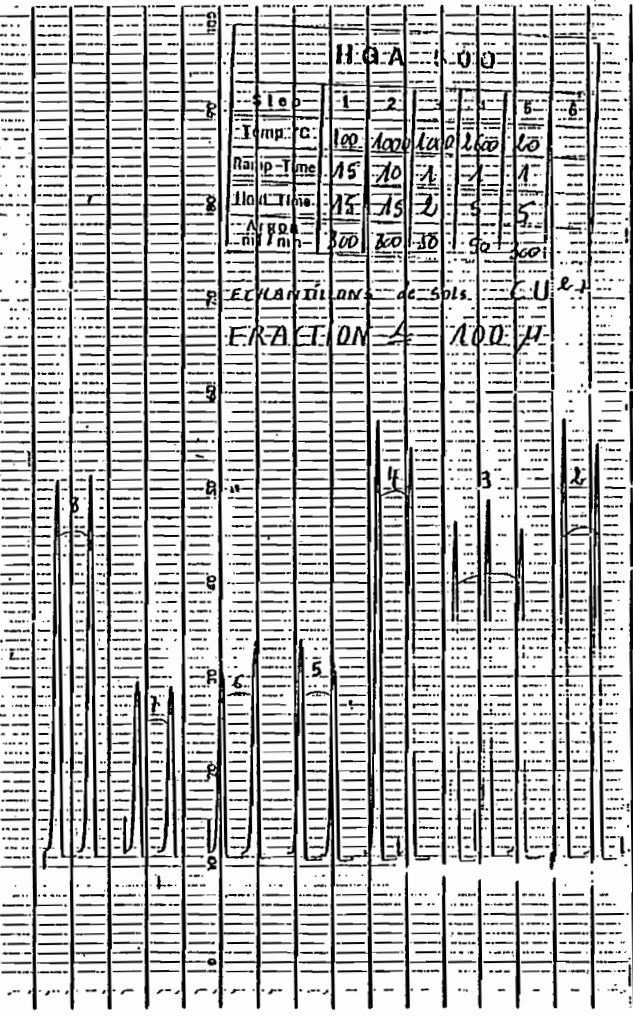
- 100 µl de solution mère dans une fiole de 10 µml, jaugée avec de l'eau distillée.
- A partir de cette solution à 10 µg/ml







ECLANILLONS de sals. C.U. 2  
 TOTALITE du sol. baryte 2E TAMSIS  
 à 100  $\mu$



H.G.A. 100  

Flow	1	2	3	4	5	6
Temp. C.	100	100	100	100	100	100
Ramp Time	15	10	1	1	1	1
Hold Time	15	15	2	5	5	5
Flow ml/min	100	100	10	10	100	100

ECLANILLONS de sals. C.U. 2  
 FRACTION A 100  $\mu$



GAMME ETALON D'ICU  
 EN ABSORPTION  
 ATOMIQUE  
 SANS FLAMME

### DETERMINATION DU SELENIUM

---

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 196,1 nm
- Four : argon
- Solution non diluée
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage : à partir de la solution trioxyde de sélénium à 100  $\mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 1  $\mu\text{g/ml}$ .

#### Préparation de la gamme étalon

#### Solution mère de trioxyde de sélénium ( $\text{Se}_2\text{O}_3$ ) à 1000 $\mu\text{g/ml}$

- Peser un gramme de trioxyde de sélénium dans un bécher.
- Dissoudre dans 5 ml d'acide nitrique concentré ;
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml .
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

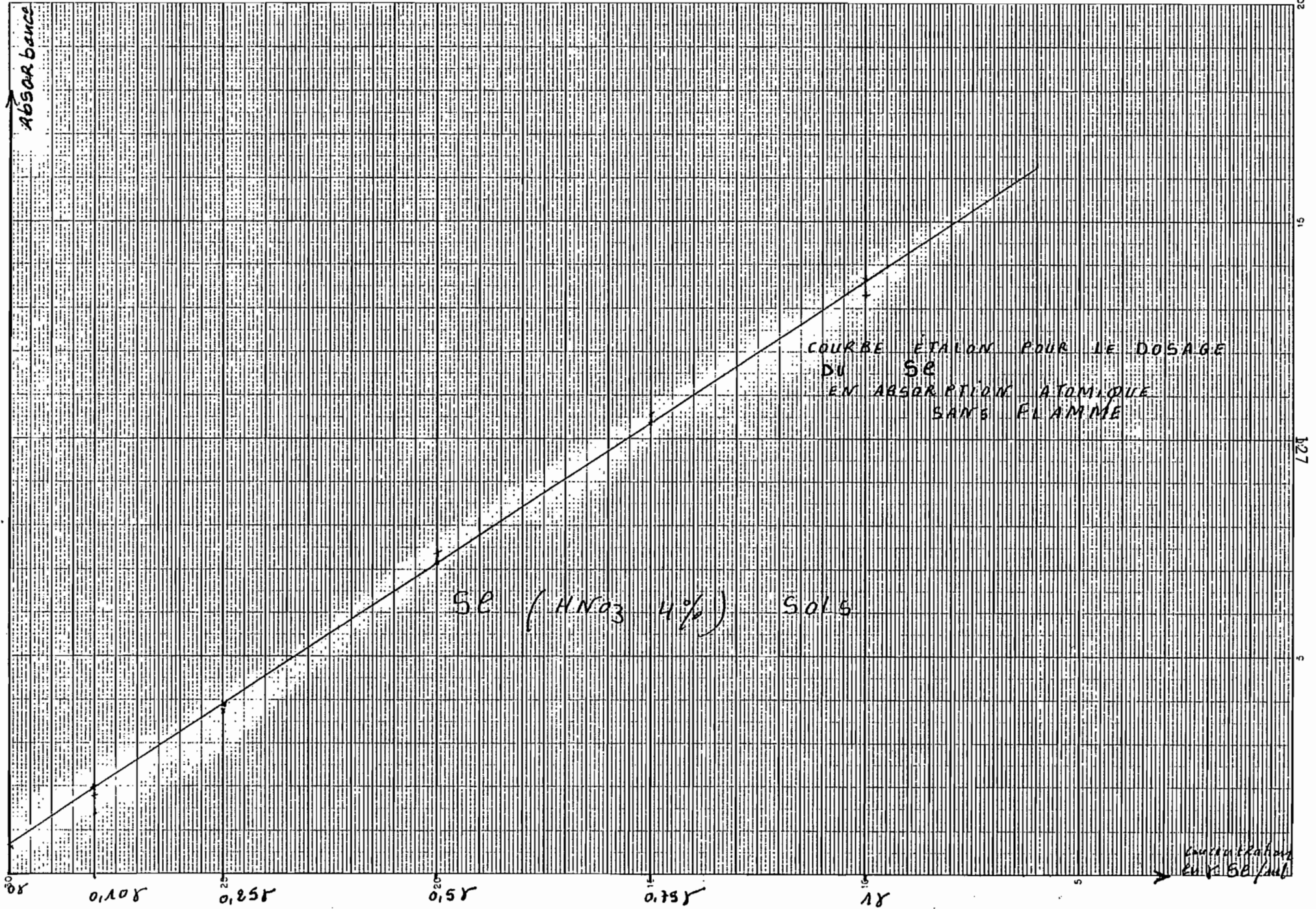
#### Solution fille à 10 $\mu\text{g/ml}$

100  $\mu\text{l}$  de solution mère dans une fiole de 10 ml, jaugée avec de l'eau distillée.

A partir de cette solution fille à 10  $\mu\text{g/ml}$ , on prépare

la gamme suivante :

Concentration de Sé en $\mu\text{g/ml}$	0	0,1	0,25	0,50	0,75	1
$\mu\text{l}$ de Sé à 10 $\mu\text{g/ml}$	0	100	250	500	750	1
$\text{HNO}_3$ 4%	←—————→					
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 10 ml	←—————→					



SE (HNO<sub>3</sub> 4%) SOLS

COURBE ETALON POUR LE DOSAGE  
DU SE  
EN ABSORPTION ATOMIQUE  
SANS FLAMME

Concentration  
en mg SE/ml

0.8

0.108

0.258

0.58

0.758

1.8

1.27

5

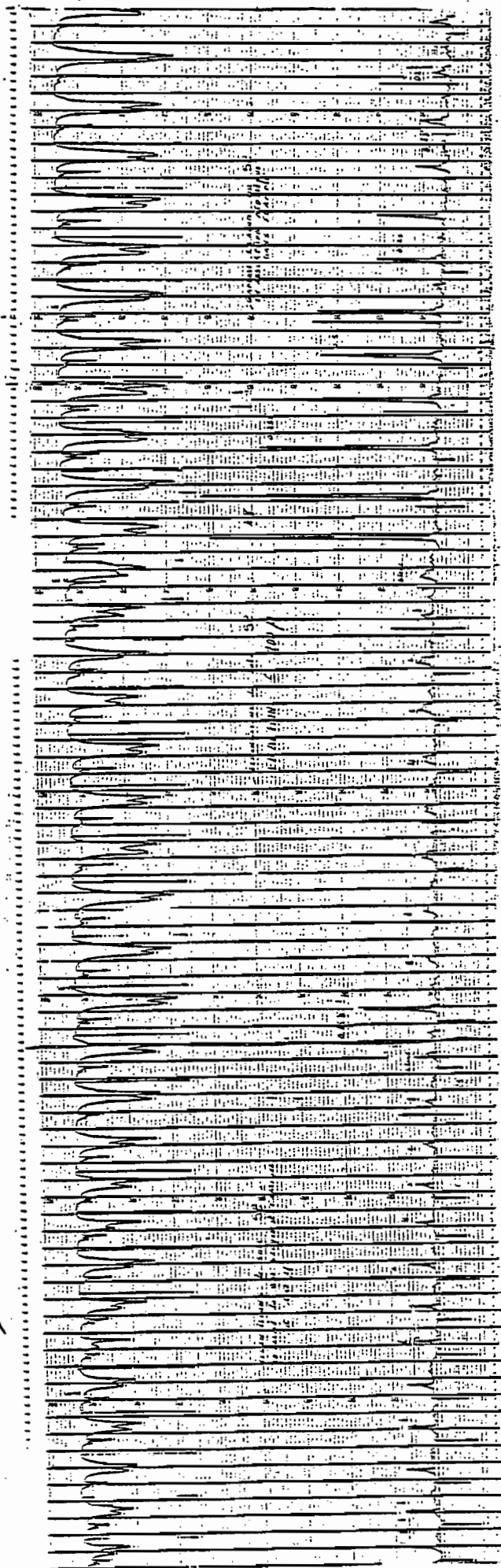
5

0.2

Gamme étalon du Si  
en absorption atomique  
sans flamme.

échantillons de sols  
fraction  $\leq$  à 100  $\mu$

échantillons de sols  
fraction totale à 100  $\mu$





## DETERMINATION DE L'ARSENIC (sols)

---

### Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 193,7 nm.
- Four : argon
- Solution diluée 5 à 10 fois
- La lecture est faite sur la courbe d'atallonnage.
- Etalonnage : à partir de la solution trioxyde d'arsenic à 1000  $\mu\text{g/ml}$  , on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 1  $\mu\text{g/ml}$ .

### Préparation de la gamme étalon.

#### Solution mère de trioxyde d'arsenic à 1000 $\mu\text{g/ml}$

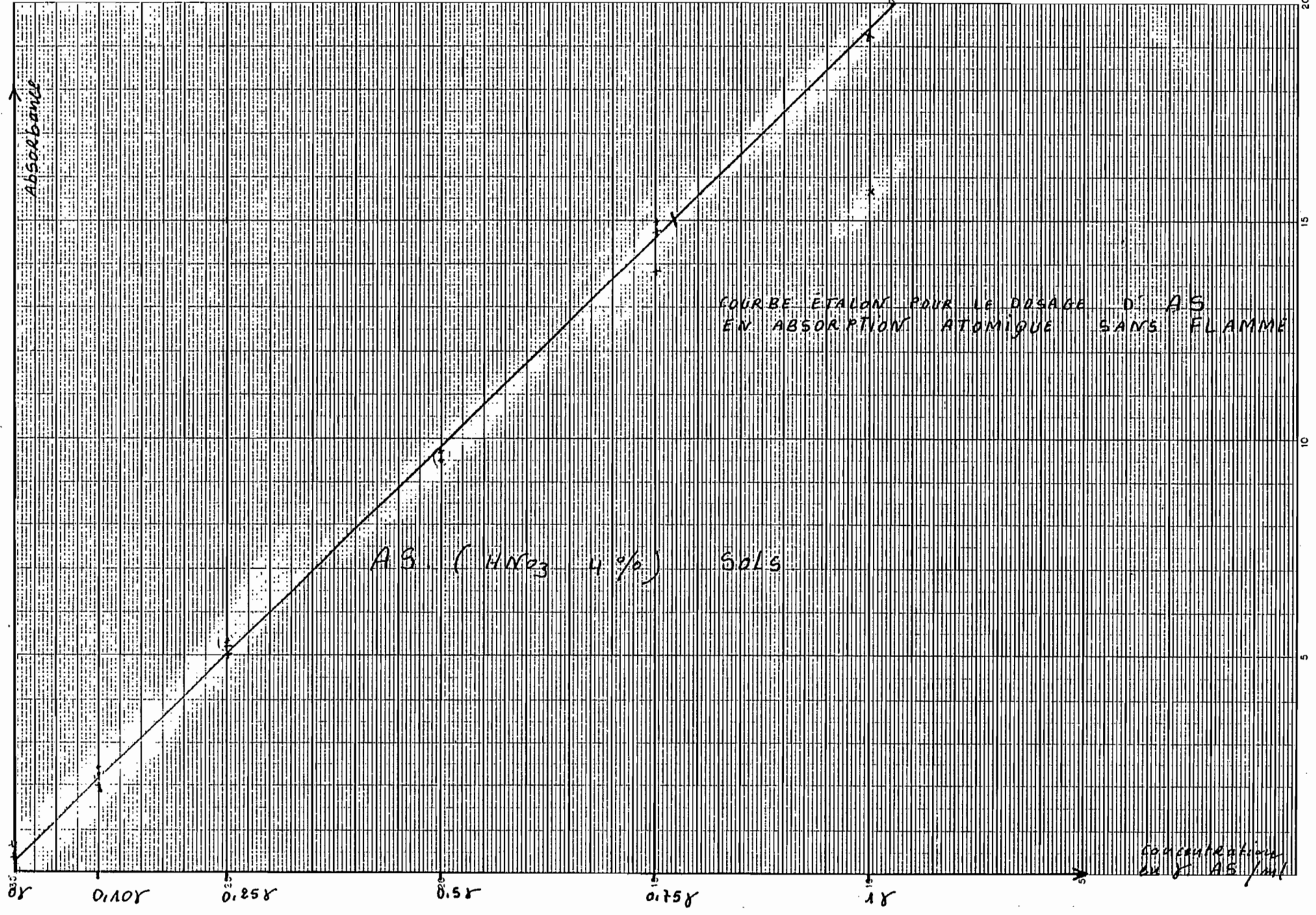
- Trioxyde d'arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) séché à l'étude à 105° C.
- Peser 0,132 g de trioxyde d'arsenic dans un bécher.
- Dissoudre dans 1 ml de NaOH 2,5 (100  $\mu\text{g/l}$ )
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml ;
- Compléter à 1000 ml avec de l'acide chlorhydrique N.

#### Solution fille à 10 $\mu\text{g/ml}$ .

- 100  $\mu\text{l}$  de solution mère dans une fiole de 10 ml, jaugée avec de l'eau distillée.

A partir de cette solution fille à  $10 \mu\text{g/ml}$  on prépare la gamme suivante :

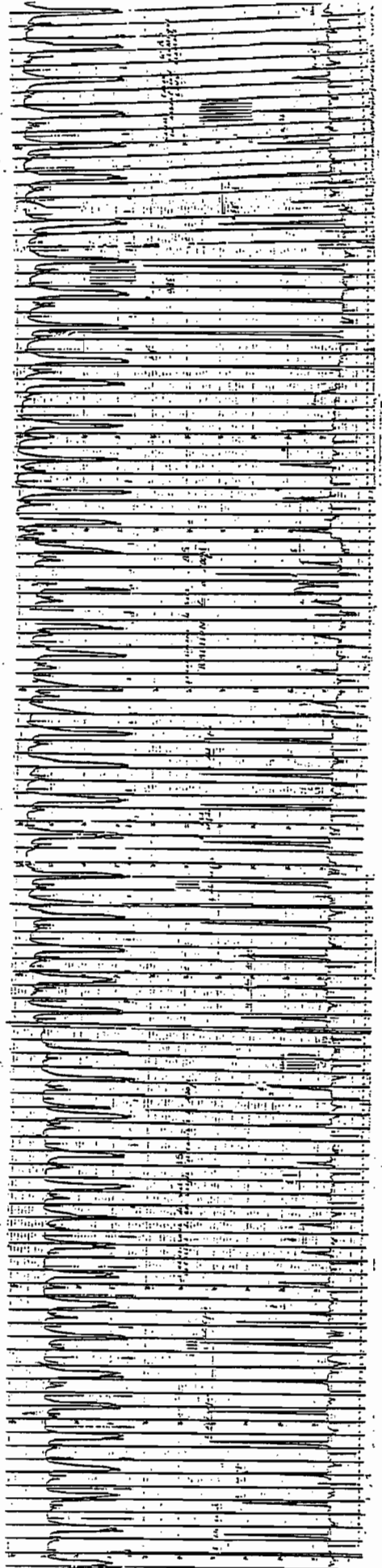
Concentration D'As en $\mu\text{g/ml}$	0	0,1	0,25	0,50	0,75	1
$\mu\text{l}$ d'As à $10 \mu\text{g/ml}$	0	100	250	500	750	1
$\text{HNO}_3$ 4%			1 ml			
Ni 10.000			1 ml			
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 10 ml						

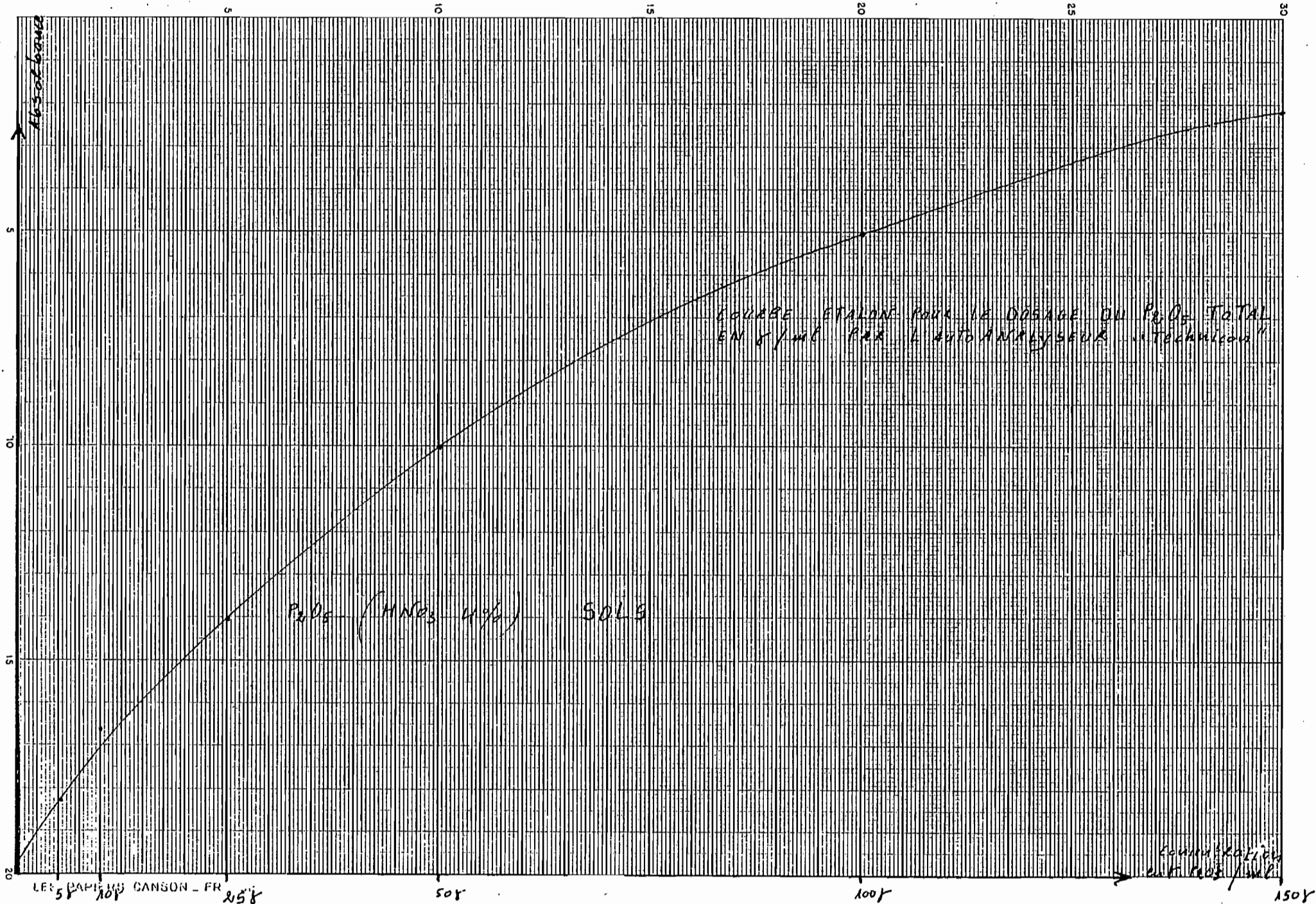


Gamme étalon  
D'As  
en absorption atomique  
sans flamme

échantillons de sols  
fraction  $\leq$  à 100  $\mu$

échantillons de sols  
fraction totale  
vb à 100  $\mu$



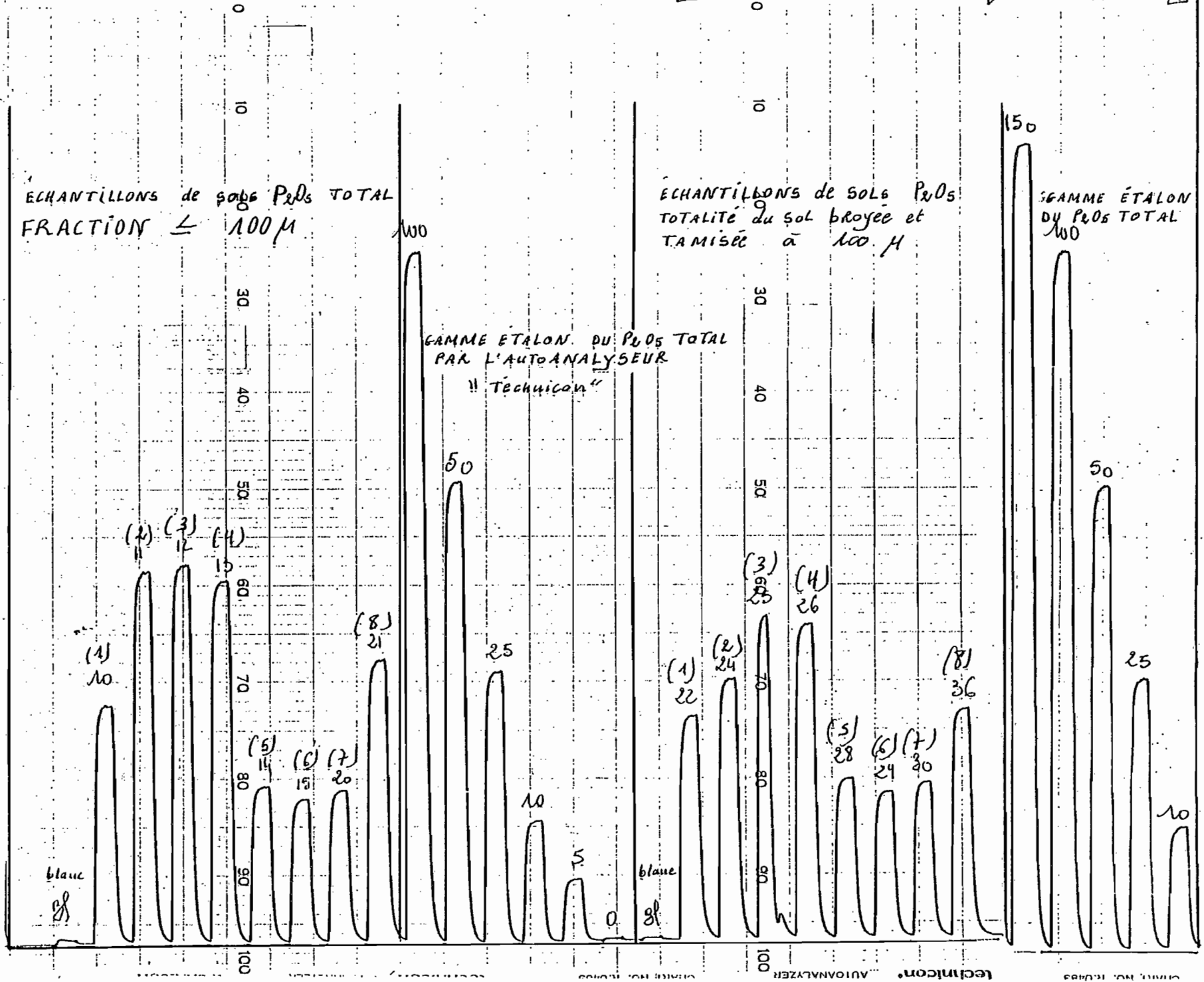


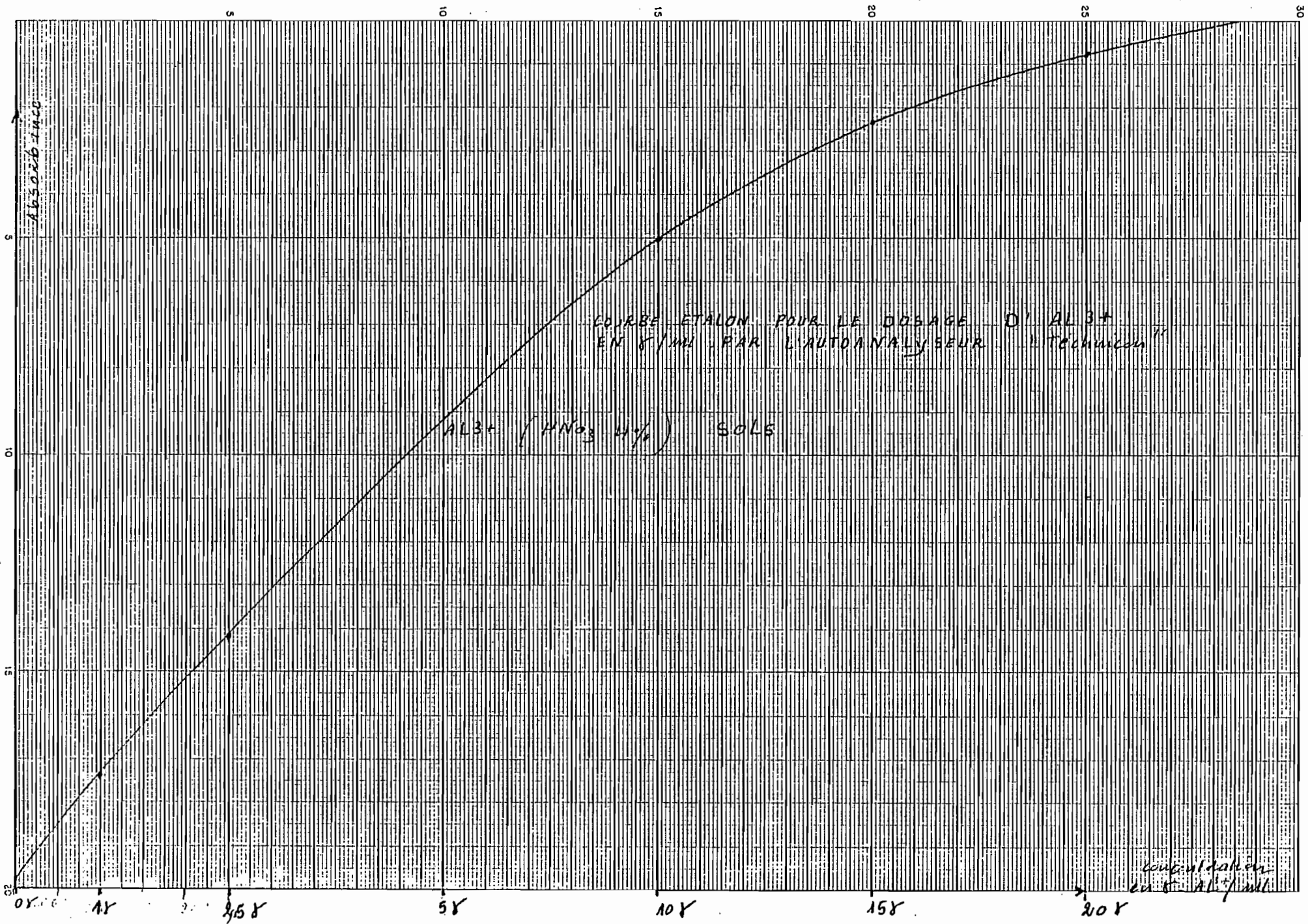
ECHANTILLONS de sols  $P_2O_5$  TOTAL  
FRACTION  $\leq 100 \mu$

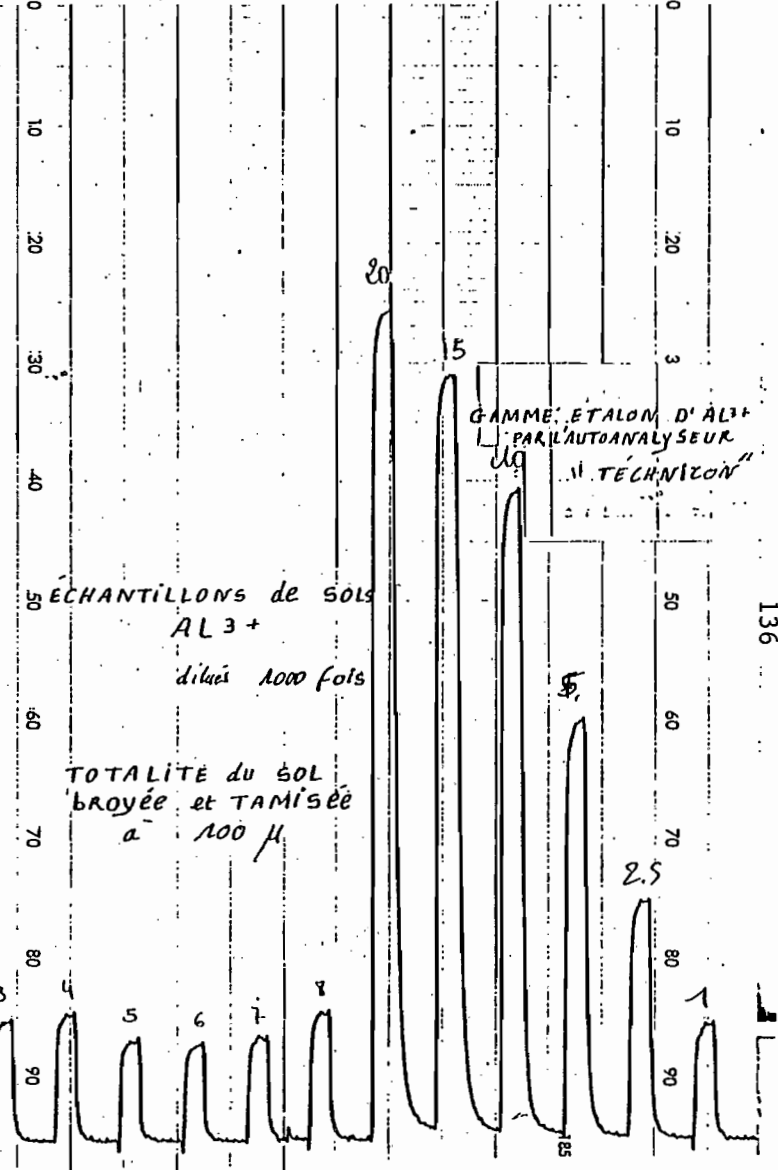
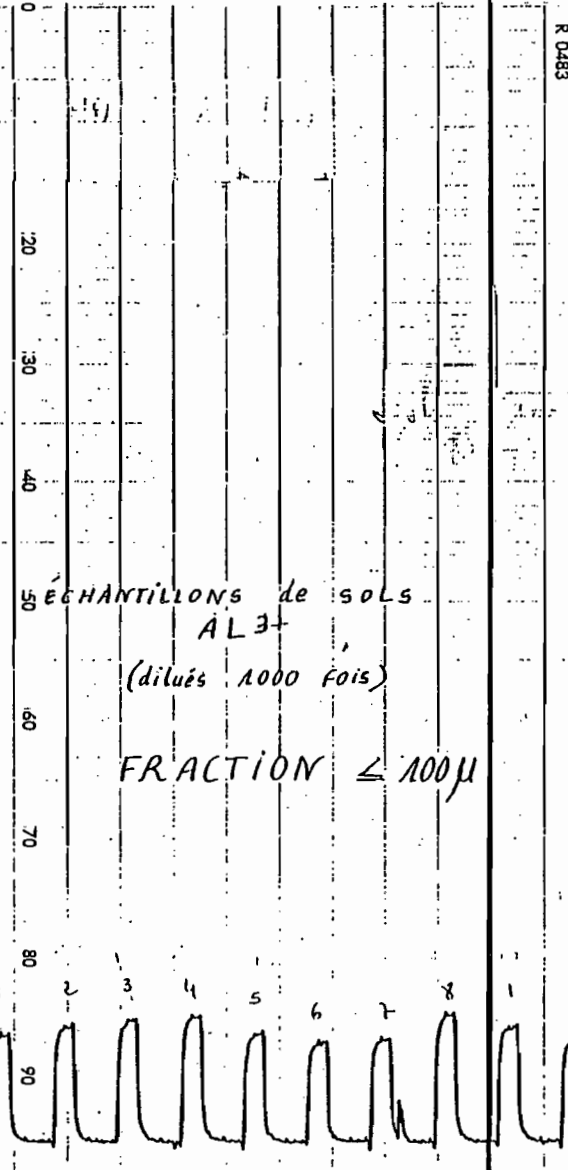
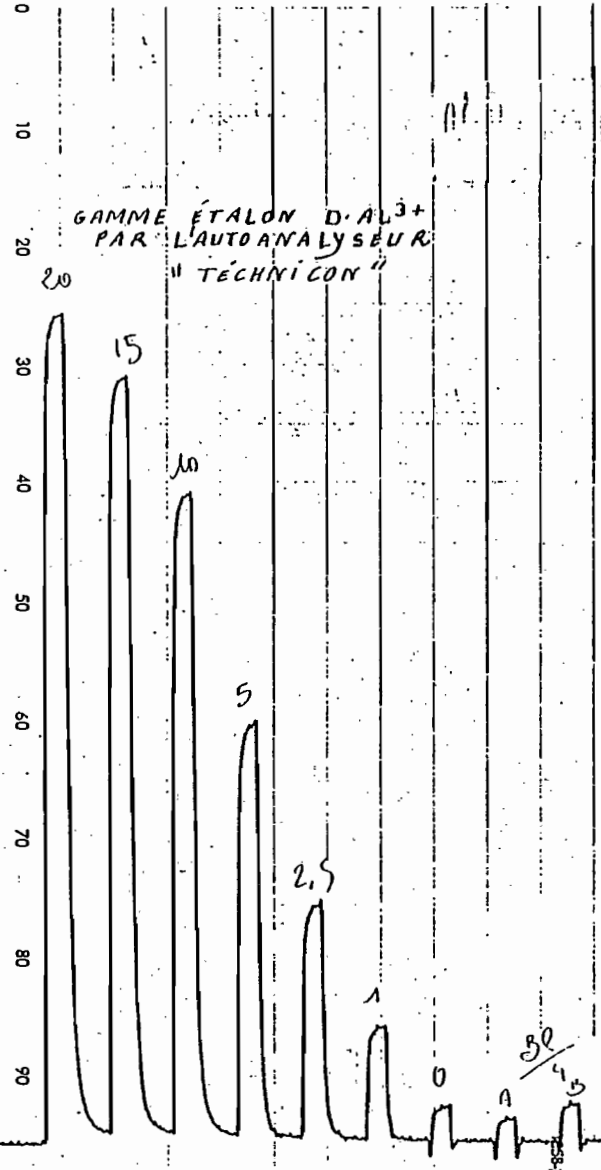
ECHANTILLONS de sols  $P_2O_5$   
TOTALITÉ du sol broyée et  
TAMISÉE à  $100 \mu$

GAMME ÉTALON  
DU  $P_2O_5$  TOTAL

GAMME ÉTALON DU  $P_2O_5$  TOTAL  
PAR L'AUTOANALYSEUR  
"Technicon"









DETERMINATION DU SODIUM EN EMISSION (sols)Mode opératoire.

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 295 Å
- Flamme : air acétylène oxydante
- Solution est diluée 25 fois.
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage
- Etalonnage : à partir de la solution du sodium à 1000 µg/ml, on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 50 µg/ml.

Préparation de la gamme étalonSolution mère du sodium à 1000 µg/ml

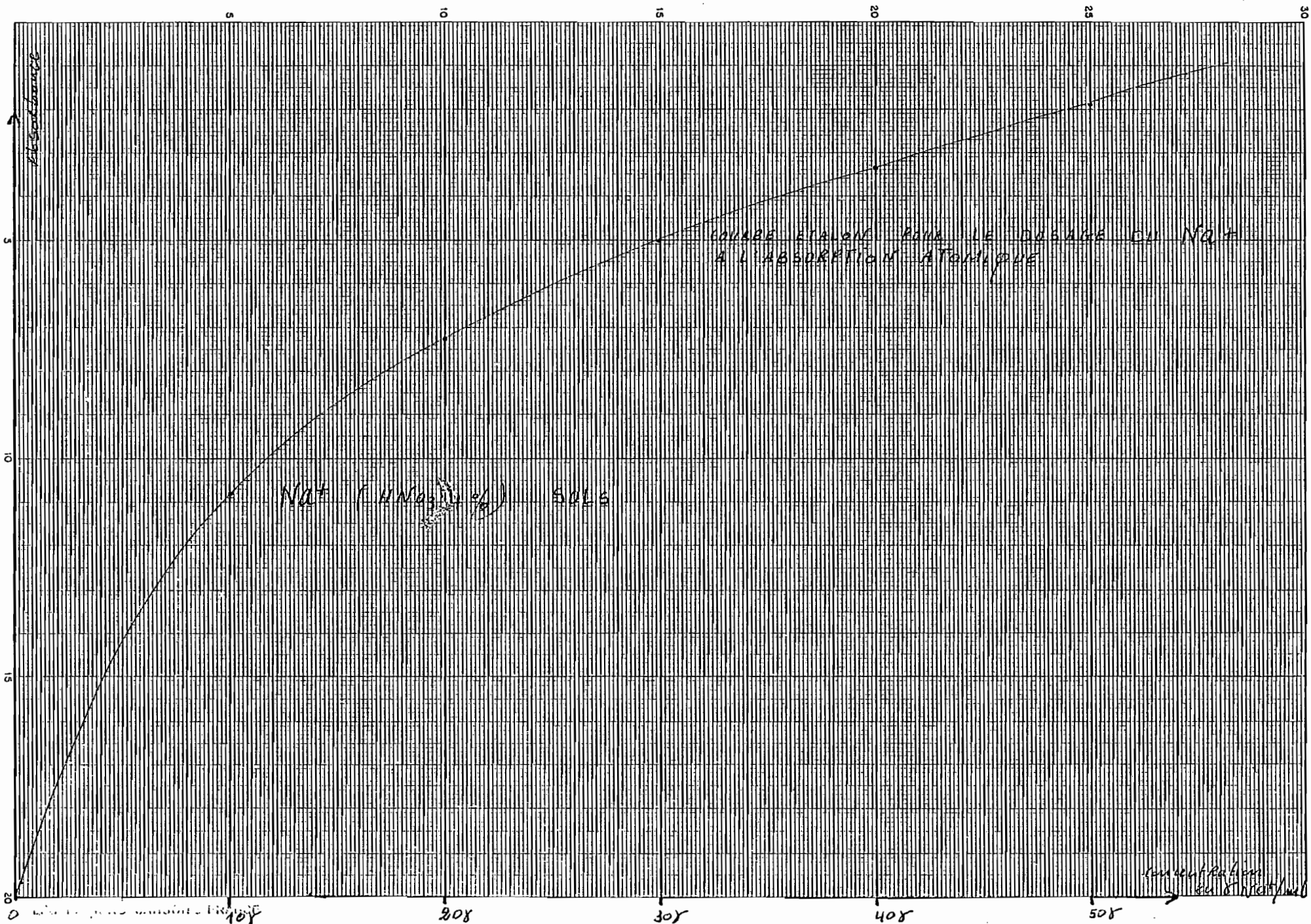
- Peser 2,5413 g du  $\text{ClNa}$  dans un bécher de 100 ml.
- Ajouter de l'eau distillée
- Transvaser dans une fiole de 100 ml
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

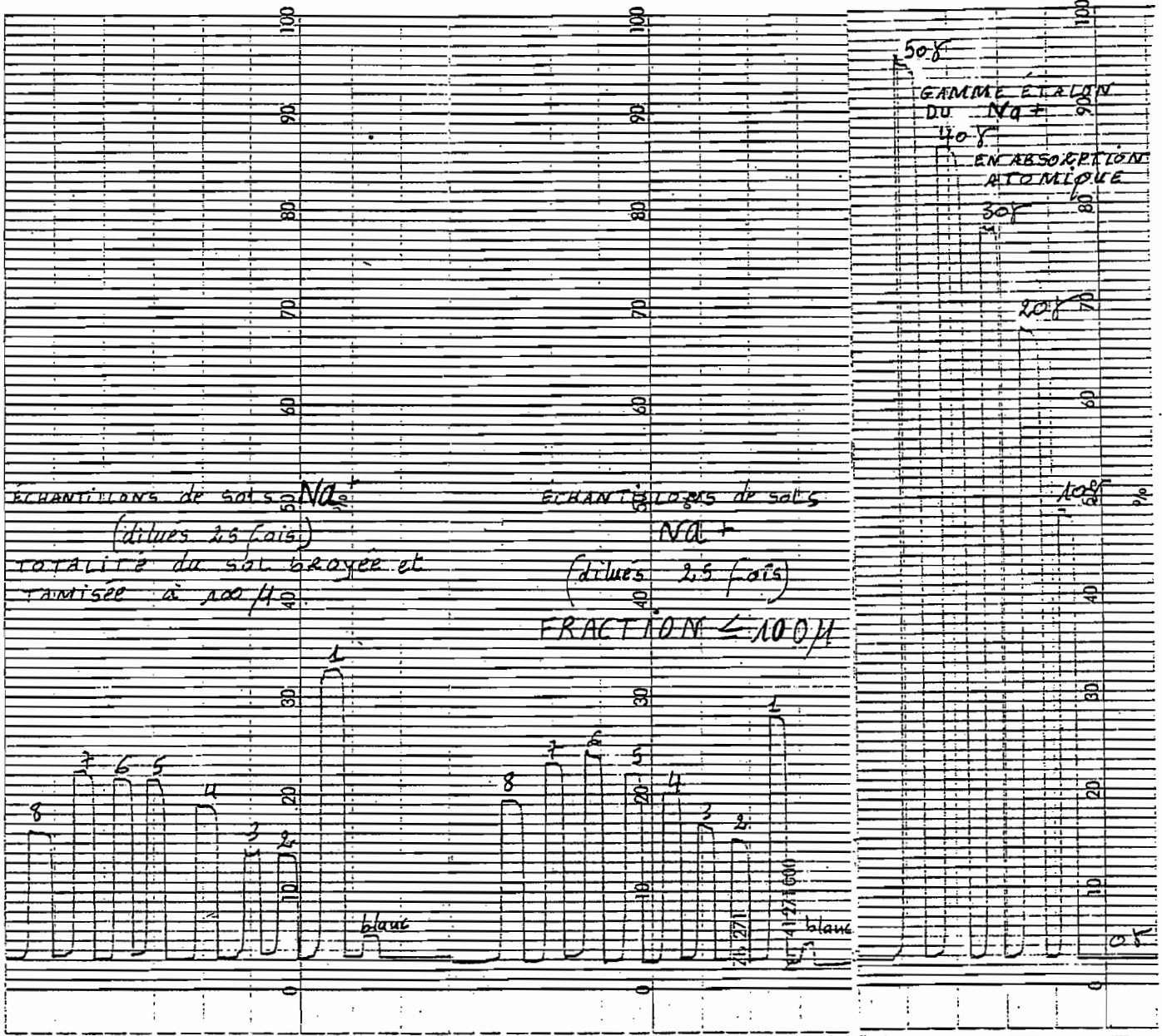
Solution fille à 100 µg/ml

- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.

A partir de cette solution fille à 100  $\mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Na}^+$ en $\mu\text{g/ml}$	0	10	20	30	40	50
ml du $\text{Na}^+$ à 100 $\mu\text{g/ml}$	0	5	10	15	20	25
ml $\text{HNO}_3$ concentré	← 4 ml →					
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 50 ml	← →					





## DETERMINATION DU POTASSIUM EN EMISSION (sols)

Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- longueur d'onde : 383 Å
- Flamme : air acétylène oxydante
- Solution diluée 25 fois.
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage : a partir de la solution du potassium à 1000 µg/ml, on prépare la gamme étalon netre 0 et 50 µg/ml.

Préparation de la gamme étalonSolution mère du potassium à 1000 µg/ml.

- Peser 1,9071 du c1K dans un bécher.
- Ajouter de l'eau distillée.
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée

Solution fille à 100 µg/ml

- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.

A partir de cette solution fille à 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{K}^+$ en $\mu\text{g}/\text{ml}$	0	10	20	30	40	50
ml du $\text{K}^+$ à 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0	5	10	15	20	25
ml $\text{HNO}_3$ concentré	←		4 ml	→		
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P. à 50 ml	←					

200

300

400

500

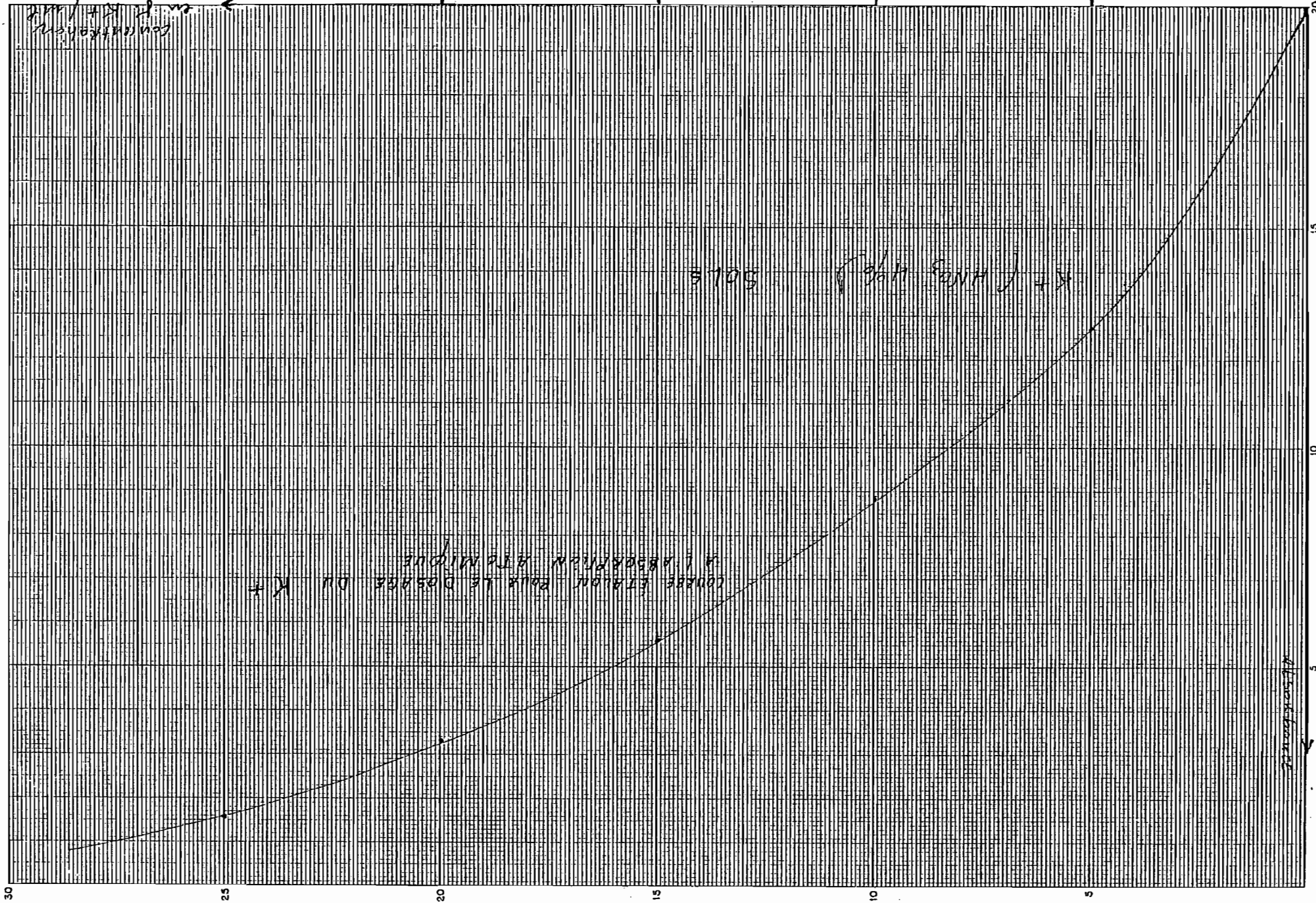
CONSTRUCTION  
en F. B. H. / m<sup>2</sup>

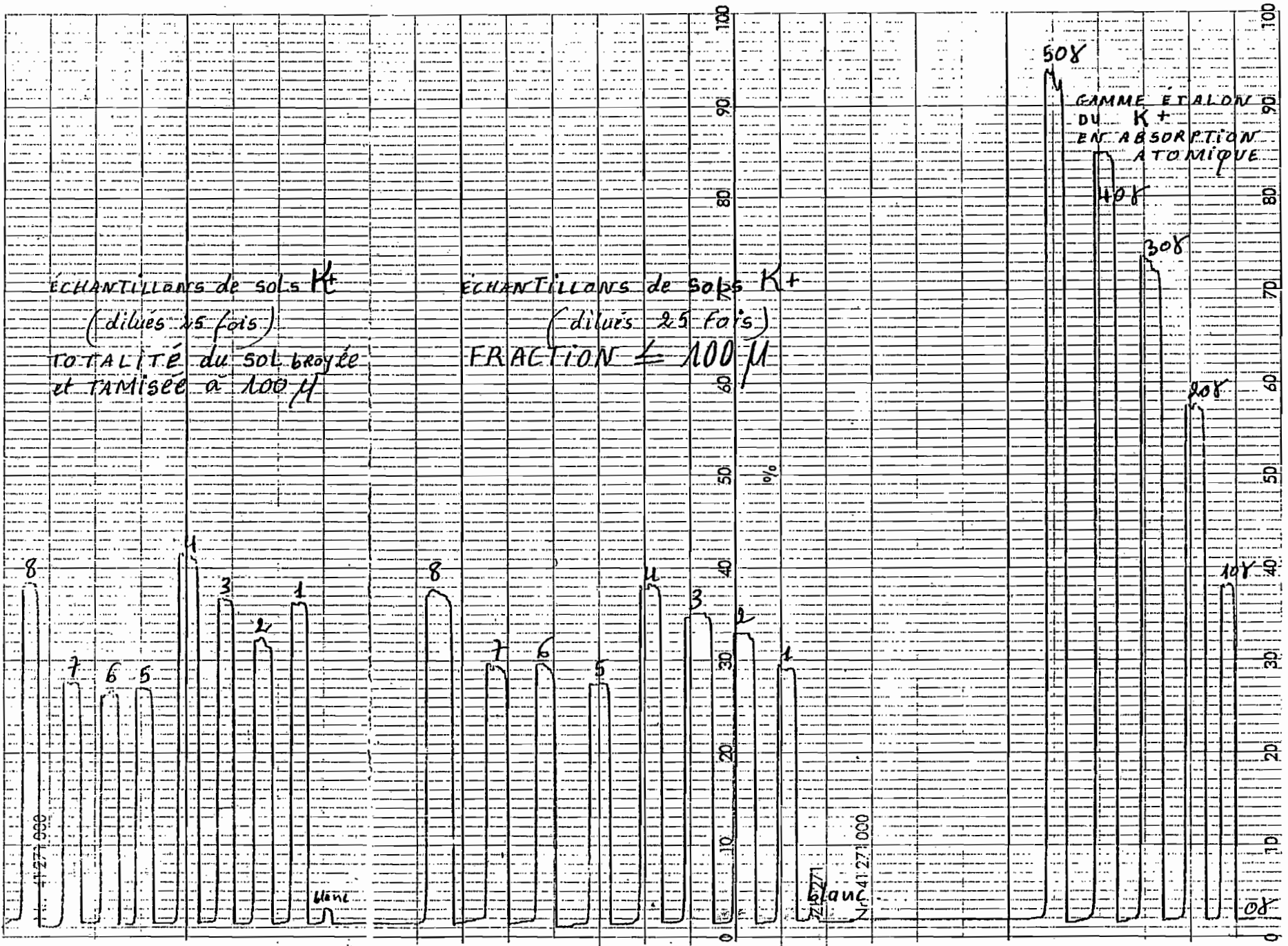
20  
15  
10  
5  
0

Altitude (m)

K = 1.1000 x 10<sup>-6</sup>

COUPE ETALON POUR LE DOSAGE DU K+  
A L'ABSORPTION ATOMIQUE







## DETERMINATION DU MANGANESE (sols)

Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 279  $\text{\AA}$
- Flamme : air acétylène oxydante
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage : à partir de la solution du manganèse à 1000  $\mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 20  $\mu\text{g/ml}$ .

Préparation de la gamme étalonSolution mère du manganèse à 1000  $\mu\text{g/ml}$ 

- Peser 1 g du  $\text{Mn}^{2+}$  en poudre dans un bécher.
- Ajouter 4 ml d'acide chlorhydrique concentré ;
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml.

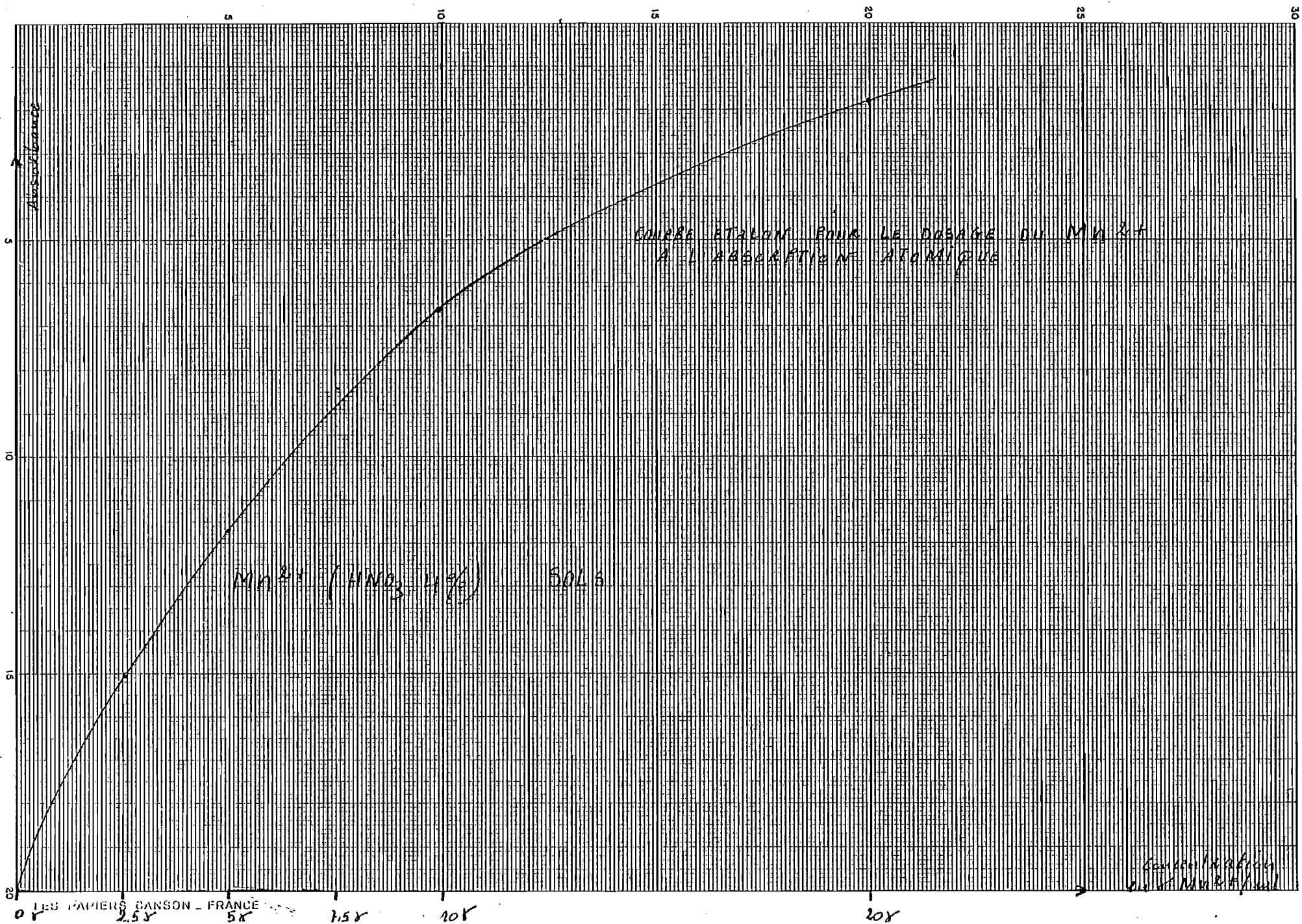
Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

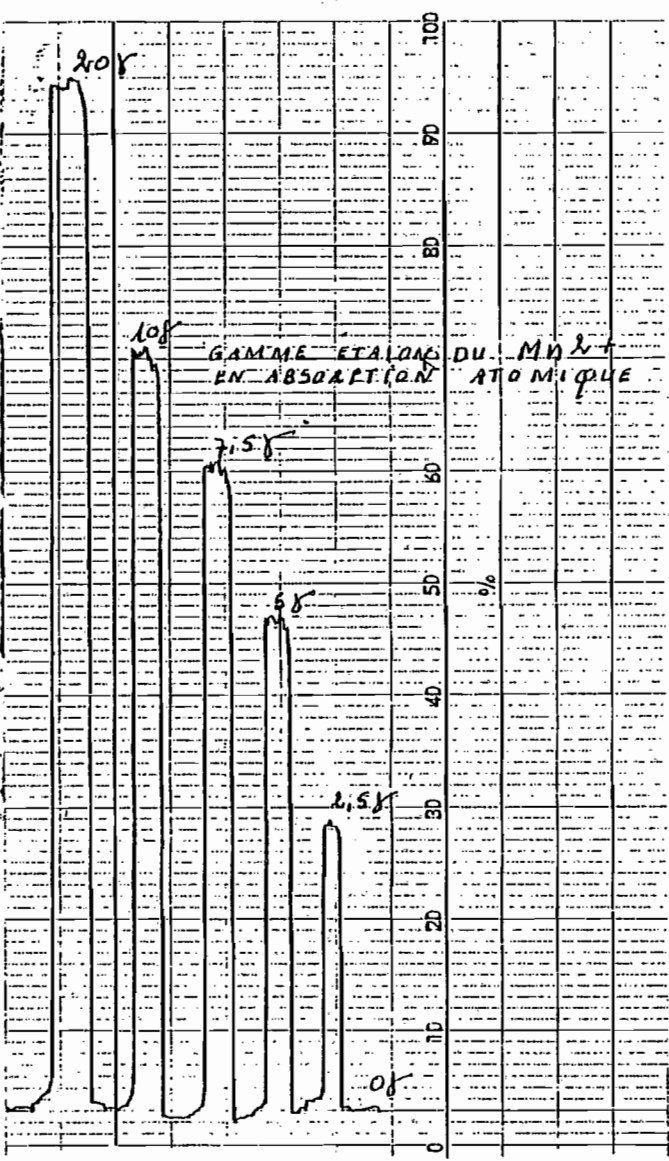
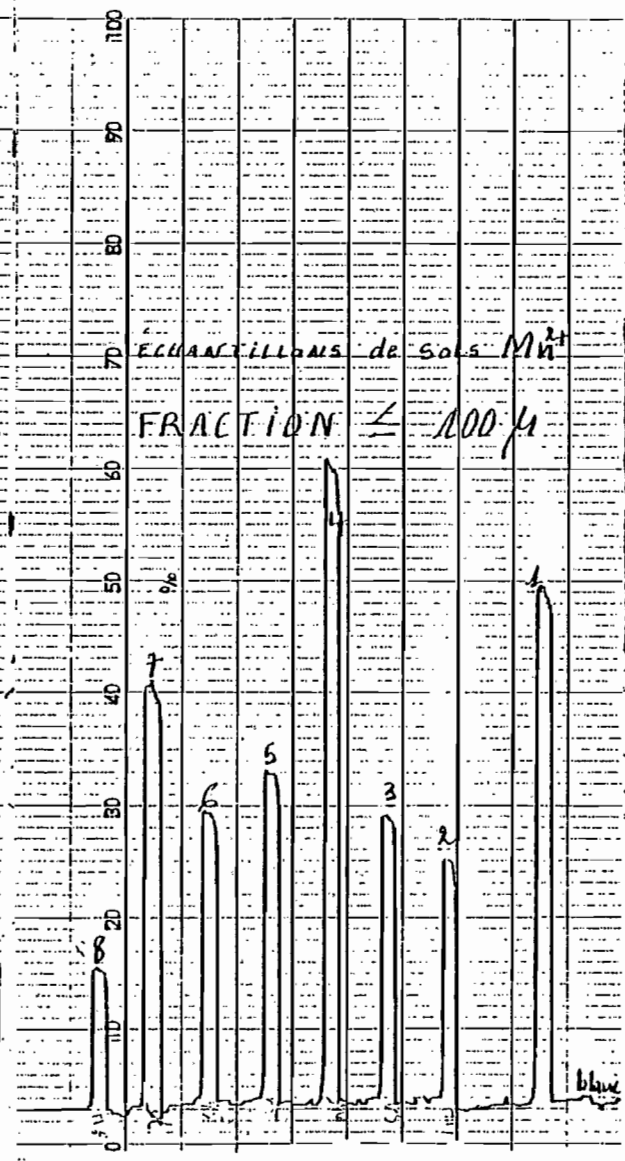
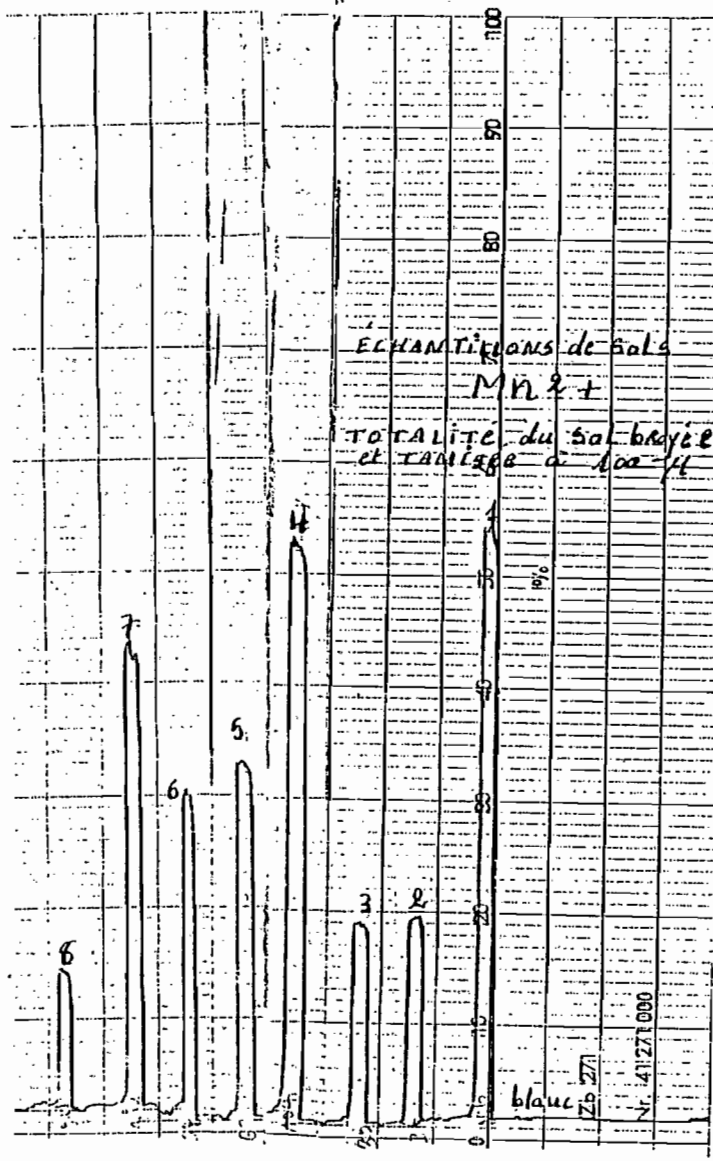
Solution fille à 1000  $\mu\text{g/ml}$ 

- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.

A partir de cette solution fille à 1000  $\mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Mn}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
ml du $\text{Mn}^{2+}$ à 100 $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
ml $\text{HNO}_3$ concentré	← 4 ml →					
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P.	← →					





## DETERMINATION DU ZINC (scls)

Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 214 Å
- Flamme air acétylène oxydante
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage
- Etalonnage : à partir de la solution du zinc à 1000 µg/ml, on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 2 µg/ml.

Préparation de la gamme étalonSolution mère du zinc à 1000 µg/ml

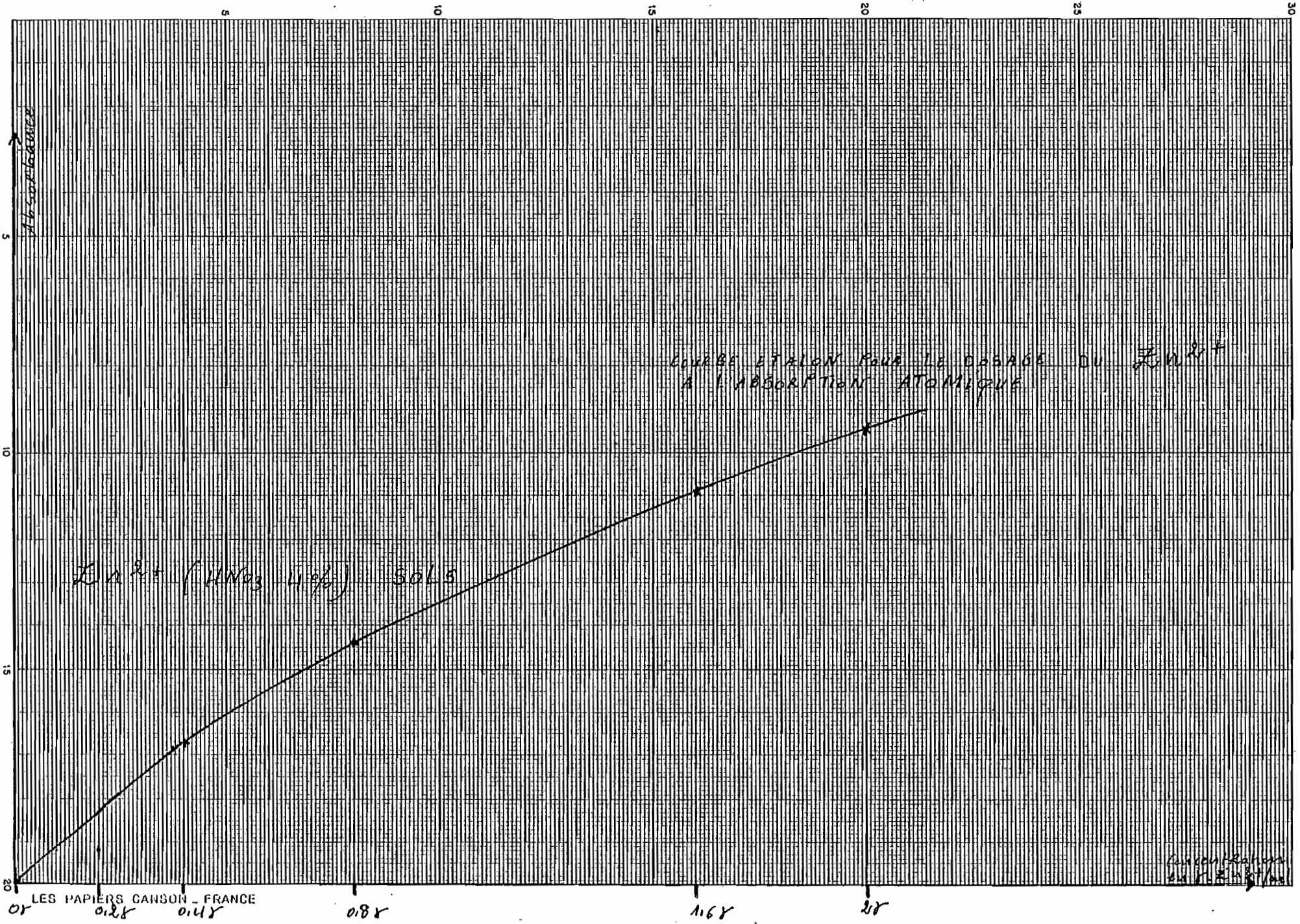
- Peser 1 g du Zn<sup>2+</sup> en métal - poudre dans un bécher.
- Ajouter 3,5 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml ;
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

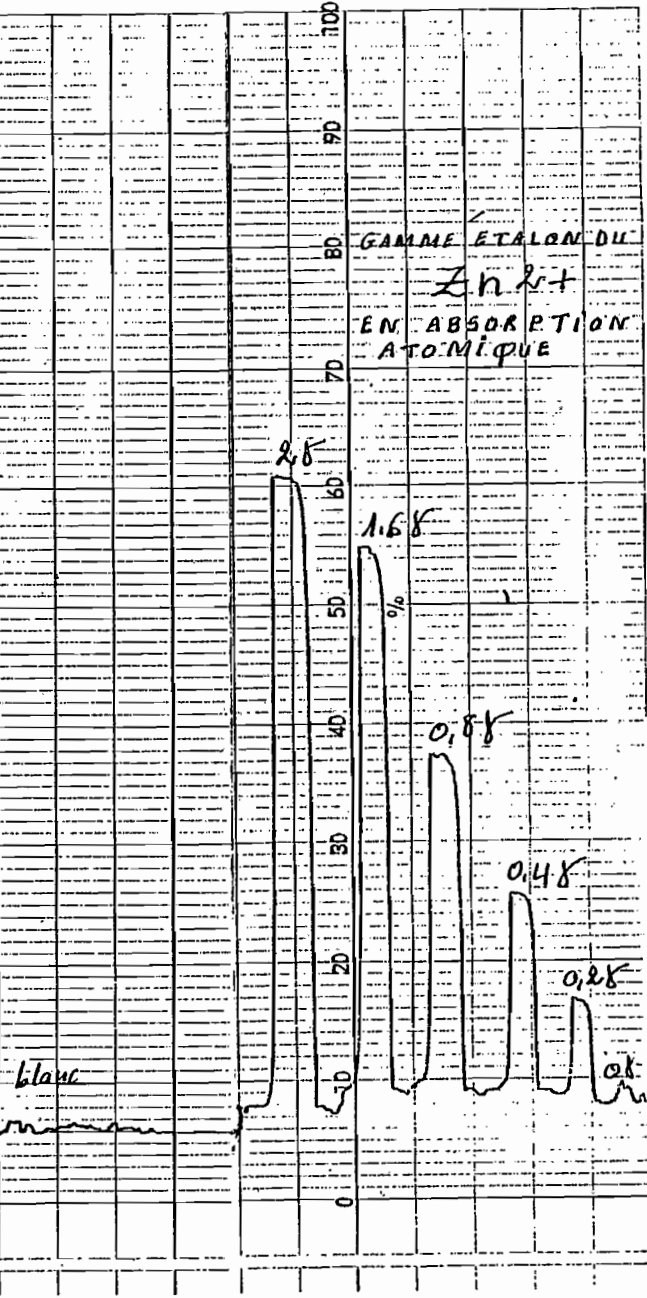
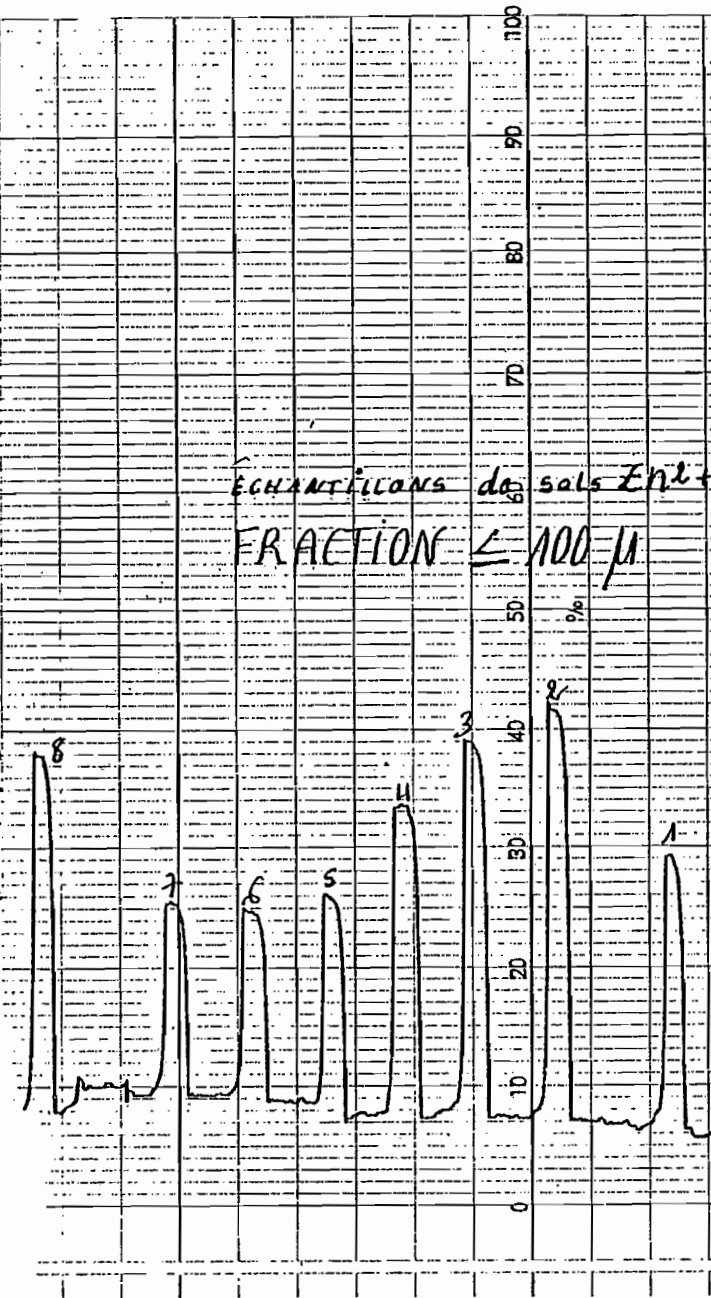
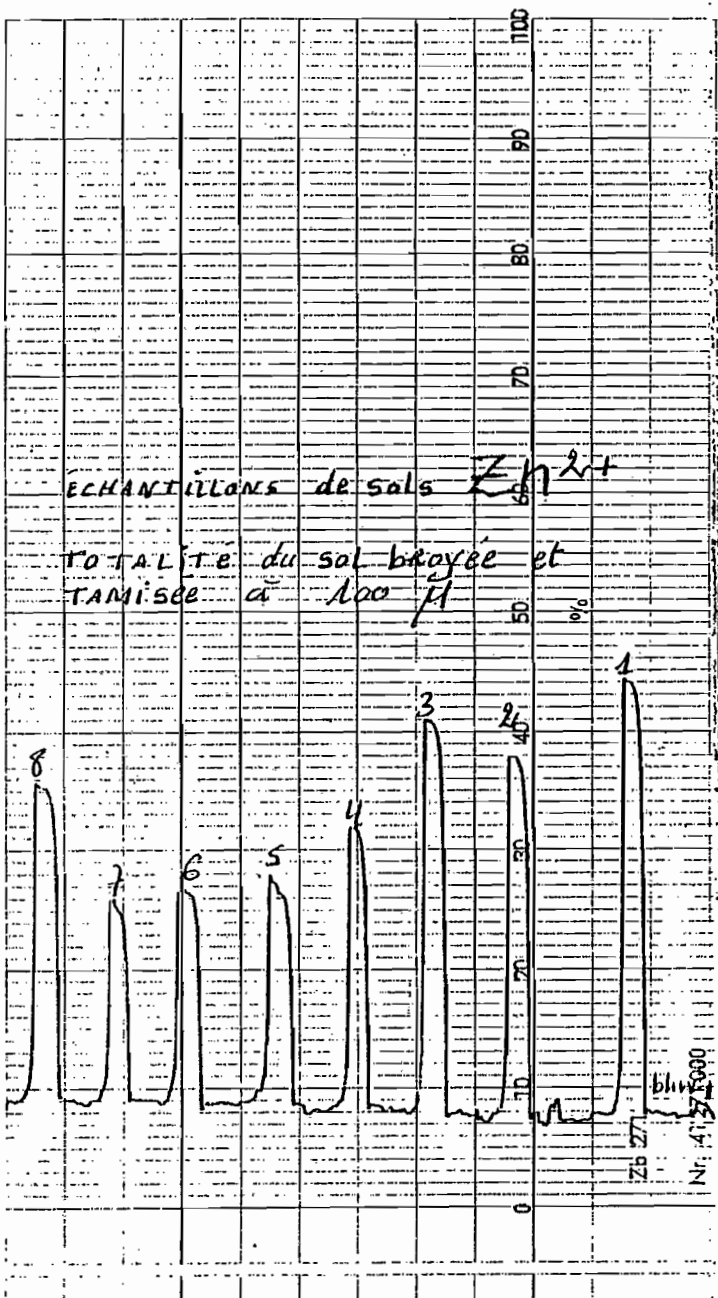
Solution fille à 100 µg/ml

- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.

A partir de cette solution fille à 100 ml, on prépare  
la gamme suivante :

Concentration $Zn^{2+}$ en $\mu g/ml$	0	0,2	0,4	0,8	1,6	2
ml du $Zn^{2+}$ à 100 $\mu g/ml$	0	0,2	0,4	0,8	1,6	2
ml $HNO_3$ concentré	←		4 ml	→		
$H_2O$ Q.S.P. à 100 ml	←					







## DETERMINATION DU FER (sols)

---

### Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 248 Å
- Flamme : air acétylène oxydante
- Solution diluée 25 fois.
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage : à partir de la solution du fer à 1000  $\mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 20  $\mu\text{g/ml}$ .

### Préparation de la gamme étalon

#### Solution mère du fer à 1000 $\mu\text{g/ml}$ .

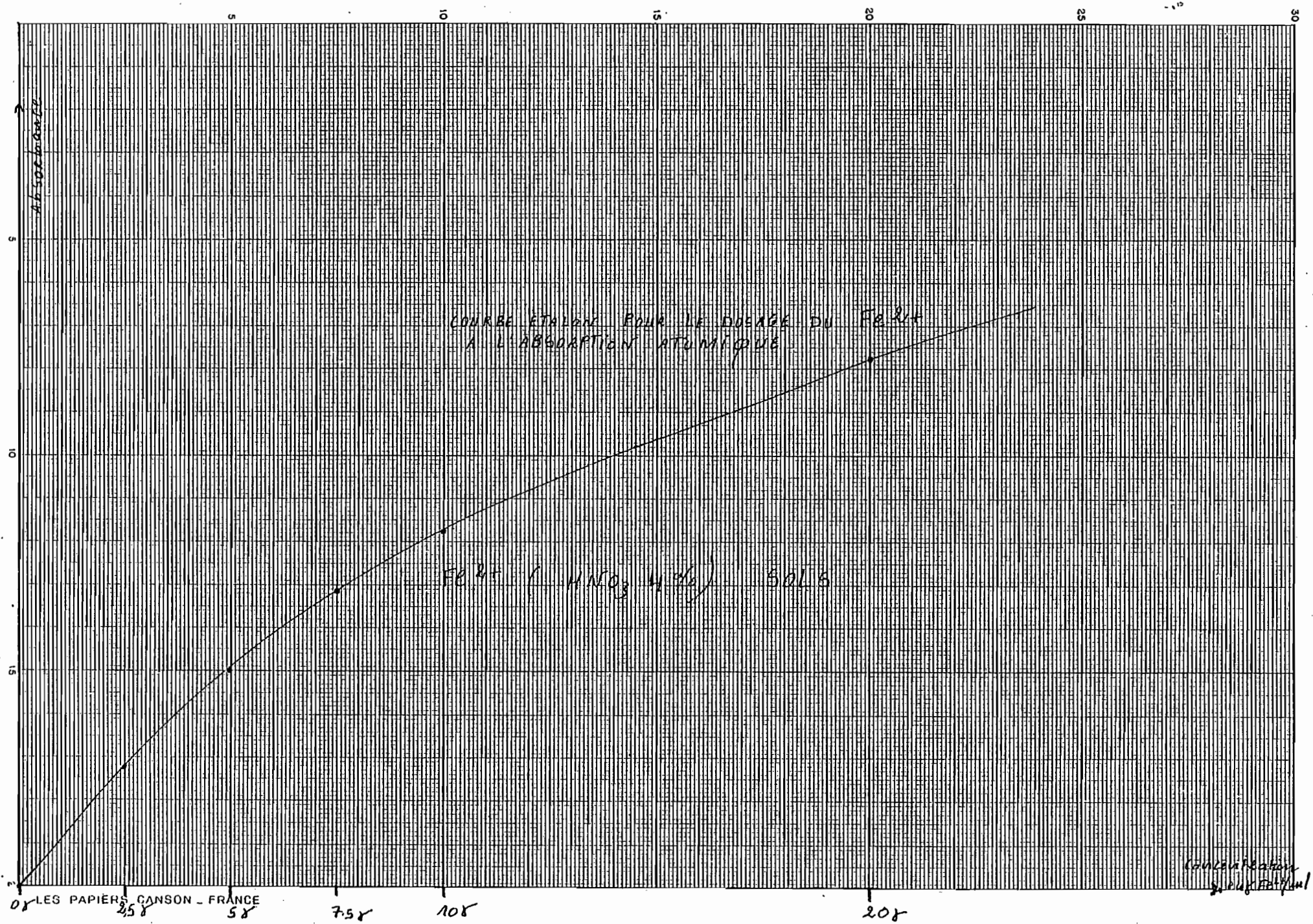
- Peser 1 g du  $\text{Fe}^{2+}$  en métal -poudre dans un bécher.
- Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le métal.
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml ;
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

#### Solution fille à 100 $\mu\text{g/ml}$

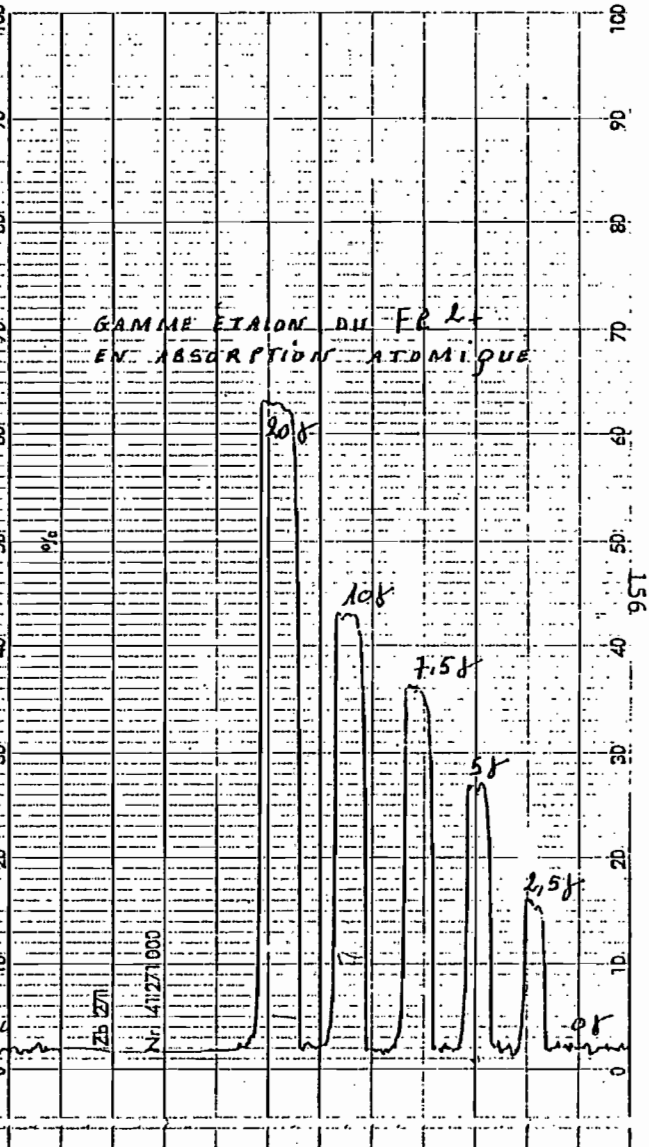
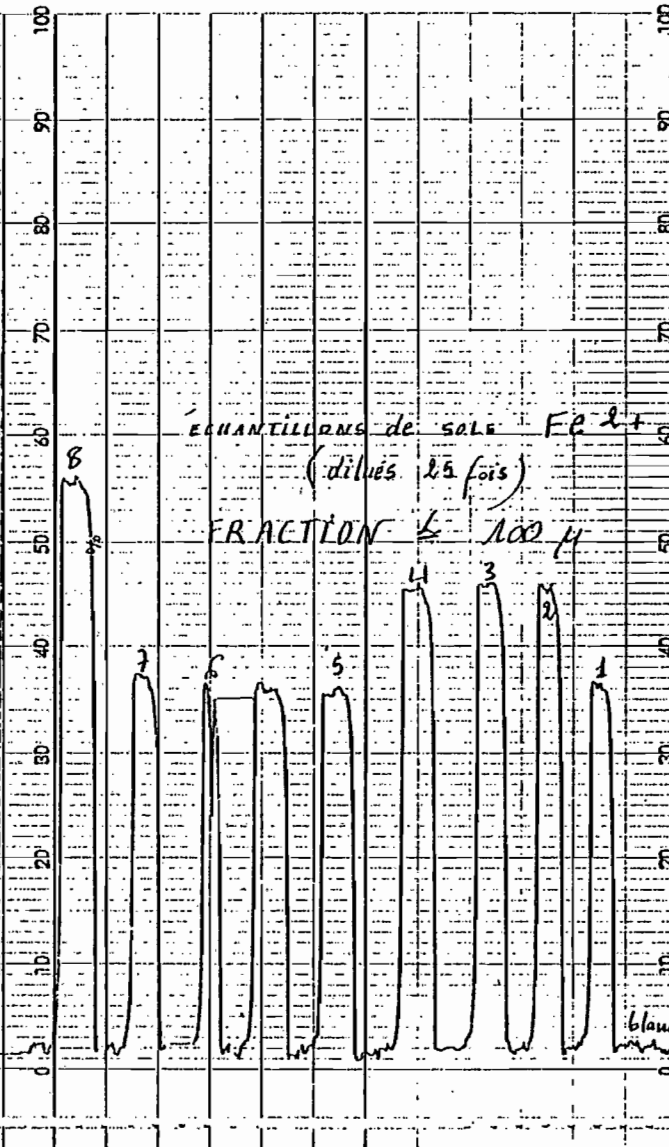
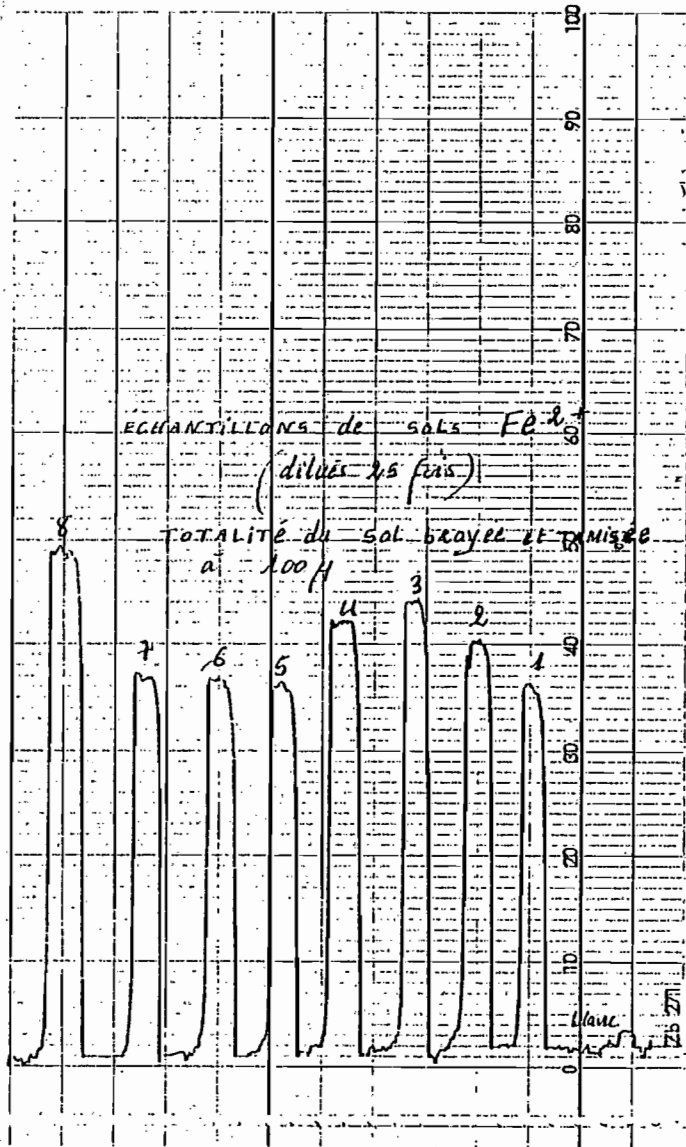
- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml, jauger avec de l'eau distillée.
- A partir de cette solution fille à 100  $\mu\text{g/ml}$ ,

on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Fe}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
Ml du $\text{Fe}^{2+}$ à 100 $\mu\text{g/ml}$	0	2,5	5	7,5	10	20
Ml $\text{HNO}_3$ concentré	← 4 ml →					
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P à 100 ml	← →					



LES PAPIERS CANSON - FRANCE



## DETERMINATION DU CALCIUM (sols)

Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

- Longueur d'onde : 211 Å
- Flamme : air acétylène réductrice
- Solution diluée 25 fois en présence de l'anthane à 1%.
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage : à partir de la solution du calcium à 1000  $\mu$ g/ml et de l'anthane à 1%, on prépare la gamme étalon comprise entre 0 et 10  $\mu$ g/ml.

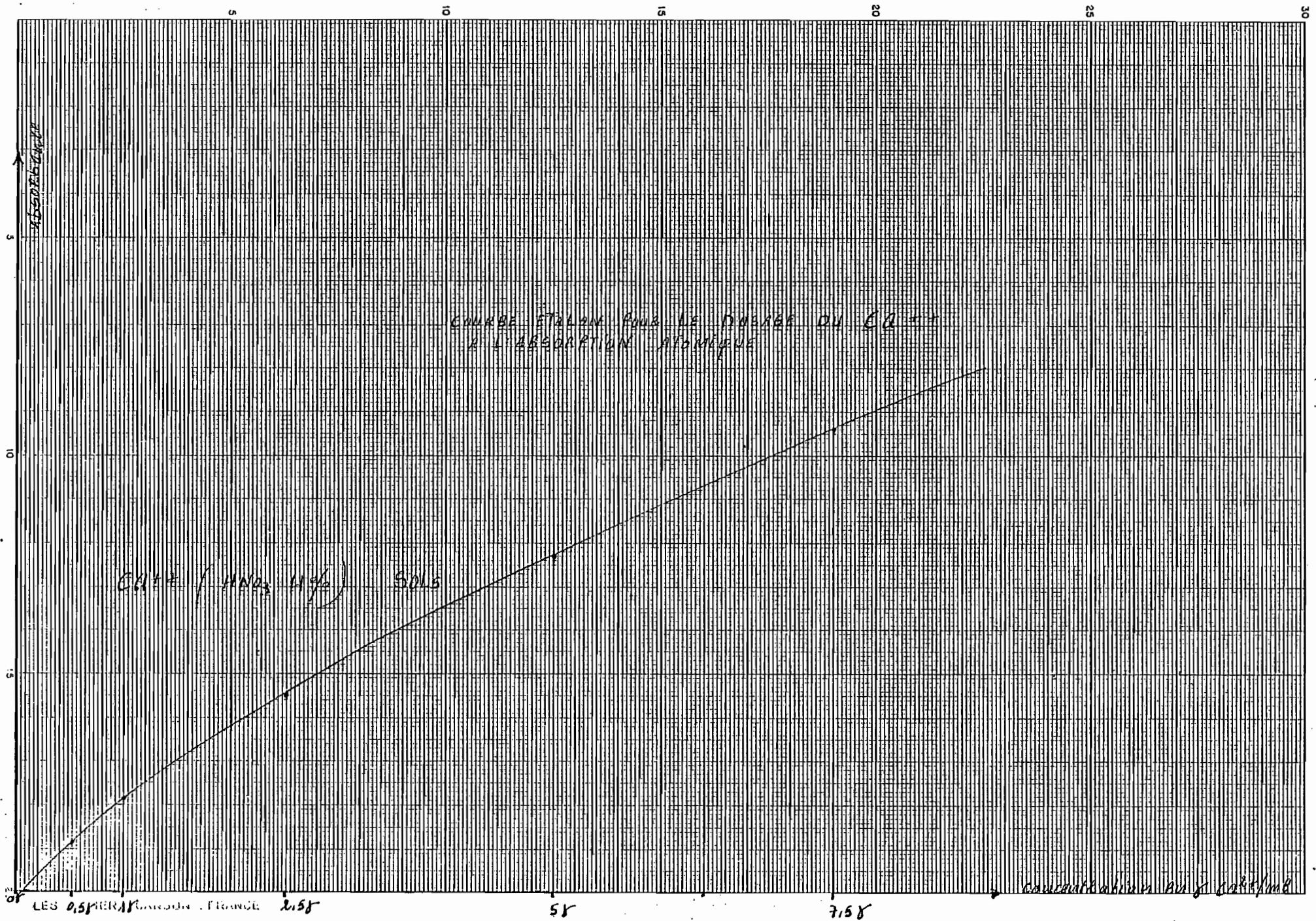
Préparation de la gamme étalonSolution du calcium à 1000  $\mu$ g/ml

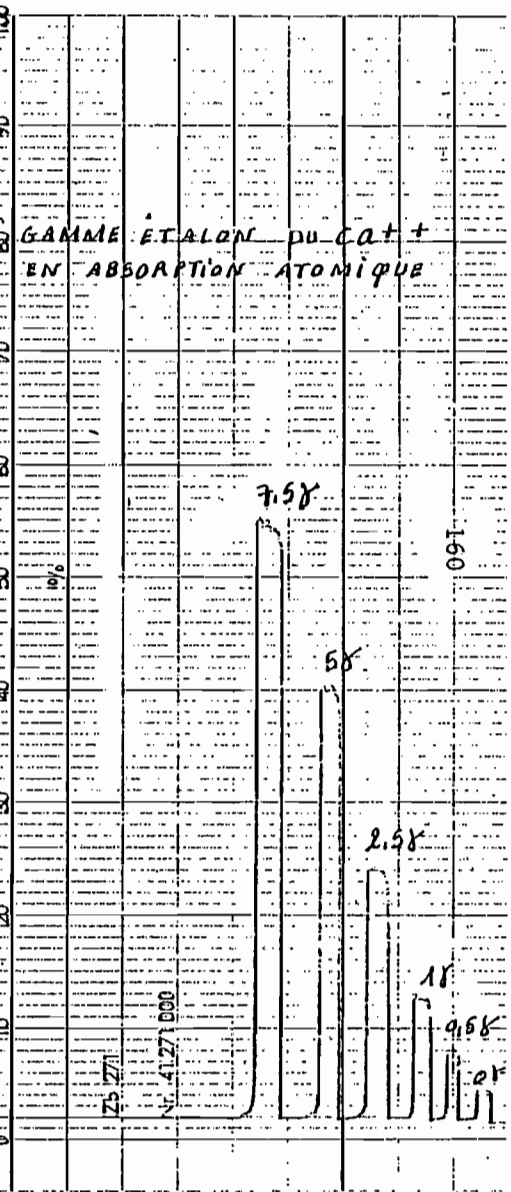
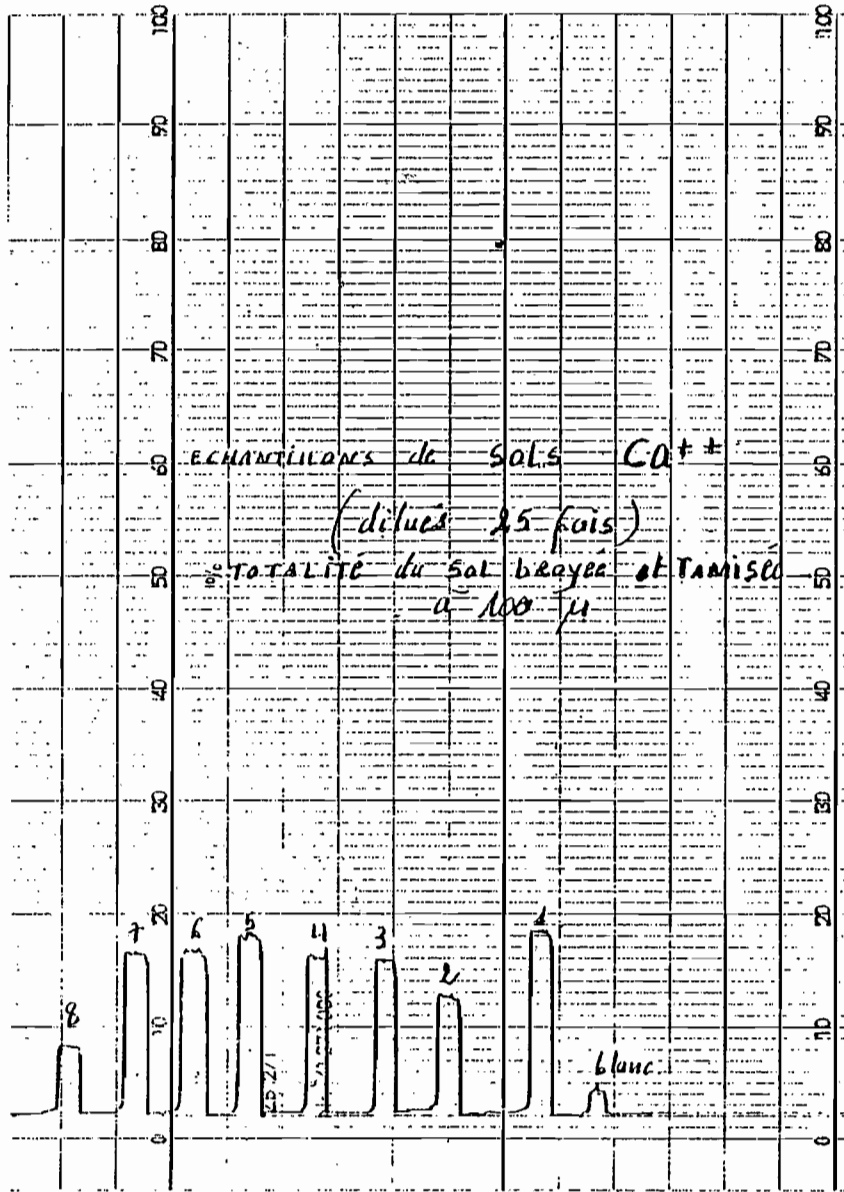
- Peser 2,497 g de  $\text{Co}_3\text{Ca}$  dans un bécher.
- Ajouter 4 ml environ d'acide chlorhydrique concentré pour attaquer  $\text{CoCa}$ .
- Transvaser dans une fiole de 1000 ml.
- Compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Solution fille à 100  $\mu$ g/ml

- 10 ml de solution mère dans une fiole de 100 ml , jauger avec de l'eau distillée.
- A partir de cette solution fille à 100  $\mu$ g/ml, on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Ca}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0	0,5	1	2,5	5	7,5	10
Ml du $\text{Ca}^{2+}$ à 100 $\mu\text{g/ml}$	0	0,5	1	2,5	5	7,5	10
Ml $\text{HNO}_3$ concentré	←————— 4 ml			—————→			
La à 20%	←————— 5 ml			—————→			
$\text{H}_2\text{O}$ Q.S.P. à 100 ml	←—————→						







## DETERMINATION DU MAGNESIUM (sols)

Mode opératoire

- Vaporiser directement la solution de minéralisation dans les conditions suivantes :

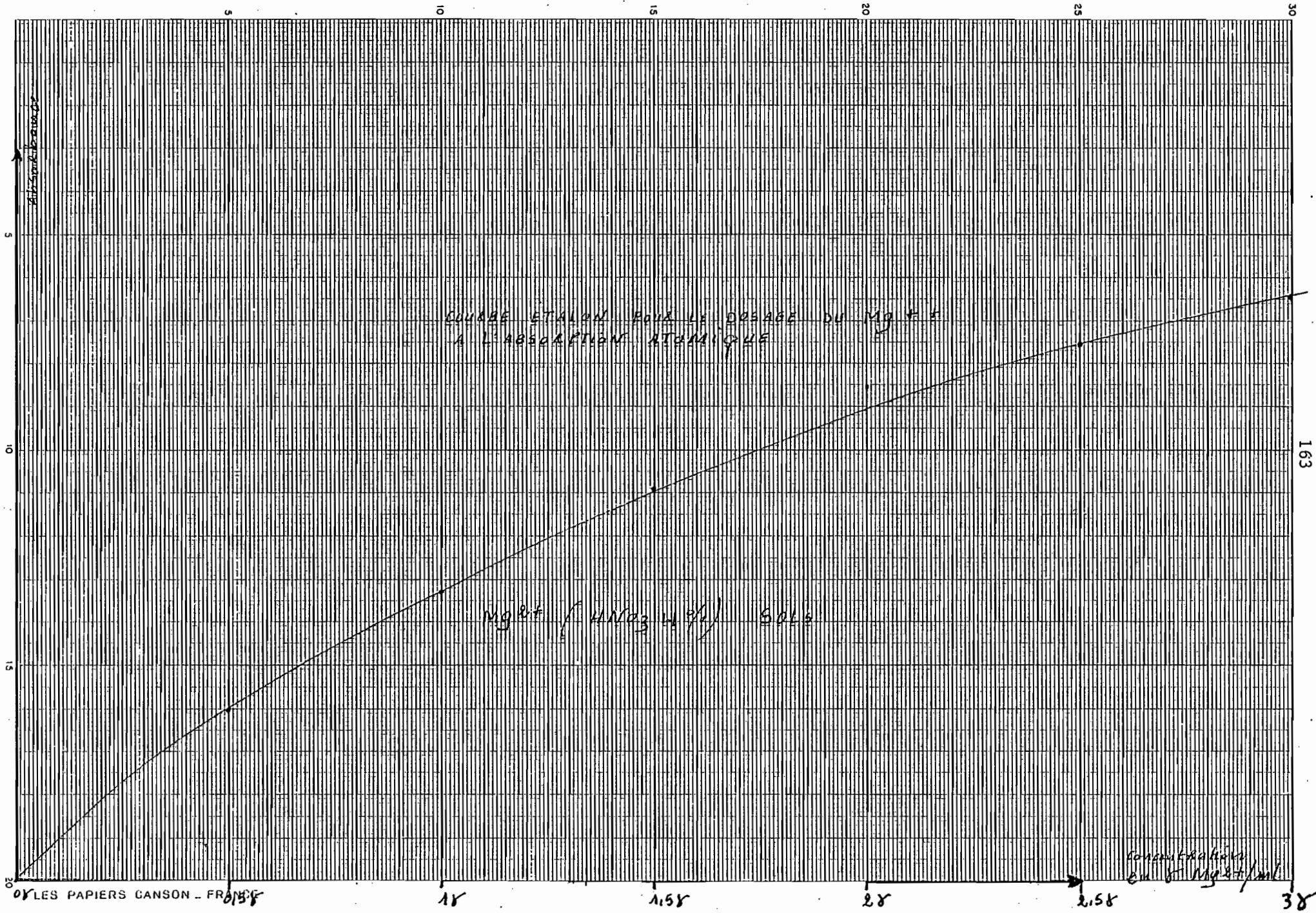
- Longueur d'onde : 285 Å
- Flamme : air acétylène réductrice
- Solution diluée 25 fois en présence de l'anthane à 1%.
- La lecture est faite sur la courbe d'étalonnage.
- Etalonnage : à partir de la solution du magnésium à 1000  $\mu\text{g/ml}$  et de l'anthane à 1%, on prépare la gamme-étalon comprise entre 0 et 5  $\mu\text{g/ml}$ .

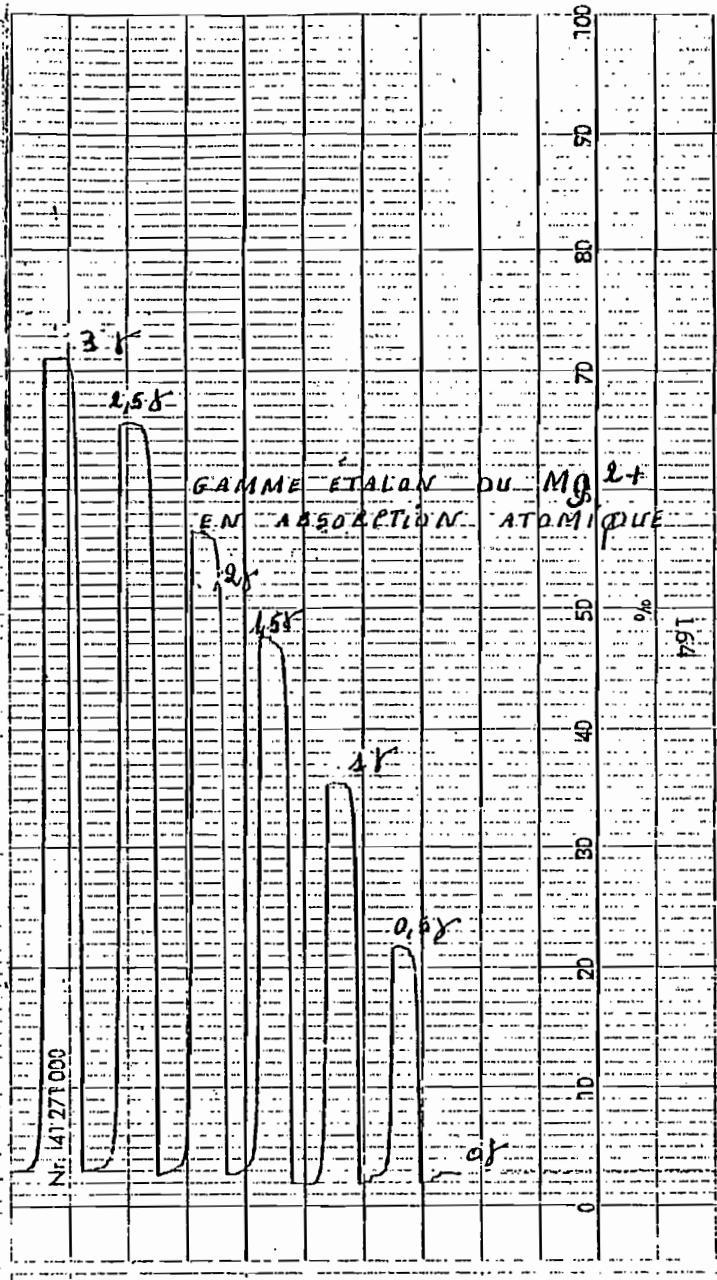
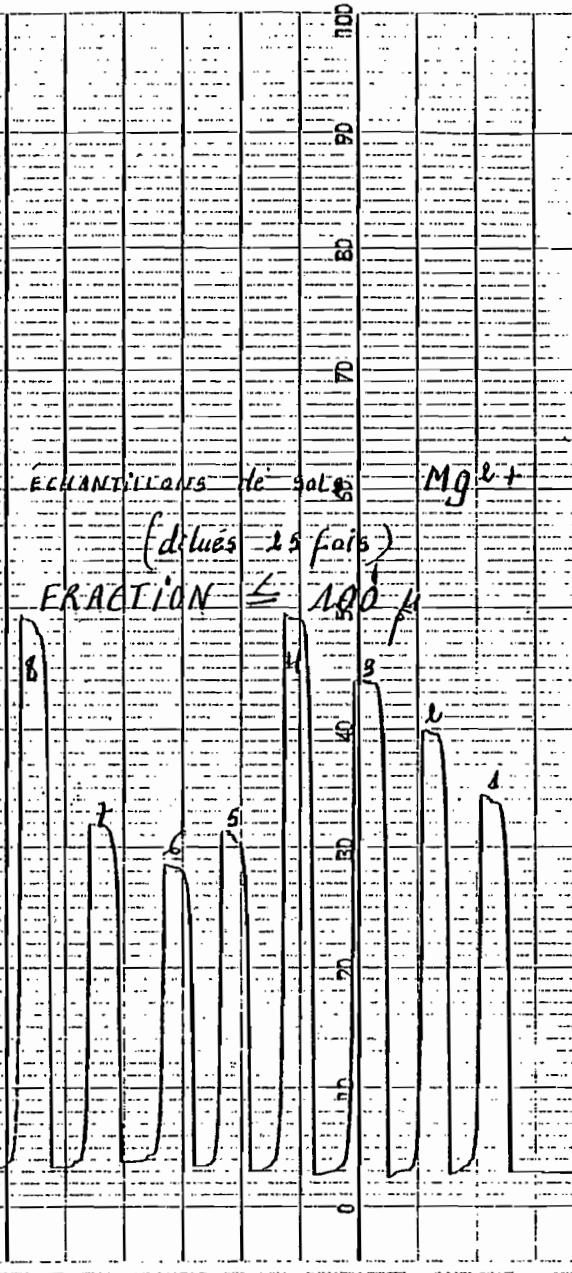
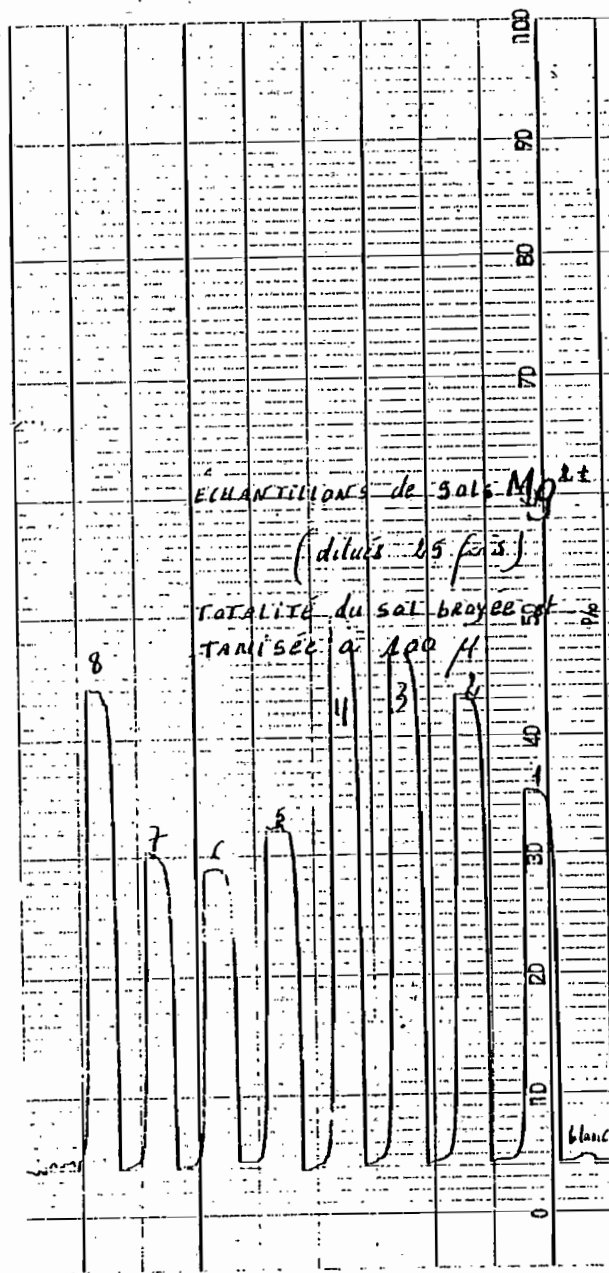
Préparation de la gamme étalonSolution mère du magnésium à 1000  $\mu\text{g}$  par ml

- Peser 1 g du  $\text{Mg}^{2+}$  en métal dans un bécher.
- Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique pour dissoudre le métal.
- Transvaser dans une fiole de 100 ml ;
- Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

A partir de cette solution fille à  $100 \mu\text{g/ml}$ , on prépare la gamme suivante :

Concentration $\text{Mg}^{2+}$ en $\mu\text{g/ml}$	0	0,5	1	2	3	4	5
Ml du $\text{Mg}^{2+}$ à $100 \mu\text{g/ml}$	0	0,5	1	2	3	4	5
Ml $\text{HNO}_3$ concentré	←		4 ml	→			
La à 20%	←		5 ml	→			
$\text{H}_2\text{O}$ q.s.p. à 100 ml	←						





Détermination des éléments majeurs et traces dans un sol de Bretagne (FRANCE)  
 Par photométrie de flamme (émission d'absorption)  
 Par absorption atomique sans flamme  
 Par colorimétrie automatisée ( $P_2O_5, Al_2O_3$ )

Ech. de sols	FRACTION TOTALS A 100 $\mu$														FRACTION $\leq$ A 100 $\mu$													
	Cu en ppm	Cd en ppm	Pb en ppm	Se en ppm	As en ppm	$P_2O_5$ en %	$Al_2O_3$ en %	Na en oxyde	K en oxyde	Mn en oxyde	Zn en oxyde	Fe en oxyde	Ca en oxyde	Mg en oxyde	Cu en ppm	Cd en ppm	Pb en ppm	Se en ppm	As en ppm	$P_2O_5$ en %	$Al_2O_3$ en %	Na en oxyde	K en oxyde	Mn en oxyde	Zn en oxyde	Fe en oxyde	Ca en oxyde	Mg en oxyde
La Boulaye	9,6	0,120	70	1	22	0,206	10	1,691	2,81	0,094	0,0141	278	0,595	0,377	10,4	0,110	40	1	17	0,26	8,9	1,75	2,048	0,076	0,077	2,717	0,525	0,395
B1 El. 11	29,4	0,48	910	1	2200	0,2414	8,4	0,54	2,39	0,022	0,0112	3,281	0,3323	0,551	24,6	0,47	965	1	2400	0,372	10	0,623	2,409	0,0284	0,0136	4,040	0,385	0,477
B1 El. 10ab	24,2	0,44	1050	2	1650	0,317	10,5	0,55	2,84	0,021	0,013	3,93	0,455	0,572	19,8	0,32	845	1	2400	0,38	11	0,741	2,640	0,0336	0,0118	3,86	0,44	0,556
B1 El. 13	23,2	0,25	95	3	240	0,3052	11,3	0,82	3,45	0,086	0,0078	3,57	0,525	0,638	24,8	0,19	90	1	320	0,36	11,2	0,876	3,011	0,1020	0,00896	4,041	0,595	0,651
P 2	16,6	0,09	40	8	12	0,1397	8,1	0,92	2,37	0,044	0,0058	2,753	0,577	0,336	12	0,02	35	1	13	0,133	9,2	1,011	1,385	0,041	0,00547	2,753	0,561	0,679
P 1	17,4	0,09	35	6	10	0,126	7,7	0,95	1,817	0,0400	0,0055	2,824	0,525	0,269	11,0	0,005	35	1	10	0,123	8,1	1,146	2,144	0,0336	0,00472	2,72	0,455	0,278
P 3	14,2	0,215	70	7	17	0,1350	8,9	1,011	1,93	0,0083	0,0051	2,896	0,507	0,294	9,8	0,155	30	1	8	0,129	8,5	1,011	2,108	0,057	0,0472	2,76	0,325	0,328
R 13	22	0,47	945	10	1900	0,2076	12,3	0,624	3,073	0,013	0,0092	4,79	0,175	0,531	21,8	0,265	935	1	2400	0,264	11,6	0,876	3,76	0,013	0,0109	2,827	0,199	0,63

TABLEAU

RECAPITULATIF

## CUIVRE

Résultats en ppm

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage $\leq$ à 100 $\mu$	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 $\mu$
La BOULAYE	10,4	9,6 *
81 EL 11	24,6	29,4
81 EL10 (sb)	19,8	24,2
81 EL 13	24,8	23,2 * *
P2	12	16,6
P1	11,8	17,4
P3	9,8	14,2
R 13	21,8	22

\*  $\Delta$  0,8 ppm  
\* \*  $\Delta$  1,6 ppm

Remarque : les teneurs en cuivre sont plus importantes dans la fraction totale à 100  $\mu$ , sauf pour les échantillons "La Boulayé" et 81 EL 13, dont les résultats sont sensiblement les mêmes.

## CADMIUM

Résultats en ppm

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage $\leq$ à 100 $\mu$	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 $\mu$
La Boulaye	0,110	0,120
81 EL 11	0,47	0,48
81 EL 10 (sb)	0,32	0,44
81 EL 13	0,19	0,25
P 2	<u>0,02</u>	<u>0,09</u> (1)
P 1	<u>0,005</u>	<u>0,09</u> (2)
P 3	<u>0,155</u>	<u>0,215</u> (3)
R 13	0,265	<u>0,47</u> (4)
		(1) $\Delta$ 0,07 ppm
		(2) $\Delta$ 0,085 ppm
		(3) $\Delta$ 0,06 ppm
		(4) $\Delta$ 0,2 ppm

Remarque :

Les teneurs en Cd sont généralement plus élevées dans la fraction totale, excepté pour les échantillons "La Boulaye" et 81 EL 11.

PLOMB

---

Résultats en ppm

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage ≤ à 100 μ	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 μ
La Boulaye	<u>40</u>	<u>70</u> * Δ 30 ppm
81 EL 11	965	910
81 EL 10 (sb)	<u>845</u>	<u>1050</u> * Δ 205 ppm
81 EL 13	90	95
P 2	35	40
P 1	35	35
P 3	<u>30</u>	<u>70</u> * Δ 40 ppm
R 13	935	945

Remarque :

Les échantillons fractions totale présentent sensiblement les mêmes teneurs en Pb, sauf les échantillons " La Boulaye" et P3 qui présentent des teneurs allant du simple au double.



SELENIUM

---

Résultats en ppm

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage $\leq$ à 100 $\mu$	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 $\mu$
La Boulaye	$\leq$ 1	$\leq$ 1
81 EL 11	"	1
81 EL 10 (sb)	"	2
81 EL 13	"	3
P 2	"	8
P 1	"	6
P 3	"	7
R 13	"	10

Remarque :

La fraction  $\leq$  100  $\mu$  présente seulement des traces alors que la fraction totale présente des résultats plus élevés pour chaque échantillons.

## ARSENIC

Résultats en ppm

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage ≤ à 100 μ	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 μ
La Boulaye	<u>17</u>	<u>22</u> * Δ 5 ppm
81 EL 11	2400	2200 * Δ 200 ppm
81 EL 10 (sb)	<u>2400</u>	<u>1650</u> * Δ 750 ppm
81 EL 13	<u>320</u>	<u>240</u> * Δ 80 ppm
P 2	13	12 * Δ 1 ppm
P 1	10	10
P 3	8	17 * Δ 9 ppm
R 13	2400	1900 * Δ 500 ppm

Remarque :

Résultats en général plus élevés  
dans la fraction tamisée sans  
broyage ≤ 100 μ



## Résultats en %

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage $\leq$ à 100 $\mu$	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 $\mu$
La Boulaye	0,26	0,206
81 EL 11	0,372	0,2414 $\Delta$ 0,1305%
81 EL 10(sb)	0,38	0,317 $\Delta$ 0,065%
81 EL 13	0,36	0,0352 $\Delta$ 0,0538%
P 2	0,133	0,1397
P 1	0,123	0,126
P 3	0,129	0,1350
R 13	0,264	0,2076

Remarques :

Les résultats en  $P_2O_5$  sont fréquemment plus élevés dans la fraction tamisée sans broyage  $\leq$  100  $\mu$



Résultats en %.

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage ≤ à 100 μ	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 μ
La Boulaye	8,9	10
81 EL 11	10	8,4    Δ 1,6%
81 EL 10(sb)	11	10,5    Δ 0,5%
81 EL 13	11,2	11,3
P 2	9,2	8,1    Δ 1,1%
P 1	8,1	7,7    Δ 0,4%
P 3	8,5	8,9
R 13	11,6	12,3

Remarque :

Résultats semblables pour  
chaque échantillon quelles  
que soient les fractions.

## SODIUM

## Résultats en oxyde

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage ≤ à 100 μ	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 μ
La Boulaye	1,75	1,69
81 EL 11	0,623	0,54
81 EL 10(sb)	0,741	0,55
81 EL 13	0,876	0,82
P 2	1,011	0,92 Δ 0,105
P 1	1,146	0,95 Δ 0,0224
P 3	1,011	1,011
R 13	0,876	0,624

Remarque :

Résultats semblables pour  
chaque échantillon quelles  
que soient les fractions.

POTASSIUM

Résultats en oxyde

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage ≤ à 100 μ	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 μ
La Boulaye	2,048	2,81 Δ 0,7883
81 EL 11	2,409	2,39
81 EL 10(sb)	2,640	2,84
81 EL 13	3,011	3,45
P 2	1,385	2,37 Δ 0,9034
P 1	2,144	1,817 Δ 0,337
P 3	2,108	1,93
R 13	3,076	3,073

Remarques :

Les teneurs en K sont plus élevées dans la fraction totale pour les échantillons "La Boulaye" et P2.

## MANGANESE.

## Résultats en oxyde

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage $\leq$ à 100 $\mu$	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 $\mu$
La Boulaye	0,0736	0,094
81 EL 11	0,02840	0,022
81 EL 10(sb)	0,03357	0,021
81 EL 13	0,1020	0,086
P 2	0,04132	0,044
P 1	0,03357	0,04003
P 3	0,0568	0,083
R 13	0,0129	0,013

Remarque :

Pas de différence notable entre  
fraction totale et fraction  
tamisée  $\leq$  100  $\mu$ .

## ZINC

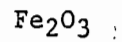
## Résultats en oxyde

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage ≤ à 100 μ	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 μ
La Boulaye	0,0077	0,014
81 EL 11	0,0136	0,0112
81 EL 10(sb)	0,0118	0,0123
81 EL 13	0,00896	0,0078
P 2	0,00547	0,0058
P 1	0,00472	0,0055
P 3	0,00472	0,0051
R 13	0,00109	0,0092

Remarques :

Aucune différence notable entre les différentes fractions.





## Résultats en oxyde

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage ≤ à 100 μ	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 μ
La Boulaye	2,717	2,78
81 EL 11	<u>4,040</u>	<u>3,281</u> Δ 0,822
81 EL 10(sb)	3,86	3,93
81 EL 13	4,041	3,57 Δ 0,465
P 2	2,75	2,753
P 1	2,72	2,824
P 3	2,76	2,896
R 13	5,827	4,79 Δ 1,0367

Remarques

Les résultats de la fraction présentent des différences de l'ordre de 20% supérieures pour les échantillons 81 EL 11 et R 13.

CALCIUM

---

Résultats en oxyde

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage ≤ à 100 μ	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 μ
La Boulaye	0,525	0,595
81 EL 11	0,385	0,3323
81 EL 10(sb)	0,44	0,455
81 EL 13	0,595	0,525
P 2	0,561	0,577
P 1	0,455	0,525
P 3	0,525	0,507
R 13	0,199	0,175

Remarque :

Résultats sensiblement  
équivalents

## MAGNESIUM

## Résultats en oxyde

N° échantillon sol	Fraction sol. 2 mm tamisée sans broyage $\leq$ à 100 $\mu$	Fraction totale sol. 2 mm broyée et tamisée à 100 $\mu$
La Boulaye	0,395	0,377
81 EL 11	0,477	0,551
81 EL 10(sb)	0,556	0,572
81 EL 13	0,651	0,638
P 2	<u>0,679</u>	<u>0,336</u> 0,344
P 1	0,278	0,269
P 3	0,328	0,294
R 13	0,63	0,531

Remarque :

Il faut noter la différence allant du simple au double pour l'échantillon P2.



Analyse des éléments totaux.

- Homogénéiser le sol finement broyé (tamis 100 ) et le sécher une demie journée à l'étuve 50° C; refroidir en dessiccateur.
- Peser 0,5 g d'échantillon en capsule de platine ;
- Mouiller avec quelques ml d'eau distillée.
- Ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique concentré et 5 ml d'acide perchlorique concentré.
- Laisser en contact une nuit.
- Le lendemain, chauffer doucement sur plaque chauffante, jusqu'à l'apparition des fumées blanches.
- Ajouter 10 ml d'Hcl 1/2, aller à sec à 100 ° C.
  
- Ajouter de nouveau 10 ml d'Hcl 1/2 et filtrer à chaud. Amener à 100 ml, compléter au trait de jauge après refroidissement. Le milieu final est en Hcl 5%. Cette solution se prête par spectrométrie d'absorption atomique aux dosages des éléments majeurs et traces.

Analyse des éléments assimilables

- Peser 10 g de sol tamisé à 2 mm dans des flacons en plastiques de 500 ml.
- Ajouter 100 ml d'acide chlorhydrique 1%.
- Agiter 8 heures à l'agitateur mécanique va et vient
- Laisser décanter ;
- Filter dans des fioles de 100 ml Q.S.P à 100 ml avec Hcl 1%.
- Cette solution se prête par spectrométrie d'absorption atomique aux dosages des éléments majeurs et traces.

Analyse des éléments échangeables

Extraction par mise en suspension et filtration.

Pour 20 g de sol (tamisé à 2 mm) dans des béchers de 100 ml;

- Ajouter environ 40 ml d'acétate d'ammonium ;
- Agiter à l'aide d'une baguette de verre pendant quelques minutes.
- Laisser reposer 45 minutes avec quelques agitations intermittentes ;
- Filtrer le liquide surnageant par décantation.
- Ajouter de nouveau 30 ml d'acétate d'ammonium dans le bécher, on met à nouveau le sol en suspension et laisser reposer 30 mn, avec quelques agitations intermittentes.
- Le liquide est à nouveau décanté sur filtre;
- Cette opération est renouvelée une seconde fois.
- Après la troisième filtration, le sol est entraîné sur le filtre à l'aide d'un jet de pissette (il faut environ 30 ml pour cette opération).
- Pour terminer, les bords du filtre sont rincés avec l'acétate d'ammonium qui percole au travers du sol ; la percolation est arrêtée lorsque le volume du filtre atteint 150 ml.
- L'opération totale doit durer au moins trois heures.
- Cette solution se prête aux dosages par spectrométrie d'absorption atomique aux éléments : cations, K, Na, Mg, Ca.

TABLEAU RECAPITULATIF

Echantillons de sols d'Algérie

Tableau n° 3

N°	Echantillons	Mn total en ppm	Mn assimila- ble en ppm	K total en %	K échan- geable en %	Na total en %	Na échan- geable en %	Ca total en %	Ca échan- geable en %	Mg total en %	Mg échan- geable en %
1	Bainem	854,6	53,48	2,3372	0,516	1,009	0,836	1,44	0,434	0,451	0,19
2	MEDEA	446,8	58,13	1,118	0,60	0,32	0,028	2,45	0,68	0,59	0,026
3	TENES	522,8	349,5	0,944	0,089	0,34	0,061	0,18	0,0253	0,296	0,092
4	Oued - ANTEUR	281,2	27,91	1,2266	0,907	0,32	0,094	7,75	0,690	0,58	0,018
5	Oued - OGHAT	484,2	18,55	1,45	0,59	0,33	0,016	15,712	1,73	0,84	0,076
6	TAOURIRA	532,6	54,24	1,79	0,036	0,48	0,045	6,043	1,38	0,78	0,057



DETERMINATION DES MINERAUX ARGILEUX  
PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

---

1) Principe

Extraction de l'argile

L'opération consiste à extraire de l'échantillon de sol, (30 à 40 g) , l'argile à étudier.

On traite donc le sol à l'eau oxygénée pour la destruction de la M.O., ensuite on effectue une désaturation en milieu chlorhydrique dilué ou moyennement concentré selon que l'on a affaire à un sol normal ou carbonaté.

Après lavage jusqu'à neutralité du sol, on effectue la dispersion de la fraction argileuse au moyen de l'ammoniaque dans une allonge.

Après agitation de mise en suspension, laisser reposer 16 heures à une température de l'ordre de 20 à 25° C. On effectue ensuite le prélèvement de la fraction  $\leq 2$  à une hauteur de 20 cm. Faire sécher ensuite la fraction prélevée à l'étuve en évitant bien de ne pas dépasser 60 ° C, ou mieux laisser sécher à l'air libre, certaines argiles pouvant être dégradées à des températures  $> 60^\circ$ .

Cette argile sera soumise aux déterminations thermiques différentielles et pondérales, à l'examen aux rayons X, et à la microscopie électronique.

2) Principe de l'analyse thermique différentielle

Un échantillon d'argile présente deux sortes d'eaux :

- une eau d'hydratation
- une eau de constitution

Lorsque l'on chauffe cet échantillon d'argile à des températures variant de  $T^\circ$  ambiante à  $T^\circ$  1000 °C, il perd d'abord son eau d'hydratation et ensuite son eau de constitution.

Ces pertes d'eau s'accompagnent suivant la nature des argiles, d'élévations de températures caractéristiques de la nature de ces argiles, températures qui sont mesurées à l'aide d'un couple thermo-électrique.

### 3) Mode opératoire et rappel de quelques principes

a- Deux couples thermo-électriques identiques chauffés par une même source de chaleur donneront chacun le même potentiel à leurs bornes. On peut établir la relation :

$$E_1 = E_2$$

b) Si l'on met ces deux couples en opposition, et si on les chauffe par une même source S, ils donneront les valeurs :

$$E_1 = - E_2$$

d'où :  $E_1 + E_2 = 0$

Si l'on chauffe à 1000° C, les tensions aux bornes gardent les mêmes valeurs absolues, c'est-à-dire toujours de signe contraire :

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 = \Delta E = 0$$

et si  $E_1 \neq E_2$ , nous aurons :  $\Delta E_1 \neq \Delta E_2$  ; ce qui entraîne :

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 = \Delta E = 0$$

si  $\Delta E_1 > \Delta E_2$ ,  $\Delta E > 0$ .

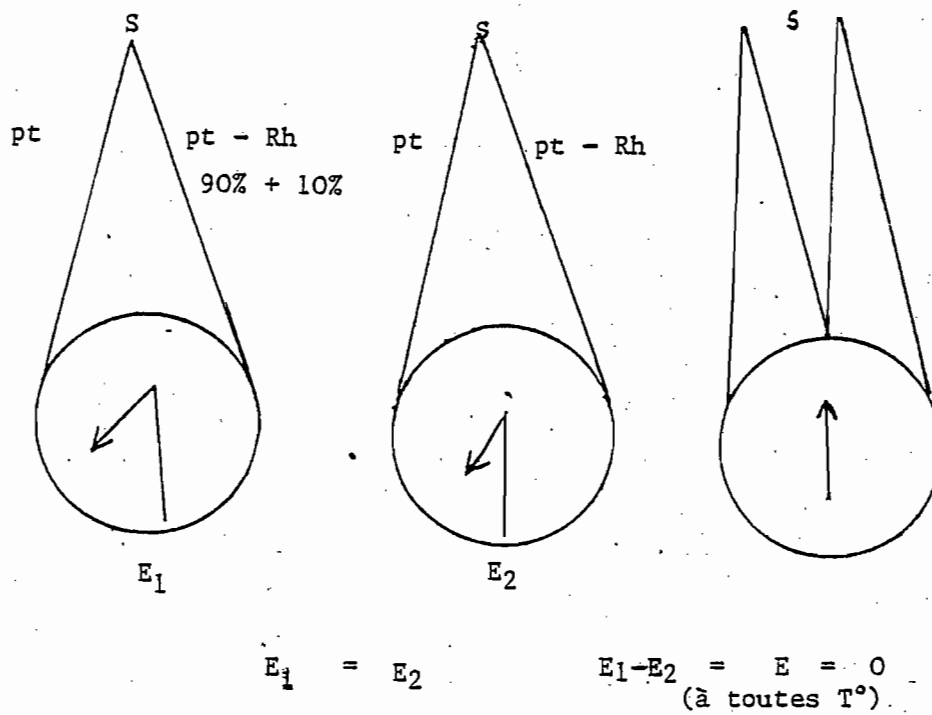


Schéma des couples thermo-électriques utilisés en ATD  
 (analyse thermique Différentielle)

s = source de chaleur

pt = platine

Rh rhodium

$E_1$  et  $E_2$  = (FEM)

4) Analyse quantitative pondérale des minéraux argileux

Elle consiste à peser un poids P d'échantillon dans le creuset d'une thermo-balance introsuit dans un four que l'on chauffe au moyen d'un système de régulation "tout ou rien" de l'ambiance à 1000° C, après étalonnage au moyen d'une masse marquée m. Un thermocouple en platine Rhodié plongé dans le four indique à tout moment le degré de température, visualisé sur l'écran d'un galvanomètre balistique ou galvanomètre à miroir tournant.

L'opération consiste à comparer les variations de poids de l'échantillon par rapport à celle de la masse marquée étalon.

Exemple : détermination de l'eau de constitution d'une kaolinite : soit D mm; l'élongation produite par la masse m de l'étalon D celle de l'échantillon au cours de son échauffement de l'ambiance à 1000 °C. La perte de poids p' correspondant à d sera :

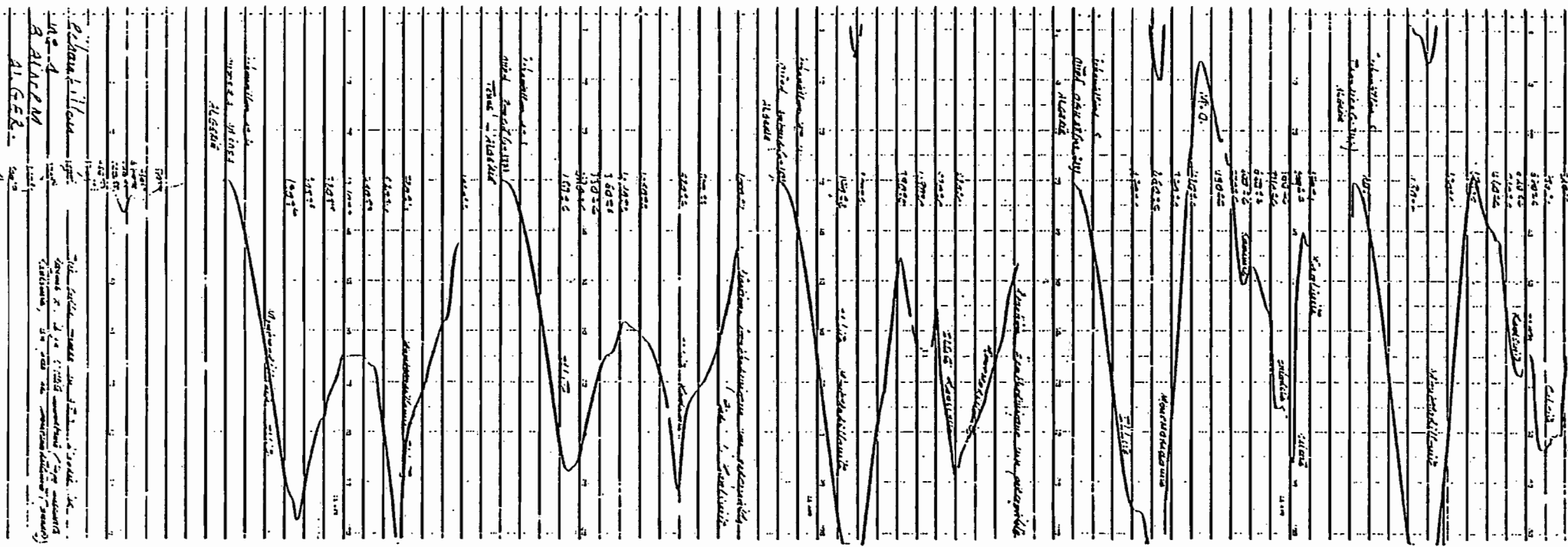
$$p' = \frac{m \cdot x \cdot d}{D} \quad \text{et} \quad p' \% = \frac{m \cdot x \cdot d \cdot 100}{D \cdot x \cdot \text{prise d'essai}}$$

$$\text{teneur en kaolinite \%} = \frac{100 \cdot P' \% \text{ d'eau de constitution}}{14}$$

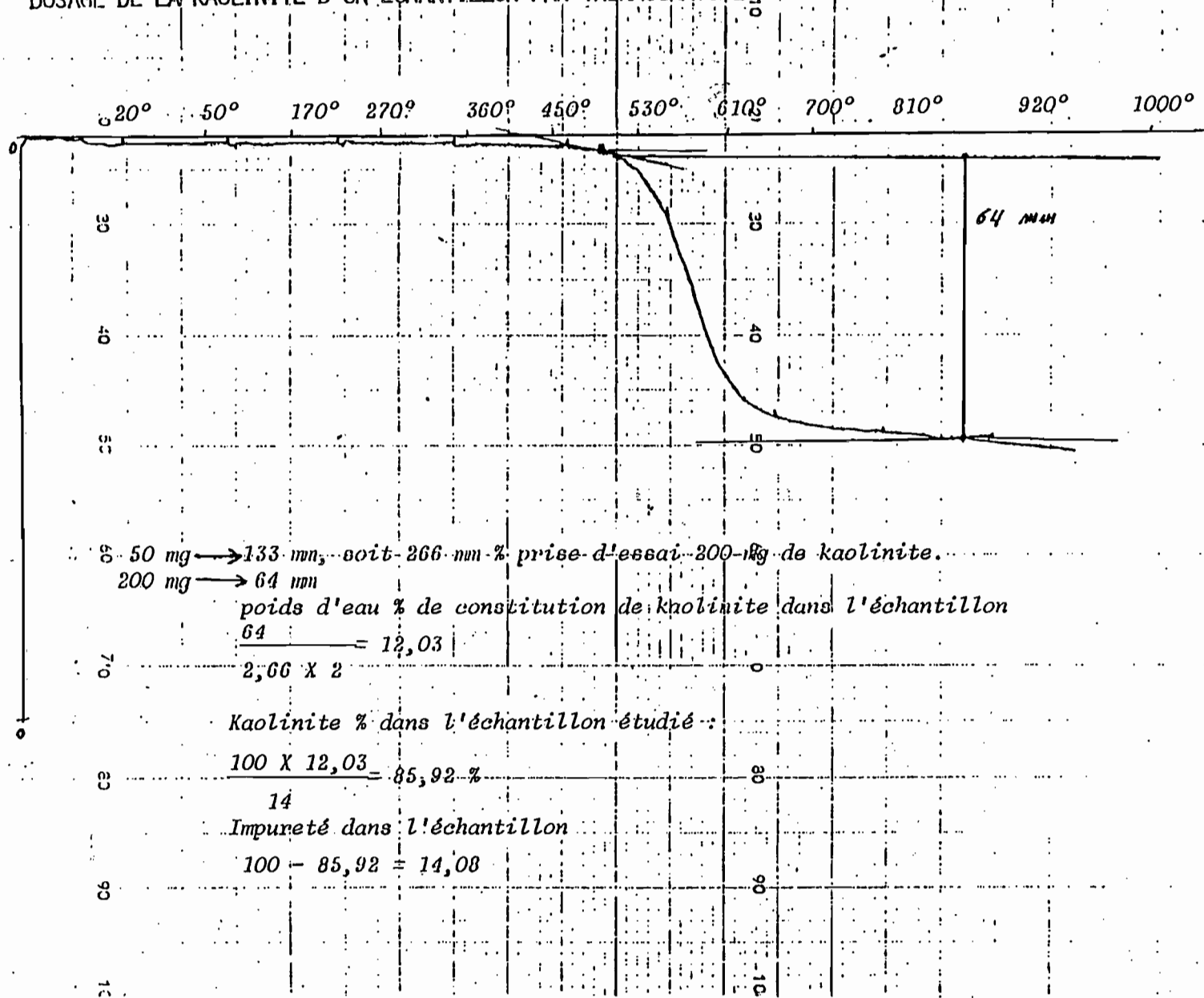
(voir diagramme ci-contre).

COURBE DE L'ANALYSE

THERMIQUE DIFFERENTIELLE



DOSAGE DE LA KAOLINITE D'UN ECHANTILLON PAR THERMOGRAVIMETRIE



DETERMINATION DES MINERAUX

---

PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

---

1) Principe de la diffraction des rayons X.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde comprises entre 0,1 et 10 Å.

Les cristaux constituent des réseaux naturels dont les intervalles caractéristiques (intervalles entre plans réticulaires), sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. En conséquence, les rayons X sont diffractés par les cristaux, comme la lumière l'est par les réseaux, et donnent des phénomènes d'interférences identiques.

Les plans réticulaires des cristaux diffractent les rayons X selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

où  $n$  = nombre entier désignant l'ordre de la réflexion

$\lambda$  = longueur d'onde du rayonnement X.

$d_{hkl}$  = distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $h, k, l$ .

$\theta$  = angle de diffraction.

L'intensité des réflexions d'une même famille de plans réticulaires varie avec la constitution de la maille élémentaire et la nature des constituants du cristal. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de diffraction caractéristique, c'est-à-dire un

ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa structure cristalline. Dans un mélange de substances cristallisées, il y a superposition des divers diagrammes.

## 2) Méthodes utilisées

La fraction fine extraite aux ultrasons, comprenant les minéraux argileux et les oxydes de fer et l'alumine, est soumise directement aux rayons X.

Pour identifier certains minéraux argileux (minéraux en 12 et 14 Å), on complète la méthode des poudres par la méthode des agrégats orientés, glycérolés, chauffés à 490° C.

### A) Méthode des poudres

Si l'on fait tomber un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques sur un échantillon composé de très petits cristaux orientés au hasard, il se trouve, dans l'échantillon, un certain nombre de cristaux dont les plans réticulaires font, avec le rayon incident, un angle qui satisfait la relation de Bragg. Ils donnent alors un rayon diffracté faisant l'angle de  $2\theta$  avec le rayon incident. L'ensemble des rayons diffractés par les plans d'une même famille couvre la surface d'un cône de révolution ayant pour axe le faisceau incident et de demi-angle au sommet  $2\theta$ .

La méthode consiste à enregistrer, soit par voie photographique, soit à l'aide d'un compteur de particules, pour chaque groupe de rayons diffractés par un plan réticulaire, l'angle  $\theta$  qui le caractérise. Avec un compteur de particules (compteur proportionnel en général), on obtient directement sur un diagramme la position des raies de diffraction et leur intensité. Connaissant  $\lambda$ , la formule de Bragg permet de calculer les distances réticulaires des différents plans du cristal.



### B) Méthodes des agrégats orientés

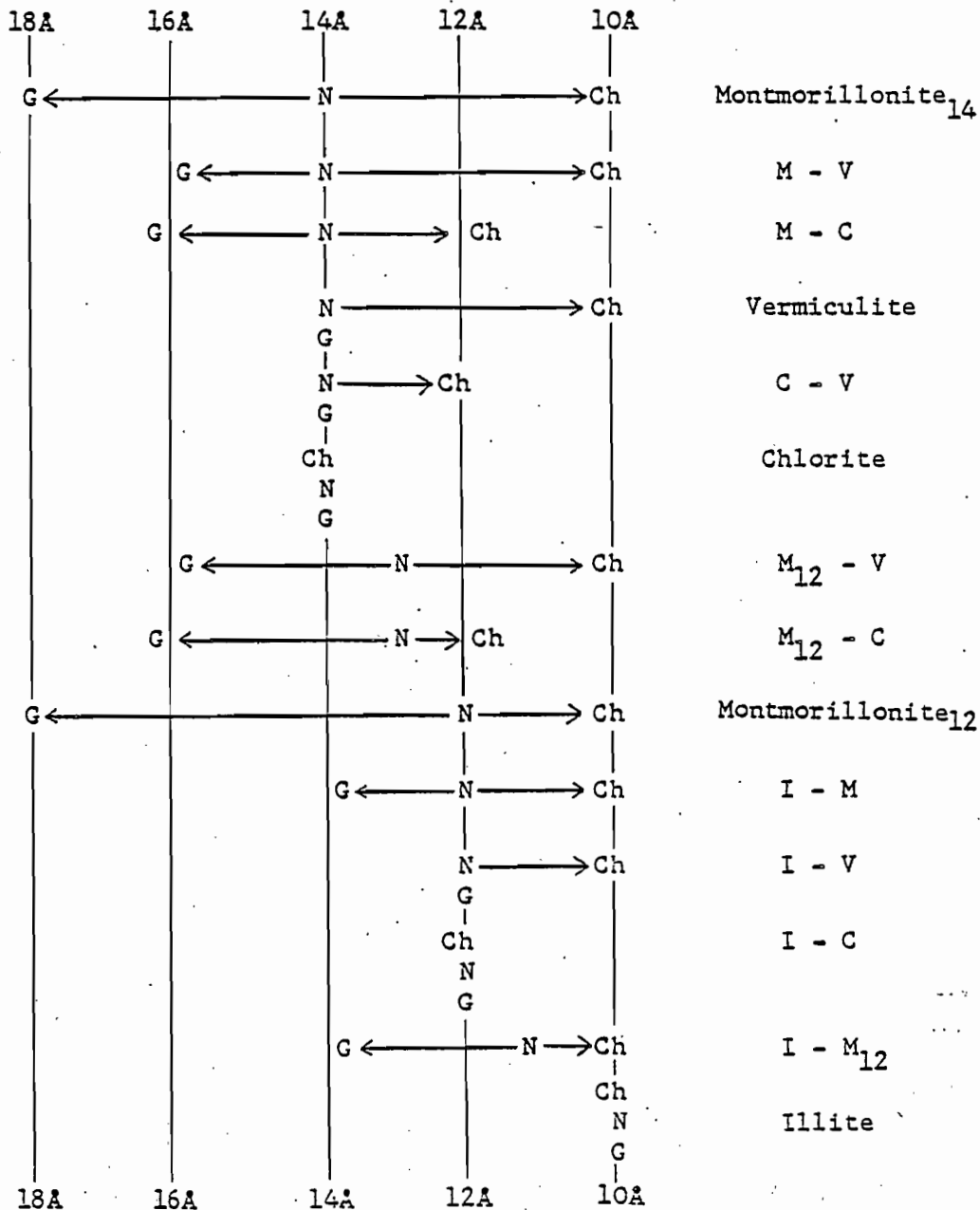
Les échantillons sont hydratés, agités, étalés sur des lames en verre ; on laisse sécher. Certains minéraux argileux ne sont souvent présents dans les sols qu'en faible quantité et diffractent plus ou moins bien les rayons X suivant le degré de perfection de leur réseau cristallin.

Dans la technique dite agrégats orientés, l'orientation préférentielle, obtenue par sédimentation, se fait parallèlement aux plans de base (001), ce qui favorise la réflexion des rayons X et donne des raies (001) très intense - mais les raies disparaissent ou sont fortement affaiblies.

C) Méthode glycérol et chauffé

Dans la méthode orientée, la disparition des raies secondaires simplifie les diagrammes mais rend malaisée la différenciation des minéraux argileux de structure similaire pouvant masquer les uns et les autres. La fixation des cations échangeables tels que  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , et d'un liquide à fonction alcool comme le glycérol, permet de provoquer un écartement plus ou moins grand des feuillets argileux. Ce qui se traduit par le déplacement des raies de base variable selon les espèces sur les diagrammes obtenus.

Exemple : les montmorillonites, les chlorites, les vermiculites, dont les variations sont indiquées sur le tableau suivant :



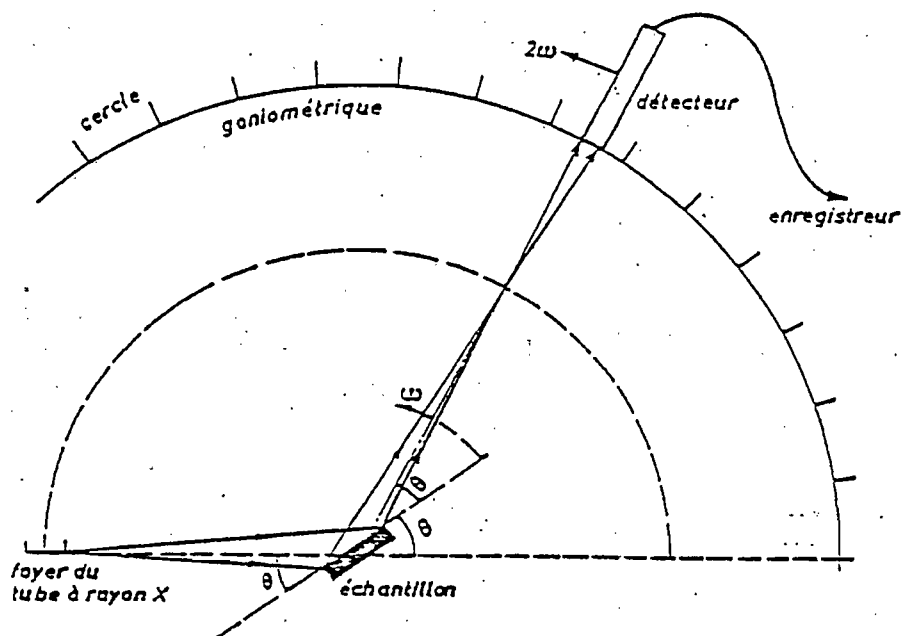
Représentation schématique du comportement des raies de diffraction X de grand espacement réticulaire, après divers traitements.

G : Traitement au glycérol. N : Echantillon naturel. Ch : chauffage à 490°.

### 3) Appareillage et conditions expérimentales

Pour l'analyse des minéraux argileux, il suffit d'équiper le diffractomètre avec un tube à anode de cobalt et un compteur proportionnel (voir schéma suivant). Le rayonnement du cobalt ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,789 \text{ \AA}$ ), plus dispersif que celui du cuivre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,540 \text{ \AA}$ ), permet de mieux séparer les raies de diffraction des diverses espèces minérales présentes dans un sol. Ce rayonnement est également moins absorbé par les minéraux qui contiennent du fer ou des éléments de la même famille que le fer.

Schéma d'un diffractomètre de rayons X



— Schéma d'un diffractomètre de rayons X.

4) Interprétation des diagrammes

L'interprétation des diagrammes peut se faire grâce au fichier, établi sous l'égide de l'American Society For Testing Materials qui contient environ 10.000 substances cristallines minérales et organiques. Pour les minéraux courants, il existe d'autres tables telles que celles de Bragg, Roze, etc..., qui permettent le dépouillement des raies obtenues dans les diagrammes.

Résultats des analyses d'argile obtenus par diffractométrie aux rayons X (origine Algérie)

Echantillons	N°	Minéraux argileux
Bainem Alger	1	Illite importante (type muscovite), Kaolinite, un peu de Montmorillonite (quartz)
Ouzera Médéa Algérie	2	Kaolinite, illite, chlorite, un peu de montmorillonite (quartz).
Oued Boufid Tenes Algérie	3	kaolinite, illite (quartz)
Oued Anteur Algérie	4	Illite, montmorillonite, kaolinite, (quartz)
Oued Aghat Algérie	5	kaolinite, traces possibles d'interstratifié - illite - chlorite ? calcite , (quartz)
Taurira Algérie	6	Montmorillonite, Illite, kaolinite (quartz).

# DIAGRAMMES OBTENUS PAR PASSAGE AUX RAYONS X

diagrammes obtenus  
orientés  
glycérol  
chauffés 480°C

échantillon n° 1  
BAINE ALGER

1. orienté

2. glycérol

3. chauffé 480°C



# DIAGRAMMES OBTENUS PAR PASSAGE AUX RAYONS X <sup>198</sup>

diagrammes d'aggrégats orientés  
glycolés  
chauffés 1180°C

échantillon n. 2  
OUËA MEDA ALGERIE

2 - 1 orienté

2 - 2 glycolé

2 - 3 chauffé 1180°C

11.4 kaolinite

11.4 kaolinite

11.06 illite

11.06 illite +  
montmorillonite

11.14 chlorite

11.14 chlorite

17.7 montmorillonite

11.14 chlorite



# DIAGRAMMES OBTENUS PAR PASSAGE AUX RAYONS

X

Diagrammes d'aggrégats

Orienté

glycérolé

chauffé 480°C

Echantillon n° 3

TENE ALGERIE

3 1 plante

3 1 glycérolé

3 3 chauffé 480°C

11.18 Kdouloué

11.18 Kdouloué

11.05 Tlilié

11.05 Tlilié

11.21 Elharité

11.05 Tlilié

# DIAGRAMMES OBTENUS PAR PASSAGE AUX RAYONS X

diagrammes d'aggrégats

orientés  
glycolite  
chauffé 480°C

échantillon no 11  
quadr. Antea  
ALGERIE

11 - 4 - 0 km

11 - 4 - 0 km

11 - 1 - glycolite

11 - 1 - glycolite

11 - 3 - chauffé 480°C

11 - 3 - chauffé 480°C

10.05.1957

11 - 1 - glycolite

11 - 3 - chauffé 480°C



# DIAGRAMMES OBTENUS PAR PASSAGE AUX RAYONS

X

diagrammes d'agregats

ORIENTE  
glycérolé  
chauffé 480°C

échantillon n° 5  
avec a. GILAT

ALGERIE

glycérolé

chauffé 480°C

5-1 ORIENTE

5-1

5-3

10.06. ILLITE

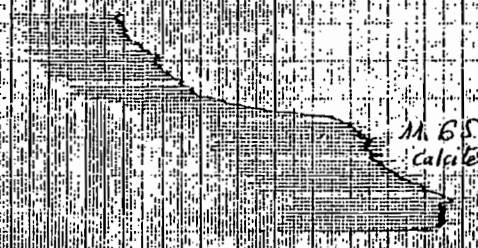
10.06. ILLITE

11.65 calcite

11.65 calcite

11.65 calcite

117  
dent. M. de l'illite



DIAGRAMMES OBTENUS PAR PASSAGE AUX RAYONS X

diagrammes d'agregats orienté  
glycérolé  
chauffé 480°C

Echantillon n° 6  
TAN R. R. ALGERIE

G. 1. orienté

G. 2. glycérolé

G. 3. chauffé 480°C



19.64 2θ



19.05 2θ

19.64 2θ



19.64 2θ

## MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

### 1) Rappel de quelques principes de base sur la microscopie électronique

Le microscope électronique est un appareil destiné à l'observation des objets minces (quelques dizaines d'angströms d'épaisseur au maximum), dont les dimensions latérales n'excèdent pas quelques microns.

Le microscope électronique permet en pratique l'observation de plages allant de  $25 \mu$  pour un agrandissement de 4.000, jusqu'à moins de  $1 \mu$  pour un agrandissement de 100.000. En raison de ces caractéristiques, les particules de la fraction fine des sols sont observables sans préparation particulières au microscope électronique.

#### A) Comparaison entre l'optique lumineuse classique et l'optique électronique.

##### 1° - Microscopie photonique

a) l'utilisation et les performances des microscopes optiques reposent sur quelques propriétés fondamentales des radiations visibles et des systèmes optiques transparents (fig. 1, a).

b) Le trajet des rayons lumineux issus de l'objet est modifié lors de la traversée des lentilles, ce qui permet d'obtenir une image agrandie de l'objet dans un plan donné sur lequel accommodera l'oeil de l'observateur.

c) Le pouvoir séparateur de l'appareil (défini comme la plus petite distance séparant deux points encore discernables) est limité par les phénomènes de diffraction. Il est donné par la relation d'ABBE :

$$d_A^\circ = \frac{0,61 \cdot \lambda \text{ A}}{n \cdot \sin \alpha}$$

$\lambda$  = longueur d'onde de la lumière utilisée .

$n$  = indice du milieu précédent l'objectif (fig.1,a).

$\alpha$  = demi angle du cône sous lequel les rayons abordent l'objectif (fig. 1, a).

Les microscopes les plus perfectionnés, travaillant en lumière blanches, avec une ouverture  $\Theta = 75^\circ$  et avec un objectif à immersion  $n = 1,9$ ) atteignent un pouvoir séparateur voisin de 2000 Å .

Encore faut-il que les images de ces deux points distants de 2000 Å puissent être perçues par l'oeil humain dont le pouvoir de résolution est de 1 minute. C'est là qu'intervient le pouvoir grossissant du microscope qui a pour but de séparer, dans le plan image les images des deux points de l'objet de la distance  $x$  telle que, à 25 cm de l'oeil,

$$\text{tg } l' = \frac{x}{25 \cdot 10^8} \quad x = 700.000 \text{ Å}$$

L'expérience prouve que, pour une observation courante et confortable, cette distance doit être multipliée par 3, et c'est donc à 20.000.000 Å (200  $\mu$ ) que le microscope doit porter la distance de 2.000 Å imposée par le pouvoir séparateur. Le grossissement est alors de 1000. On comprend pourquoi le grossissement utile d'un microscope optique n'a aucun intérêt à dépasser 1000. Le ferait-il que l'oeil ne percevrait aucun détail nouveau de l'objet.

d) Le contraste permettant d'observer les éléments constituant l'objet est dû à l'absorption différentielle de la lumière par les diverses parties de l'objet.

- 2) Microscopie utilisant les faisceaux de particules pour lesquels l'onde associée est caractérisée par une très petite longueur d'onde  $\lambda$ , en particulier microscopie électronique.

a) La formule d'ABBE est fondamentale car elle permet d'établir l'unité de principe entre la microscopie optique classique et la microscopie électronique, l'idée étant de réaliser des pouvoirs séparateurs très petits en faisant traverser l'objet par un faisceau de particules associées à une onde de très courte longueur d'onde. On joue sur la valeur de  $\lambda$  dans la formule d'ABBE. Ce raisonnement est à la base de la construction de microscopes électroniques et protoniques.

Dans le cas du microscope électronique,

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ volts} \quad v \text{ étant la tension d'accélération}$$

des électrons. Pour des tensions comprises entre 50 et 100 kV, on obtient des valeurs de  $\lambda$  comprises entre 0,05 Å et 0,038 Å, soit un gain pour le pouvoir séparateur de  $\frac{5000}{0,05} = 100.000$  par rapport au microscope optique classique.

b) Hélas, l'utilisation d'un faisceau d'électrons destiné à traverser l'objet étudié entraîne par ailleurs d'autres conséquences dont les effets se font sentir au niveau des autres paramètres de la formule d'ABBE, essentiellement  $n$  et  $\alpha$ .

- Parcours des trajets des électrons dans le vide  
 $n = 1$ .

- L'existence des aberrations de sphéricité et de diffusion conduit à utiliser des ouvertures numériques très petites pour les lentilles-objectifs,  $\theta_{\text{maximum}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  radians (soit 20' à 30' contre 75° en microscopie photonique).

On perd donc sur le pouvoir séparateur en diminuant  $\sin \theta$ . Le gain de pouvoir séparateur d'un microscope électronique par rapport à un microscope optique n'est donc jamais aussi

élevé que 100.000.

Au total, les microscopes électroniques actuels ont des pouvoirs séparateurs de l'ordre de 3 Å, ce qui marque un gain de  $\frac{2000}{3} = 700$  par rapport aux microscopes optiques classiques.

Remarque importante : le pouvoir séparateur d'un microscope électronique dépend de l'épaisseur de la préparation étudiée. Il ne saurait être inférieur à 1/10 de l'épaisseur de la préparation quand celle-ci contient des atomes légers. Si l'on veut donc conserver 3 Å comme pouvoir séparateur, l'épaisseur des préparations ne doit pas excéder 30 Å en présence d'atomes lourds et d'atomes légers. (Cas des coupes étudiées en biologie). Les dépôts ou les coupes atteignent généralement quelques centaines d'Å car il est, par ailleurs, inutile de rechercher, pour l'observation d'objets complexes, pédologiques ou biologiques, des pouvoirs séparateurs de l'ordre de 1'Angström.

c) Les deux autres propriétés sur lesquelles est basée la construction du microscope optique (possibilité de grossir l'image en faisant dévier les rayons lumineux et possibilité d'obtenir un contraste entre les différentes parties de l'image) reçoivent en microscopie électronique des solutions particulières.

d) La déviation du trajet des faisceaux électroniques est réalisée au moyen de lentilles électromagnétiques (fig. 1.b).

e) Le contraste est obtenu :

- soit en utilisant les variations d'épaisseur de la préparation,

- soit en utilisant la propriété qu'ont les atomes de la préparation de diffuser les électrons dans des directions d'autant plus écartées du faisceau incident que le numéro atomique de l'élément est élevé. On interpose alors un diaphragme de contraste dans le plan focal objectif de l'appareil. Ce diaphragme arrête ainsi d'une façon sélective une partie des électrons diffusés par les atomes lourds

de la préparation, donnant des parties qui les contiennent une image moins lumineuse (sur l'écran fluorescent ou sur la plaque photographique) que des parties adjacentes.

B Le microscope électronique classique - pratique de l'utilisation.

1° - Rappel du schéma de l'appareil (fig 1.b) - des différentes parties du microscope électronique :

- un filament constituant la source des électrons,
- des lentilles du condenseur,
- un porte objet,
- des lentilles de l'objectif, et des lentilles du projecteur,
- l'image se forme sur un écran fluorescent.

2° Préparation des échantillons :

Les principales difficultés rencontrées pour l'observation des argiles en microscopie électronique, se trouvent dans la préparation des échantillons.

La grille porte objet du microscope ( $\emptyset = 3,05$  mm) étant habillée d'une membrane transparente aux électrons (film de carbone évaporé sous vide), il faut déposer sur celle-ci une partie goutte d'une suspension du sol ne contenant pas plus de quelques microgrammes de matière dans de l'eau bidistillée. En principe, l'argile se répartit à peu près uniformément sur le carbone recouvrant la grille. Le séchage s'effectue soit à l'air et nécessite alors de grande précautions pour empêcher des poussières de se mêler à la préparation.

La mise en suspension d'échantillons de sols n'ayant subi aucune préparation préliminaire nécessite dans certains cas la dispersion à l'aide d'ultrasons. Ce procédé a l'avantage de cliver les particules dont les feuillets trop nombreux ne permettraient pas

une diffraction de couche mince.

2° - Résumé des caractéristiques des microscopes optiques, électroniques.

A) Microscopes optique classique

- Utilise la traversée d'une préparation transparente par des rayons lumineux du spectre visible ( $0,4 \mu < \lambda < 0,8$ ).
- Le trajet des rayons est orienté par des lentilles de verre convergentes.
- Le contraste est obtenu par l'absorption différentielle du faisceau par les constituants de l'objet.
- Pouvoir séparateur, en lumière blanche,  $\neq$  2000 Å.
- Grossissement utile maximum 1000.

B) Microscope électronique conventionnel

- Utilise la traversée des préparations par des électrons accélérés.
- Les longueurs d'onde associées à l'électron sont fonction de la tension d'accélération. Pour V variant de 50 à 100 kV,  $\lambda$  varie de 0,05 Å à 0,038 Å.
- Utilise le contraste obtenu par l'action d'un diaphragme de contraste situé dans le plan focal objectif.
- Pouvoir séparateur maximum 3 Å.
- Le pouvoir séparateur est fonction de l'épaisseur de la préparation. Pour obtenir un pouvoir séparateur voisin de 10 Å l'épaisseur maximum de la préparation ne doit pas dépasser 300 Å en présence d'éléments lourds, et 1500 Å ( $0,1 \mu$ ) en présence d'éléments légers.
- Grossissement 200 à 300 000.

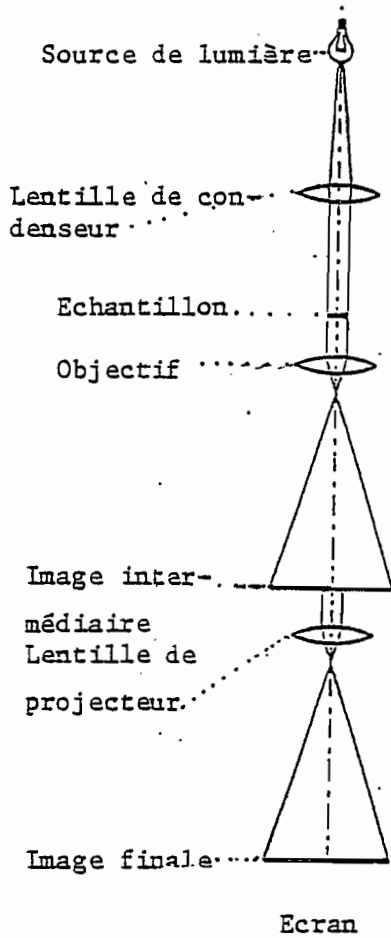
C) Résultats et interprétations

Voir clichés ci-joints.



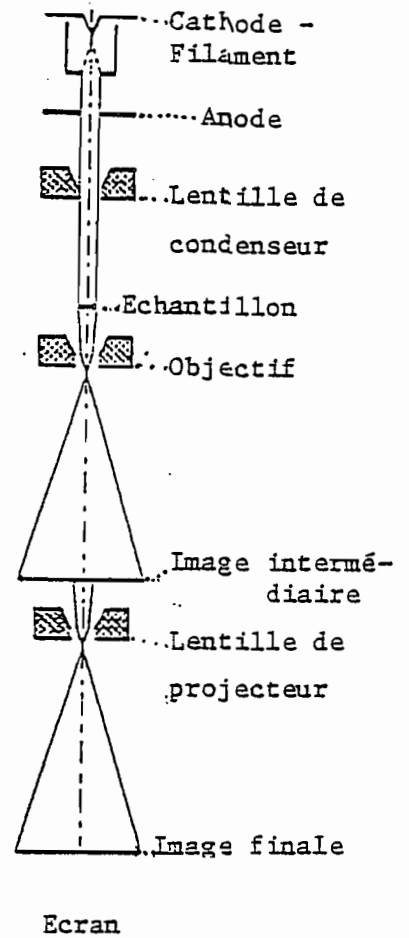
Les observations des échantillons de fractions de sol ont été effectués à l'aide du microscope électronique en service aux S S C de l'ORSTOM. Il s'agit d'un microscope électronique à transmission JEOL JEM LOOU.

MICROSCOPE  
OPTIQUE



a)

MICROSCOPE  
ELECTRONIQUE



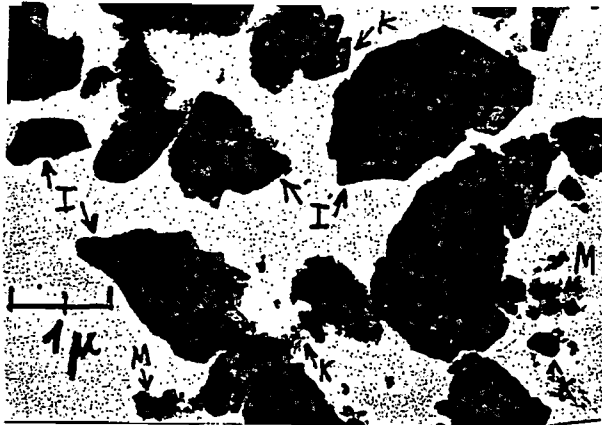
b)

Figure 1. Représentation schématique du trajet des rayonnements.  
 a) Dans un microscope photonique à projection  
 b) Dans un microscope électronique.

Echantillon n° 1

Grossissement x 10.000  
(négatif)

- Bainem

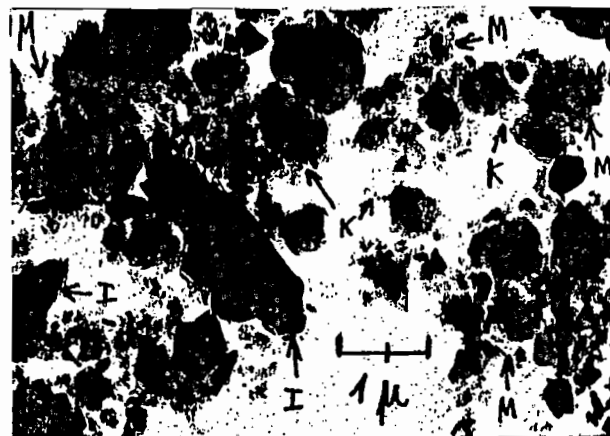


Eléments minéraux argileux : I Illite  
M Montmorillonite



Echantillon n° 2

Médea.



grossissement x 10.000 (négatif)

- Eléments minéraux argileux :
- M Montmorillonite
  - K Kaolinite
  - I Illite

Echantillon n° 3

grossissement x 10.000 (négatif)

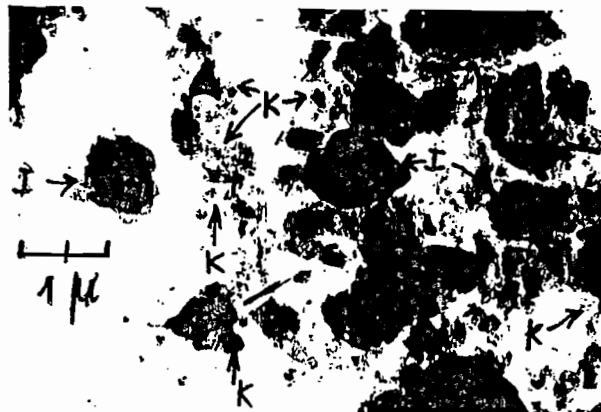
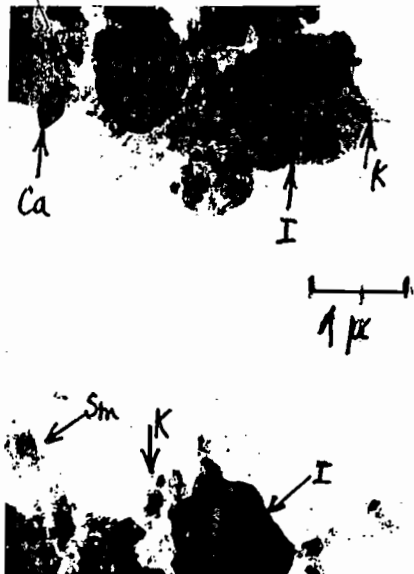
Tenes



Eléments minéraux argileux : K - kaolinite

I - Illite

Q - Quartz



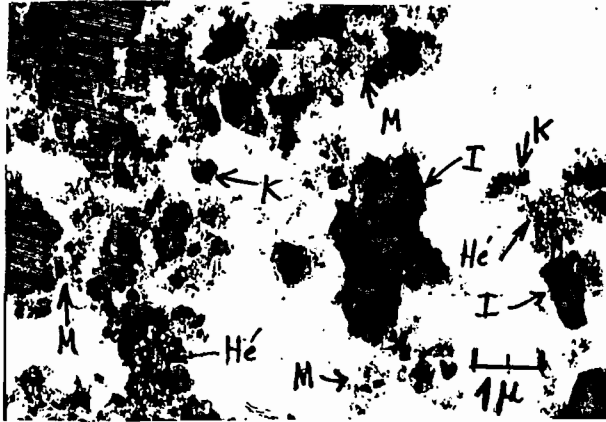
Echantillon n° 5

Oued - Oghat

grossissement x 10.000 (négatif)

Eléments minéraux argileux :

Ca - Calcite  
 K - Kaolinite  
 I - Illite  
 Sm - Smectite



Echantillon n° 6

Taourira

Grossissement x 10.000 (négatif)

Elements minéraux argileux :

- I - Illite
- K - Kaolinite
- M - Montmorillonite
- He - Hématite





### CONCLUSION

---

La spectrométrie d'absorption atomique "sans flamme" est une nouvelle utilisation de l'absorption atomique. Le remplacement du système nébuliseur - brûleur par un four chauffé électriquement donne une orientation nouvelle aux recherches dans le domaine de l'absorption atomique.

La grande liberté de choix des temps et des températures des différentes étapes de l'atomisation permet à l'inverse de la flamme d'adapter les conditions de l'analyse à chaque cas particulier.

Nous avons cherché principalement dans cette étude à préciser les mécanismes d'atomisation de quelques éléments en milieu simple (mis en solution par attaque acide et en milieu complexe (composé d'anions ou de cations étrangers)).

Il nous est apparu que la recherche des conditions optimales de travail était d'une importance capitale. Il est maintenant sûr que l'analyse doit comporter trois cycles de chauffage différents. L'étape la plus importante est celle de la décomposition souvent considérée comme un intermédiaire facultatif.

Un choix défavorable des conditions de programmation conduit à de mauvais résultats.

Une température de décomposition trop élevée entraîne une perte par volatilisation d'une partie de l'élément étudié. Tandis

qu'une température de décomposition trop faible entraîne une dégradation insuffisante des sels contenus dans l'échantillon et par suite la volatilisation de l'élément est incomplète.

Une température d'atomisation trop basse conduit à une volatilisation incomplète et par suite à une pollution du four pour la prise d'essai suivante. Par mesure de précaution il vaut mieux choisir une température d'atomisation supérieure de 100° C à 200° C à la température optimale.

Le processus d'atomisation dépend essentiellement de la nature de la molécule dans laquelle se trouve engagé l'élément à doser.

Le milieu de l'échantillon peut transformer la molécule dans laquelle se trouve engagé l'élément en un autre composé, par suite le processus d'atomisation est modifié. Ceci est particulièrement sensible dans le cas des éléments volatils.

Le processus d'atomisation du chlorure de cadmium fait intervenir le sel  $\text{CdCl}_2$  en milieu aqueux où chlorhydrique tandis qu'en milieu oxydant (acide nitrique) c'est l'oxyde  $\text{CdO}$  qui est à l'origine de l'atomisation du cadmium.

Cette nouvelle méthode d'analyse est appelée à avoir de nombreuses applications :

- Dans le domaine de la chimie : dosage de microtraces en milieu simple et en milieu complexe, étude des propriétés physiques des composés (détermination des points de fusion et d'ébullition, stabilité des molécules), réactions d'oxydo-réduction et de décomposition thermiques.

- Dans le domaine de la physique : mesure des coefficients de diffusion des atomes en phase vapeur.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Spectrométrie d'absorption atomique atomique , applications à l'analyse chimique ; tome I et II par M. PINTA.

- Application de l'atomisation par voie thermique à la détermination de quelques éléments traces dans les sols et les roches. Vol 2 - Année 1973, par C. RIANDEY et M. PINTA.

- Les éléments traces dans les sols, travaux et documents de l'ORSTOM n° 11 année 1971, par H. AUBERT et M. PINTA.

- Recherche et dosage des éléments traces par M. PINTA.

- L'analyse qualitative et les réactions en solution, par G. CHARLOT.

- Eléments d'Ecologie et d'Agronomie. Tome I et II par Jean DUTHIE.

- Précis de Pédologie. Tome I et II, par DU CHAUFFOUR.

- Précis de pétrographie par Jean JUNG.

- Minéralogie des argiles par S. CAILLERE et S. HENIN

- Analyse minéralogique des sols argileux par I. A. VOINOVITCH.