

Influence de la vitesse de chauffage sur l'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique. Applications aux éléments volatils, cadmium et plomb

C. RIANDEY, R. GAVINELLI et M. PINTA

ORSTOM, Laboratoire de Spectrographie, 70-74 Route d'Aulnay, 93140 Bondy, France

(Received 28 May 1980)

Resumé—On étudie les avantages apportés en absorption atomique électrothermique par le chauffage rapide (plus de $2000^{\circ}\text{C s}^{-1}$) au dosage des éléments volatils. Il s'agit de maîtriser les effets de matrice, en particulier les très fortes absorptions non spécifiques. On montre que, contrairement au chauffage normal, le chauffage rapide permet, maintenant, d'atomiser un élément volatil sans pratiquement covolatiliser sa matrice, par suite du déplacement des températures optimales d'atomisation.

Des exemples d'application sont donnés: dosage direct de Cd et Pb (atomisés respectivement à 900 et 960°C seulement) dans des milieux type eau de mer. La méthode doit être applicable à d'autres matrices covolatilisant normalement avec d'autres éléments. Les mécanismes d'atomisation en chauffage rapide sont aussi examinés.

Abstract—The advantages of electrothermal atomization by rapid heating (faster than $2000^{\circ}\text{C s}^{-1}$) in atomic absorption for the determination of volatile elements are studied. The aim is to control the matrix effects, particularly the very high non-specific absorptions. It is shown that, unlike normal heating, now rapid heating makes it possible to atomize a volatile element without hardly covolatilizing its matrix, as a result of the change in the optimum atomization temperatures.

Application examples are given: direct determination of cadmium and lead (atomized respectively at only 900 and 960°C) in sea water and related products. This method is likely to be applicable to other matrices which covolatilize normally with other elements. The mechanisms of atom formation in rapid heating are also investigated.

INTRODUCTION

LES AVANTAGES du chauffage rapide sont connus depuis quelque temps [1, 2]. Ces dernières années, les constructeurs ont commercialisé des fours graphite à chauffage rapide et en ont vanté les mérites pour le cycle atomisation [3-8].

Les effets des vitesses de montée en température des fours ont aussi fait l'objet de quelques études [9-12].

Généralement, ces travaux visent essentiellement deux points: l'amélioration du rendement d'atomisation, c'est-à-dire de la sensibilité, et l'amélioration de la durée de vie des tubes graphite.

Nous nous proposons d'examiner, ici, les possibilités offertes par le chauffage rapide sur la maîtrise des effets de matrice, en particulier des fortes absorptions non

[1] G. LUNDGREN et G. JOHANSSON, *Talanta* **21**, 257 (1974).

[2] G. LUNDGREN, L. LUNDMARK et G. JOHANSSON, *Anal. Chem.* **46**, 1028 (1974).

[3] J. A. BUONO, L. P. MORGENTHAUER et V. J. LUCIANO, *Comm. à la 2nd Joint Conference of the Chemical Institute of Canada and the American Chemical Society, Montréal* (1977).

[4] C. B. MULLINS et J. C. MOORE, *Comm. aux 20th CSI et 7th ICAS, Prague* (1977).

[5] J. E. CANTLE, *Comm. aux 20th CSI et 7th ICAS, Prague* (1977).

[6] B. WELZ et E. WIEDEKING, *Comm. aux 20th CSI et 7th ICAS, Prague* (1977).

[7] J. E. CANTLE et C. KIRBY, *Comm. à la Fourth SAC Conference on Analytical Chemistry, Birmingham* (1977).

[8] J. A. BUONO, L. P. MORGENTHAUER et V. J. LUCIANO, *Comm. à la 28th Pittsburgh Conference on*

spécifiques causées par des milieux très chargés en sels, chlorure de sodium par exemple. Des essais ont été effectués dans ce sens, sur les premiers atomiseurs de ce type, par MANNING *et al.* [13], FERNANDEZ [14] (HGA 2200) et par WELZ *et al.* [15] (HGA 76 B).

Au moyen des atomiseurs normaux, l'on sait assez facilement déterminer un élément réfractaire dans une matrice plus volatile. Il est évident que si l'analyte supporte sans perte un prétraitement thermique à température élevée (dans certains cas jusqu'à 1800°C), sa matrice peut s'en trouver considérablement simplifiée. Cette séparation par volatilisation *in situ* minimise donc les éventuelles perturbations.

Par contre, dans le cas inverse, à savoir le dosage d'un élément volatil dans une matrice plus réfractaire, de sérieuses difficultés apparaissent.

L'idéal serait d'atomiser l'élément à doser sans volatiliser sa matrice. Malheureusement, l'expérience montre qu'il y a souvent covolatilisation, ce qui conduit à envisager une troisième situation: l'analyte et sa matrice sont de volatilité analogue. Il s'ensuit que la volatilisation, plus ou moins sélective de l'élément, devient extrêmement critique.

De nombreuses solutions ont été proposées. Elles portent toutes sur des séparations. Les principales sont les suivantes (limitées au cadmium et au plomb dans les eaux de mer et autres milieux semblables).

(i) Séparations préalables

(a) Extraction par les systèmes APDC/MIBC [16], APDC/CCl₄ ou C₂Cl₄ [17], DDC/CHCl₃ [18], etc.

(b) Coprécipitation avec l'hydroxyde de zirconium à pH 9 [19], avec le complexe cobalt-APDC à pH 2 [20].

(c) Electrodeposition directe sur le tube graphite [21].

(d) Adsorption sur Bio-glas-200 [22], sur résines échangeuses d'ions, notamment sur "Chelex 100" [23, 24]. Il faut noter que la résine peut aussi directement être introduite dans le four.

Ces séparations ne sont pas toujours satisfaisantes: BENGTSSON *et al.* [25] doivent encore corriger des interférences causées par les sels co-extraits.

(ii) Séparations *in situ* (par volatilisation)

Au moyen d'additifs convenables, deux types de modifications sont recherchés.

(a) Rendre l'analyte moins volatil: par conversion en phosphates par exemple [26-29].

[13] D. C. MANNING, J. D. KERBER et M. D. AMOS, *Comm. à la 28th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland* (1977). *Atomic Absorption Application Study* No. 636.

[14] F. J. FERNANDEZ, *Atomic Absorption Application Study* No. 639, Perkin-Elmer (1977); cf. [13].

[15] B. WELZ, E. WIEDEKING et W. SIGL, *Comm. à l'International Symposium on Microchemical Techniques, Davos* (1977). *Applied Atomic Absorption Spectroscopy* No. 7E.

[16] S. SABET et C. L. CHAKRABARTI, *Comm. au 25th Canadian Spectroscopy Symposium, Mont Gabriel, Québec* (1978).

[17] K. R. SPERLING, *Z. Anal. Chem.* **292**, 113 (1978).

[18] A. L. RYABININ et E. A. LAZAREVA, *Zh. Anal. Khim.* **33**, 298 (1978).

[19] A. SATO et N. SAITOH, *Bunseki Kagaku* **25**, 663 (1976).

[20] E. A. BOYLE et J. M. EDMOND, *Anal. Chim. Acta* **91**, 189 (1977).

[21] G. E. BATLEY et J. P. MATOUSEK, *Comm. au 4th Australian Symposium on Analytical Chemistry, Brisbane* (1977).

[22] T. S. WASCO et J. L. FASCHING, *Comm. à la 29th Pittsburgh Conference, Cleveland* (1978).

[23] J. LAMATHE, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **C286**, 393 (1978).

[24] I. A. VOINOVITCH, *Génie Civil, Spectrométrie d'Absorption Atomique* (édité par M. PINTA), Vol. 2, Chapitre 10, p. 584. Masson, Paris (1979).

[25] M. BENGTSSON, L. G. DANIELSSON et B. MAGNUSSON, *Anal. Lett.* **12**, 1367 (1979).

[26] J. P. MATOUSEK et K. G. BRODIE, *Anal. Chem.* **45**, 1606 (1973).

[27] K. G. BRODIE et J. P. MATOUSEK, *Anal. Chim. Acta.* **69**, 200 (1974).

[28] R. D. EDIGER, *Atom. Absorption Newsllett.* **14**, 127 (1975).

[29] H. BENARD, Thèse, Paris (1979).

(b) Rendre la matrice (NaCl) plus volatile: par addition de NH_4NO_3 [30], de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [31].

Malgré ces prétraitements chimiques, des absorptions non spécifiques importantes subsistent. Leur correction instrumentale risque alors de n'être que partielle ou impossible.

Aujourd'hui, les fours à chauffage rapide autorisent ce type de détermination (par exemple Cd et Pb dans l'eau de mer) sans difficulté particulière, directement, unique

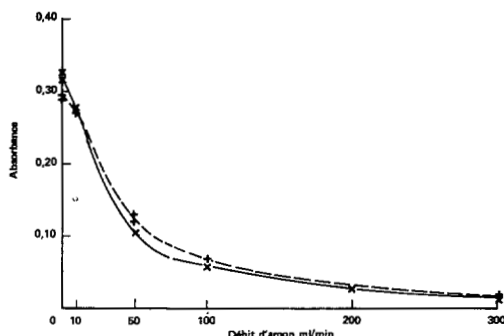


Fig. 1. Plomb ($10 \mu\text{l}$ à $0,2 \mu\text{g ml}^{-1}$). Effet du débit d'argon sur l'absorbance en chauffage normal (—) et en chauffage rapide (---). Prétraitement thermique: 20 s à 700°C (montée en 5 s). Atomisation: chauffage normal: 5 s à 2000°C ; chauffage rapide: 5 s à 1125°C . Conditionnement du tube: 5 s à 2000°C .

La légende des températures pointées sur les diagrammes est la suivante: D = décomposition en oxyde; d = autres décompositions; F = fusion; E = ébullition; S = sublimation; $Tr(g)$ = transition liquide-gaz.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Chauffage normal et chauffage rapide (en l'absence de matrice)

Les doubles courbes prétraitement thermique-atomisation du plomb et du cadmium, en milieu simple (nitrates dans HNO_3 0,5%), sont comparées dans les deux modes de chauffage.

1.1 *Cadmium*. La Fig. 2 offre un exemple du résultat obtenu. En chauffage rapide l'absorbance maximale du cadmium se situe à une température extrêmement basse, de l'ordre de 900°C seulement, contre 1800°C en chauffage normal. Il existe une différence considérable d'environ 900°C entre les températures optimales dans les deux modes de chauffage. Cette différence, bien sûr, est susceptible d'être mise à profit à des fins analytiques. En deçà de 850 – 800°C , les courbes d'atomisation en chauffage rapide ne peuvent être précisées avec notre appareillage: l'émission du tube graphite devient

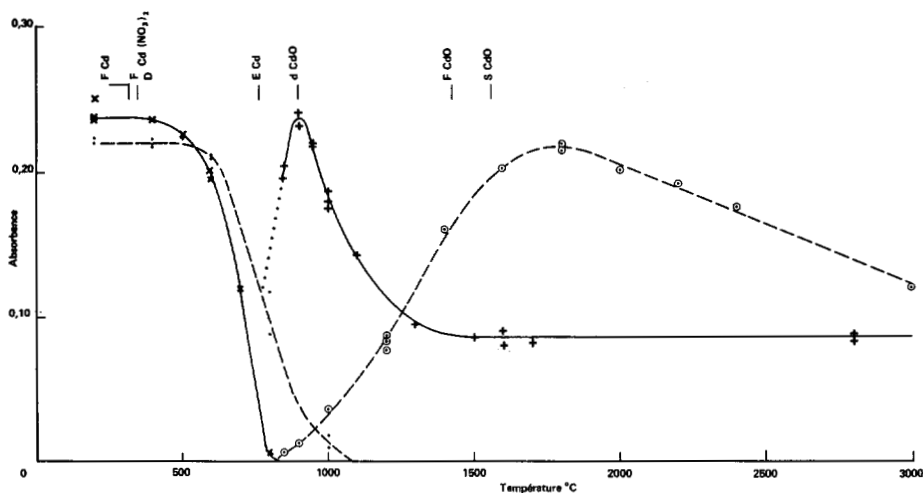


Fig. 2. Cadmium $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$ ($10 \mu\text{l}$ à $0,004 \mu\text{g ml}^{-1}$). Programmation variable en chauffage normal (—) et en chauffage rapide (---) dans un milieu HNO_3 0,5%. Prétraitement thermique: 20 s à 400° (montée en 10 s). Atomisation: arrêt du balayage en argon (5 s avant); chauffage normal: 5 s à 1800°C ; chauffage rapide: 5 s à 900°C . Conditionnement du tube: 3 s à 2000°C (montée en 3 s).

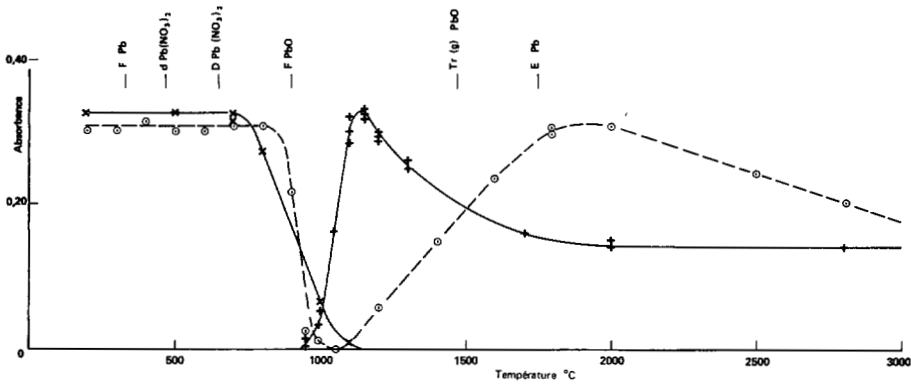


Fig. 3. Plomb $[Pb(NO_3)_2]$ ($10 \mu l$ à $0,2 \mu g ml^{-1}$). Programmation variable en chauffage normal (— —) et en chauffage rapide (—) dans un milieu HNO_3 0,5%. Prétraitement thermique: 20 s à $700^\circ C$ (montée en 10 s). Atomisation: débit d'argon réduit à $10 ml mn^{-1}$ (5 s avant); chauffage normal: 5 s à $1900^\circ C$; chauffage rapide: 5 s à $1130^\circ C$. Conditionnement du tube: 3 s à $2200^\circ C$ (montée en 3 s).

alors insuffisante pour permettre de calibrer la photodiode et donc de contrôler la température. Notons que le programme électrothermique comporte un dernier cycle à $2000^\circ C$. Ce cycle nommé "conditionnement" est un nettoyage du tube avant l'essai suivant. Il est indispensable lorsque l'élément est atomisé à basse température, donc notamment, en chauffage rapide car, alors, sa volatilisation n'est que partielle et il en subsiste dans le tube. Ce cycle servira aussi, plus loin, à éliminer la matrice.

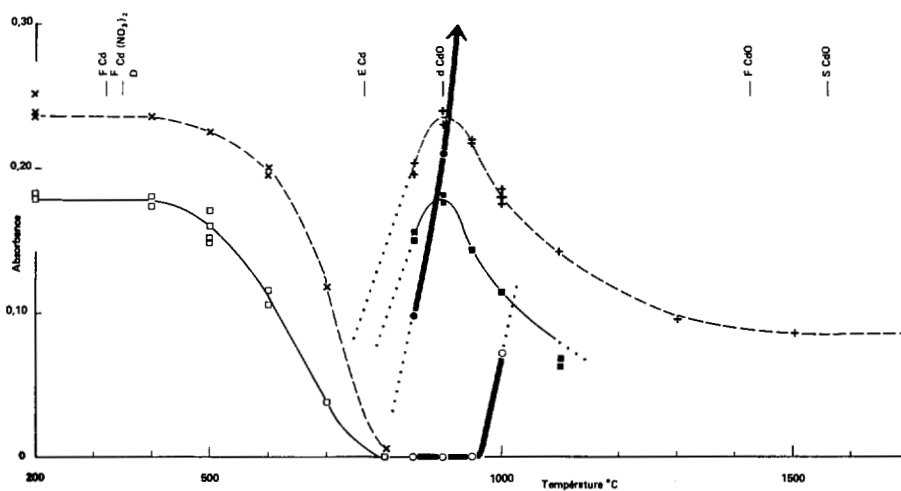


Fig. 4. Cadmium $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$ ($10 \mu\text{l}$ à $0,004 \mu\text{g ml}^{-1}$). Programmation variable avec chauffage rapide en présence et en l'absence d'une matrice NaCl 35% à 228,8 nm. Correction de fond. (— —) sans NaCl: Prétraitement thermique: 20 s à 400°C (montée en 10 s). Atomisation: 5 s à 900°C, arrêt de l'argon 5 s avant. Conditionnement du tube: 3 s à 2000°C (montée en 3 s). (—) avec NaCl: même programme. (—) absorption non spécifique de NaCl ultra-pur, à la même longueur d'onde, avec (O) et sans (●) correction de fond.

Un autre exemple de diagramme obtenu dans des conditions différentes est donné Fig. 7. A l'inverse de ce qui précède, le prétraitement thermique est effectué ici à

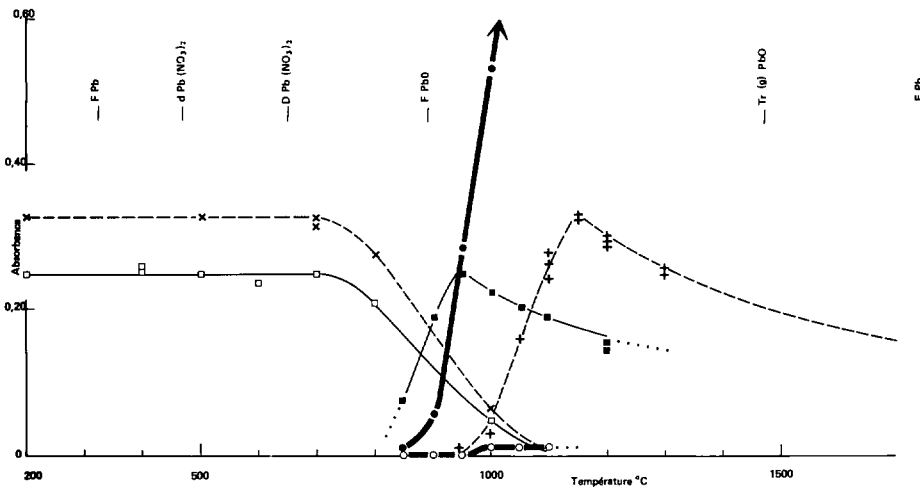


Fig. 6. Plomb $[Pb(NO_3)_2]$ ($10 \mu l$ à $0,2 \mu g ml^{-1}$). Programmation variable avec chauffage rapide en présence et en l'absence d'une matrice NaCl 35% à $283,3 nm$. Correction de fond. (— — —) sans NaCl: Prétraitement thermique: 20 s à $700^\circ C$ (montée en 10 s). Atomisation: 5 s à $1130^\circ C$, argon réduit à $10 ml mn^{-1}$, 5 s avant. Conditionnement du tube: 3 s à $2200^\circ C$ (montée en 3 s). (—) avec NaCl: même programme mais atomisation à $960^\circ C$. (—●—) absorption non spécifique de NaCl ultra-pur, à la même longueur d'onde, avec (○) et sans (●) correction de fond.

cadmium que sur celui du plomb, est parfois observée. Elle est aussi signalée par L'vov *et al.* [33] qui, pour l'éliminer, proposent l'addition de lithium formant une combinaison thermiquement stable, LiCl. (Quoique de volatilité analogue, LiCl a une énergie de dissociation supérieure à celle de NaCl).

CZOBİK et MATOUSEK [34] en attribuent l'effet à la formation en phase vapeur de chlorures de l'analyte qui diminuent d'autant la population d'atomes absorbants. Cette dépression n'est toutefois pas systématique. La Fig. 7 montre, par exemple, que le signal du plomb est identique en présence et en l'absence de NaCl. De toute manière,

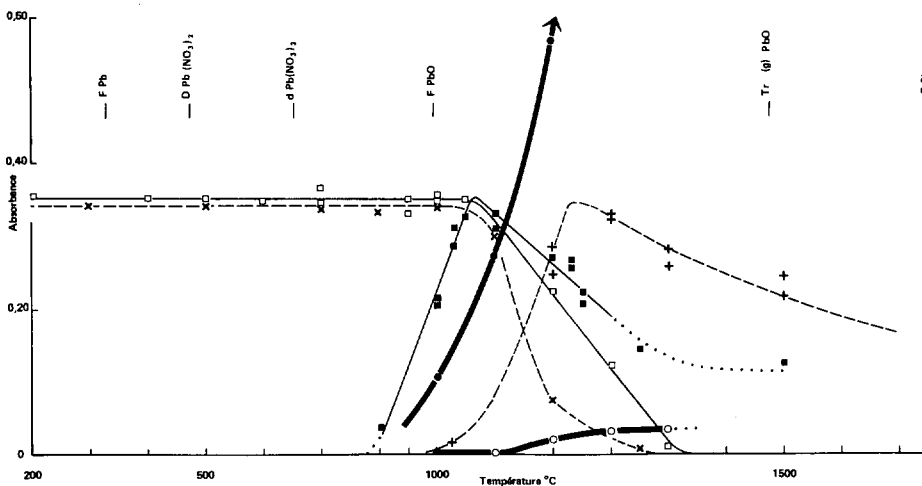


Fig. 7. Plomb $[Pb(NO_3)_2]$ ($10 \mu l$ à $0,2 \mu g ml^{-1}$). Programmation variable avec chauffage rapide en présence et en l'absence d'une matrice NaCl 35% à $283,3 nm$. Correction de fond. (— — —) sans NaCl: Prétraitement thermique: 1 s à $800^\circ C$ (montée en 9 s), refroidissement 3 s à $600^\circ C$. Atomisation: 6 s à $1130^\circ C$, argon réduit à $10 ml mn^{-1}$, 3 s avant. Conditionnement du tube: 6 s à $2000^\circ C$. (—) avec NaCl: même programme mais atomisation à $960^\circ C$. (—●—) absorption non spécifique de NaCl à $280,2 nm$ avec (○) et sans (●) correction de fond.

[33] B. V. L'VOV, L. A. PELIEVA et A. I. SHARNOPOL'SKII, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **28**, 19 (1978).

[34] E. J. CZOBİK et J. P. MATOUSEK, *Anal. Chem.* **50**, 2 (1978).

ce type de perturbation dépend beaucoup du programme électrothermique adopté. Il paraît douteux que la molécule NaCl soit dissociée aux températures d'atomisation programmées. Ce problème d'interférence n'est pas étudié ici. Il est résolu, à toutes fins utiles, par la méthode de l'étalonnage complexe, c'est-à-dire en ajoutant NaCl aux étalons. Dans le cas considéré, c'est la méthode la plus simple.

4. Applications

D'après la littérature, l'eau de mer contient "naturellement" de 0,002 à 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ de cadmium et de 0,3 à 4 $\mu\text{g l}^{-1}$ de plomb. Etant donné la sensibilité de l'absorption atomique électrothermique, seules les teneurs maximales peuvent être déterminées directement. En revanche, les eaux de mer polluées tombent parfaitement dans le domaine analytique de la méthode. Toujours est-il que dans une matrice "eau de mer" les programmes optima mis au point sont résumés dans les Tableaux 1 et 2.

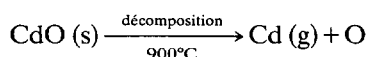
La température optimale d'atomisation étant assez critique, il faut la vérifier avec son propre appareillage. Ce type de programme semble convenir à toutes sortes d'eaux salées, de toutes origines, naturelles ou industrielles, eaux de lagunes, saumures...

5. Mécanisme d'atomisation en chauffage rapide

Il est évident que la réduction dans le temps de l'atomisation, grâce à une montée rapide en température, augmente, à un instant t , la densité d'atomes traversant le faisceau de la cathode. Ceci n'explique pas tout, et en particulier la considérable différence de températures optimales d'atomisation observée. Selon nous, cette différence proviendrait d'un changement des mécanismes d'atomisation en chauffage rapide par rapport au chauffage plus lent.

5.1 *Cadmium*. On sait qu'en chauffage normal le cadmium est atomisé par dissociation moléculaire de CdO gazeux [32, 35-37].

En chauffage rapide, la coïncidence à 900°C de la température d'atomisation maximale avec la température de décomposition de CdO solide est frappante (Figs. 2 et 4). A cette température, le cadmium est gazeux. Il s'agit donc d'une vaporisation dissociative, c'est-à-dire d'une dissociation à l'état solide. La réaction d'atomisation est alors la suivante:



5.2 *Plomb*. Il est connu que l'atomisation du plomb, après carbo-réduction de l'oxyde jusqu'à l'état métallique, est normalement une simple vaporisation du métal (voir les mêmes auteurs que ci-dessus). En chauffage rapide, l'absorbance est maximale bien avant le point d'ébullition de Pb, aussitôt après la fusion de PbO (Figs. 3, 6 et 7); le précurseur (espèce chimique donnant directement les atomes absorbants) n'est donc plus Pb mais plutôt PbO. La réaction d'atomisation est moins évidente que dans le cas

Tableau 1. Programme optimum mis au point pour le cadmium dans une matrice "eau de mer"

Cycle	1	2	3	4	5	6
Température, °C	110	400	400	900	20	2000
Temps de montée, s	10	10	1	0	1	3
Temps d'isotherme, s	15	15	4	5	4	3
Débit d'argon, ml mn ⁻¹	300	300	0	0	300	300

[35] C. RIANDEY, *Les perturbations. Spectrométrie d'Absorption Atomique* (édité par M. PINTA), Vol. 1, Chapitre 3, p. 82. Masson, Paris (1979).

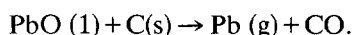
[36] R. E. STURGEON, C. L. CHAKRABARTI et C. H. LANGFORD, *Anal. Chem.* **12**, 1793 (1976).

[37] R. E. STURGEON, C. L. CHAKRABARTI, *Prog. Anal. Atom. Spectrosc.* 1/2, 132 (1978).

Tableau 2. Programme optimum mis au point pour le plomb dans une matrice "eau de mer"

Cycle	1	2	3	4	5	6
Température, °C	110	700	700	960	20	2200
Temps de montée, s	10	10	1	0	1	3
Temps d'isotherme, s	15	15	4	5	4	3
Débit d'argon, ml mn ⁻¹	300	300	10	10	300	300

du cadmium. Il pourrait s'agir d'une réduction dissociative [38], seule réaction pouvant produire le plomb élémentaire à l'état gazeux aux températures considérées (960–1130°C seulement):



En chauffage rapide, les précurseurs et les réactions d'atomisation peuvent donc, dans certains cas, notablement différer et expliquer ainsi les phénomènes étudiés et exploités ici.

CONCLUSIONS

Si le dosage direct d'un élément volatil, tel le plomb, dans des matrices plus réfractaires (produits silicatés), a déjà pu être résolu en chauffage normal [39] mais non celui du cadmium, le cas des matrices de volatilité analogue n'avait pas vraiment trouvé de solution. Le chauffage rapide est venu combler cette lacune. Grâce à lui, il est devenu parfaitement possible de "sortir" un élément volatil de sa matrice, sans pratiquement volatiliser cette dernière et par suite de minimiser les habituelles perturbations qui rendent les dosages directs impossibles ou inexacts. N'oublions pas que l'absorption atomique électrothermique est l'une des rares méthodes capables d'auto-riser, *in situ*, la mesure de l'analyte en l'absence de tout ou partie de sa matrice. Il était dommage de ne pas bénéficier de cet avantage aussi pour les éléments volatils.

L'analyse des eaux salées ne représente qu'une application limitée des recherches effectuées. L'intérêt réside davantage dans le principe du procédé. Le chauffage rapide peut être appliqué à tous les problèmes de covolatilisation, principalement en vue de minimiser les très fortes absorptions non spécifiques, voire les interférences chimiques. Ce peut être le moyen de rendre la volatilisation de l'élément dosé plus sélective. Sans vouloir trop généraliser, beaucoup d'analyses de produits chargés en corps qui covolatilisent lors de l'atomisation en chauffage relativement lent, gagneraient à être traités par le mode rapide. Enfin, dans ce genre de matrices, le plomb et le cadmium ne sont pas les seuls à bénéficier des améliorations décrites. Il semble que ce soit aussi le cas des éléments suivants: Au, Bi, Co, Cu, Fe, Mn, Sn, Zn . . .

Ce dernier progrès de l'instrumentation n'a pas, semble-t-il, été apprécié à sa juste valeur.

[38] W. C. CAMPBELL et J. M. OTTAWAY, *Talanta* **21**, 837 (1974).

[39] C. RIANDEY, P. LINHARES et M. PINTA, *Analisis* **6**, 303 (1975).