

Récents progrès dans l'étude des mécanismes des perturbations en spectrométries de flammes

Quelques problèmes non encore résolus

C. RIANDEY

Laboratoire de Spectrographie, O.R.S.T.O.M. — 93 - Bondy

L'absorption atomique, comme toute méthode d'analyse finalement, n'échappe pas aux effets du milieu analysé sur l'élément dosé, c'est-à-dire aux effets de matrice. Il faut bien penser que l'appareillage, même très perfectionné (et c'est le cas) ne permet généralement pas d'éviter les perturbations — ou interférences si l'on préfère —, surtout celles qui sont habituellement qualifiées de chimiques. Autrement dit, on ne peut guère les corriger instrumentalement. Malheureusement, dans les milieux complexes et singulièrement dans les milieux silicatés, les résultats analytiques sont largement dépendants de la composition de ces milieux. Sans dramatiser, l'obtention de résultats corrects suppose un minimum de connaissance des diverses perturbations. L'analyste se doit donc d'accorder une attention toute particulière à ces problèmes.

Etant donné que ces dernières années ont été très fructueuses dans ce domaine, je voudrais un peu faire le point sur cette question, ceci d'une façon générale. J'insisterai plus particulièrement sur les processus mal connus ou mal interprétés jusqu'ici et aussi sur ceux qui sont encore inconnus ou hypothétiques, mais qu'il importe d'élucider. Tout ce qui va suivre est en général valable non seulement en spectrométrie d'absorption atomique mais aussi pour les deux méthodes-sœurs complémentaires : l'émission et la fluorescence atomiques de flamme.

On distingue généralement des perturbations spectrales, physiques et chimiques.

I. PERTURBATIONS SPECTRALES

Ce sont toutes des superpositions dans la bande passante du monochromateur, de radiations soit émises, soit absorbées.

1. Superpositions de raies.

En absorption atomique, il est certain qu'elles sont tout de même très rares. Je voudrais plutôt attirer l'attention sur un phénomène parallèle plus gênant. On sait que l'émission-flamme est en principe éliminée par la modulation en phase de la cathode et du récepteur. Cependant, le détecteur, lui, reçoit tous les signaux, alternatifs et continus. Ainsi, on signale rarement que l'émission-flamme du sodium rend — pour nombre d'éléments — les lectures difficiles en augmentant le bruit du détecteur, voire parfois impossibles en le saturant (De WAELE, 1969). On trouve quelquefois une raie d'émission du sodium voisine de celle de l'élément dosé. Si ce n'est pas le cas, comment alors expliquer le phénomène ?

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

Collection de Référence

12 DEC. 1972

n°

5822 Peda.

Ceci ne peut s'expliquer, semble-t-il, que par une dispersion parasite atteignant le photomultiplicateur.

2. Superposition d'une bande.

Si la superposition de raies ne peut théoriquement être que partielle, par contre les bandes, mêmes discontinues, sont susceptibles de recouvrir totalement une raie. Ces bandes sont dues à la présence dans la flamme de molécules de tiers corps, volatilisées, mais non dissociées. On dit alors qu'il y a *absorption moléculaire* et on cite la superposition de la bande CaOH à la raie du baryum à 553,5 nm (et celle de la bande SrO à la raie du lithium).

Ainsi que quelques autres, nous avons constaté que l'absorption du baryum augmente bien, mais ceci en raison de sa désionisation par le calcium. Si absorption moléculaire il y a, elle est faible. Donc, si théoriquement des absorptions moléculaires dues aux matrices peuvent se produire dans les flammes, pratiquement elles n'ont pas encore été clairement mises en évidence.

Par contre, l'émission moléculaire de CaOH (ainsi que de LaO) gêne le dosage du baryum, en saturant aussi le détecteur (tout comme l'émission atomique, signalée précédemment). En définitive, ces bandes sont plus émissives qu'absorbantes.

De plus, on observe que des émissions dues au lanthane et au strontium gênent aussi la raie d'ion du baryum à 455,4 nm, bien qu'encore une fois, on ne connaisse pas d'espèces émissives de ces éléments à cette longueur d'onde.

En définitive, la présence dans les flammes d'espèces chimiques très émissives est une cause habituellement non signalée de graves perturbations.

II. PERTURBATIONS PHYSIQUES

Elles sont nommées ainsi car elles font intervenir les propriétés physiques des solutions (salinité, viscosité, etc.) qui agissent sur l'alimentation de la flamme en aérosol, et qui modifient les propriétés physiques de la flamme elle-même.

Il faut signaler que si l'on dispose d'un appareil à deux canaux, la méthode de l'étalonnage interne que l'on commence à employer en absorption atomique, est *instrumentalement* souveraine contre ces effets de matrice physiques... sauf en ce qui concerne l'un des effets de la forte salinité sur l'une des propriétés physiques des flammes : leur transparence. Il s'agit du « scattering effect », c'est-à-dire de la diffraction de la lumière sur particules liquides et solides dans la flamme. Mais les composés matriciels gazeux, présents dans l'espace d'absorption entraînent, eux aussi des pertes d'énergie lumineuse qui produisent le fond. On a également trouvé un moyen instrumental pour corriger cette perturbation : c'est le correcteur de fond (dit aussi correcteur d'absorption non spécifique ou encore non atomique). Son principe est le suivant : ce qui n'est pas spécifique est détecté grâce au spectre continu émis par une lampe deutérium. Par compensation (ou soustraction pour un double canal) le résultat sort automatiquement corrigé. Ce dispositif, comme son nom l'indique, est sensé éliminer aussi les perturbations par absorption moléculaire — dont j'ai déjà parlé — si tant est qu'elles existent, en absorption atomique classique, à flamme. Dans ce dernier cas surtout, l'emploi d'une lampe à iode ou à filament serait nécessaire (la lampe au deutérium étant moins efficace au-delà de 250 nm). Mais apparemment ces lampes sont encore à expérimenter.

III. PERTURBATIONS CHIMIQUES

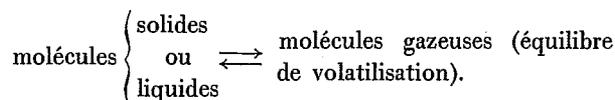
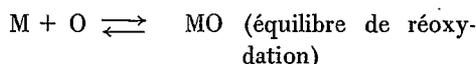
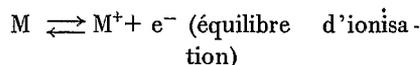
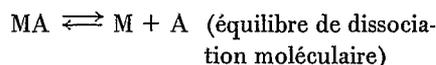
Il s'agit des *interactions*, d'après la dernière proposition française de terminologie.

Puisque cela est possible aujourd'hui, il faut les classer selon le mécanisme causal. Pour cela on dispose de quelques tests appropriés. On distingue :

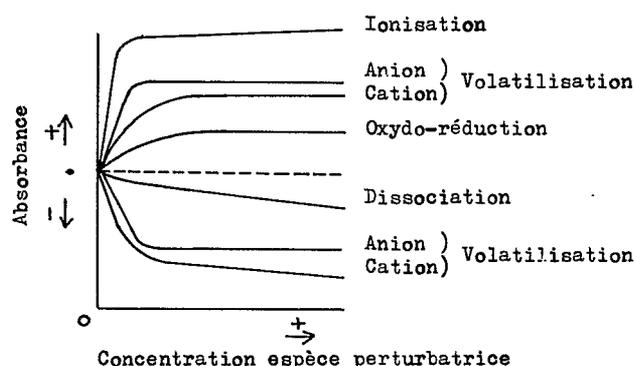
- a) *en phase vapeur* :
 - des interactions de dissociation,
 - des interactions d'ionisation,
 - des interaction d'oxydo-réduction;
- b) *en phase condensée* : (c'est-à-dire liquide ou solide) des interactions de volatisation.

Chaque interaction résulte de la perturbation de l'équilibre dont elle tire son nom. Dans le même

ordre, ces équilibres sont les suivants (M étant le métal dosé, A l'anion et O l'oxygène) :



La littérature donne de nombreux exemples. Je me contenterai ici de représenter schématiquement les effets généralement produits par ces divers types d'interactions :



On remarque que les interactions de volatilisation ne sont pas seulement minorantes, mais que certaines majorent au contraire l'absorbance et que les effets d'anions présentent des points d'inflexions plus nets. Naturellement, un même corps peut produire plusieurs effets simultanément. On se rend compte de plus en plus qu'il existe finalement peu d'effets purs. Aussi on s'applique aujourd'hui à déterminer la part qui revient à chaque groupe ou type d'interactions. Ce qui sera de nature à expliquer bien des phénomènes apparemment incompréhensibles.

1. Interactions de dissociation.

La dissociation moléculaire des monohalogénures (en particulier des alcalins, du manganèse, du cuivre...) rétrograde en présence d'un excès d'ions halogénures provenant des acides correspondants, et même différents. Les ions fluorure, toutefois,

n'ont d'action que sur la volatilisation, qu'il ne faut pas confondre avec dissociation, je le repréciserai plus loin.

L'erreur atteint — 50 %, mais est facile à éviter, en assurant l'identité d'acidité des étalons et des échantillons.

2. Interactions d'ionisation.

On sait qu'un second métal, également ionisable, provoque classiquement la désionisation du métal dosé. Il en résulte une erreur par excès, qui peut atteindre 300 % (exemple du baryum, dans la flamme protoxyde d'azote-acétylène, en présence de potassium). L'exaltation se rapproche toujours d'une valeur constante, circonstance qui bien sûr est mise à profit pour la correction. Ces interactions ne poseraient plus de problèmes à présent si leur étude ne tendait à montrer que, dans les flammes chaudes, pratiquement tous les métaux sont ionisés (URBAIN et VARLOT, 1970), et que, même en flamme air-acétylène, certains éléments, à potentiels pourtant élevés, causent néanmoins des perturbations de l'ionisation tel le plomb, ou bien y sont soumis, tel le magnésium et même le fer. Mais on admet généralement que l'énergie des flammes est insuffisante pour ioniser, du moins thermiquement, les métaux à relativement hauts potentiels. Alors comment expliquer cela ? Dans ces cas, on ne peut qu'invoquer des processus de chimionisation et de transfert de charge (voir ALKEMADE, 1969).

Ainsi l'énergie d'ionisation dans les flammes ne serait pas uniquement d'origine purement thermique, mais aussi peut-être, d'origine chimique. Ceci reste à vérifier.

3. Interactions d'oxydo-réduction.

Nous classons ainsi des interactions qui se traduisent par des exaltations mutuelles d'éléments dont les monoxydes gazeux sont stables. Bien qu'elles se produisent en phase vapeur, elles ne sont pas éliminées par addition d'un désioniseur. Par ailleurs, les flammes réductrices sensibilisent à cette interaction. Il est donc légitime de penser que ces effets sont dus à une différence de réoxydation de l'élément dosé en présence d'un autre

métal, même moins oxydable, par simple effet de masse. Il est objecté que ceci n'est pas possible dans les flammes réductrices. On peut alors faire observer que c'est précisément parce que la concentration en oxygène libre est faible dans ces flammes, que le concomitant peut limiter la formation de monoxydes au détriment des atomes neutres de l'analyte, sinon la réoxydation l'emporterait inéluctablement.

En définitive, si de telles perturbations sont réellement observées, il faut bien le dire, on en ignore encore la nature exacte.

Toutefois, il faut le signaler, il a été récemment constaté que le lanthane semble combiner pratiquement tout l'oxygène résiduel des flammes. On peut donc penser que la stabilité de son oxyde LaO est telle qu'il se comporte comme un véritable tampon spectrochimique d'oxydo-réduction (URBAIN et BACAUD, 1972).

4. Interactions de volatilisation.

Ce sont de loin les plus gênantes.

L'une d'entre elles, l'action classique du phosphore sur le calcium, est très anciennement connue : elle a été signalée pour la première fois en 1877 et ce n'est qu'aujourd'hui que l'on commence à la connaître.

Elles résultent de la formation dans les flammes de combinaisons entre éléments dosés et concomitants, *avant la volatilisation*. Ces combinaisons ont des volatilités variables et différentes bien sûr de celles du composé sous forme duquel l'analyte se trouve lorsqu'il est seul. La littérature qualifie encore ces combinaisons de « peu dissociables ». Il faut lire « peu volatiles », du moins s'il s'agit d'une dépression. Mais on observe aussi des exaltations. Eh bien, les tests sont formels : ce sont aussi des interactions de volatilisation.

On peut donc les définir plutôt comme provenant d'une *différence de volatilité* de l'élément dosé en présence d'un autre métal.

La formation dans les flammes de combinaisons susceptibles de perturber l'atomisation était soupçonnée depuis quelque temps (POLUEKTOV, 1962, SASTRI *et al.*, 1969), mais des preuves directes de leur existence n'ont pu être apportées que récemment. Il est bien entendu que ces interactions ne sont possibles que parce que la volatilisation dans les flammes est pratiquement toujours incomplète,

même si les solutions sont diluées. Les microcristaux des produits non volatilisés peuvent donc être recueillis et identifiés par diffraction X ou encore par microdiffraction électronique.

Si les perturbateurs sont des anions, on trouve les sels correspondants, des minéraux, ainsi que leurs produits d'évolution thermique, les pyrosels. Si on reprend le cas de l'interaction du phosphore sur le calcium, on identifie des phosphates (SINGHAL *et al.*, 1969) des apatites (SPITZ *et al.*, 1969) et le pyrophosphate qui sont moins volatils que le chlorure de calcium. La silice donne des silicates thermostables. Le fluor forme avec l'aluminium et le titane des fluorures qui sont au contraire plus volatils que les oxydes correspondants.

En présence de cations, cette fois, ce sont des oxydes doubles métalliques qui se forment. Ces composés possèdent surtout des structures de types spinelle ou perovskite. Leur formule générale est $A_xB_yO_z$, A et B sont des métaux, O étant l'oxygène (RIANDEY, 1971a). Par exemple, le magnésium en présence d'aluminium forme le spinelle $MgAl_2O_4$ (RUBESKA et MOLDAN, 1967), et le calcium en présence de titane la pérovskite $CaTiO_3$. Ainsi, bien que l'on travaille sur solution, la méthode n'est pas exempte d'effets de structure.

Ces interactions de volatilisation sont très nombreuses. L'erreur par défaut atteint 60 % ou davantage, et par excès elle est de l'ordre de 30 %. Nous n'en avons cité ici que quelques-unes qui permettent déjà de noter que, pratiquement, tous les constituants majeurs des produits silicatés perturbent ou sont perturbés.

Les effets des substances organiques sont tous, rappelons-le, des effets en phase condensée. Celles-ci forment donc également des combinaisons (DEBRAS-GUEDON, 1968 et 1971).

On aurait pu croire — et l'on a cru — que les flammes chaudes, telle la flamme protoxyde d'azote-acétylène, ne poseraient plus de problèmes de volatilisation. Dans cette flamme on observe, en effet, plus souvent des exaltations que des dépressions. Mais je l'ai dit, certaines exaltations doivent aussi être expliquées par la volatilisation (RIANDEY, 1971b). Ainsi l'absorbance du vanadium est fortement majorée par l'aluminium. On identifie alors AlV_2O_4 . Tout se passe comme si cet oxyde double était plus volatil que l'oxyde simple de vanadium normalement formé en l'absence d'aluminium. On ne sait pas encore expliquer cela. Peut-être faut-il faire intervenir le point eutectique ?

Encore un autre point d'interrogation concernant cette fois le mécanisme de correction de ces interactions. Prenons le cas d'un tampon spectrochimique de volatilisation bien connu : le lanthane. Il semble que le tampon bloque préférentiellement le perturbateur dans une autre combinaison en libérant ainsi l'analyte. Si le perturbateur est l'aluminium, par exemple, tout concourt à montrer qu'il se forme $AlLaO_3$. Malheureusement, il a été impossible jusqu'ici d'identifier ce composé, faute de quoi, la preuve tangible de la réalité de ce mécanisme n'a pu être fournie. Evidemment nous éprouvons un pressant besoin de trouver la solution de ce problème. Actuellement notre connaissance des réactions en solutions solides à haute température est encore très sommaire, mais la chimie minérale et les autres méthodes d'étude des solides (analyse thermique différentielle, thermogravimétrie) peuvent nous aider (RUBESKA, 1971).

On peut quand même attirer l'attention sur le caractère quasi-universel du lanthane, puisqu'il corrige au moins trois types différents d'interactions chimiques, car en flamme chaude, c'est aussi un excellent désioniseur. De plus, contre les interactions sur le chrome et le molybdène, il se révèle aussi efficace, sinon plus, que le chlorure d'ammonium, habituellement recommandé. Dans le cas du chlorure d'ammonium d'ailleurs, c'est semble-t-il, non plus par combinaison du tampon avec le perturbateur, mais avec l'analyte que la volatilisation normale est restaurée (RUBESKA, 1971).

On a essayé dernièrement l'unique procédé de correction instrumentale de ces interactions : l'étalement interne. La méthode n'est pas inefficace, mais complexe et d'emploi limité. En effet, la concentration de l'étalon interne devrait être adaptée à chaque cas. Dans ces conditions, il apparaît que les interactions chimiques sont difficiles à combattre uniquement de cette façon : il faut quand même avoir recours à un tampon (RIANDEY et PINTA, 1972).

En définitive, l'acquisition récente la plus importante est la mise en évidence de la cause et du mécanisme des interactions en phase condensée.

Naturellement, à mesure que l'on connaît mieux la nature des effets observés, l'on se trouve mieux armé pour les prévoir et par suite les éviter ou les corriger. On possède de très nombreuses observations, mais ce que nous savons des mécanismes d'action, autorise aussi une certaine prévision. On a su corriger empiriquement les interactions

de volatilisation avant de les connaître. L'ordre dans lequel nous nous ouvrons au savoir n'est pas toujours celui que la logique requiert. Dans la pratique, il faut bien le dire, on se contente de recettes préventives, et on utilise encore beaucoup de remèdes qui ne sont que de simples compensations particulières, donc valables uniquement dans le cas considéré. Mais, il faut bien tendre à employer de plus en plus des méthodes de correction qui découlent de la connaissance des mécanismes.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

- ALKEMADE C. T. J. :
Chap. IV de *Flame Emission and Absorption Spectrometry*,
DEAN J. A. et RAINS T. C. (1969), vol. 1, Dekker.
- DEBRAS-GUEDON J. :
Thèse, Paris (1968).
- DEBRAS-GUEDON J. :
Méth. Phys. Anal. (1971), 7, 1, 74-77.
- DE WAELE M. :
Dissertation de Doctorat, Gembloux (1969).
- POLUEKTOV N. S. :
Dans le livre *Analytical Chemistry*, WEST P. W., MACDONALD
A. M. G. et WEST T. S., *Elsevier* (1962), 302-306.
- RIANDEY C. :
a : *Thèse*, Paris (1971) ; b : *Chim. Anal.* (1971), 53-7, 439-449.
- RIANDEY C. et PINTA M. :
Comm. au 3^e CISAF A (1972), Adam Hilger.
- RUBESKA I. et MOLDAN B. :
Anal. Chim. Acta (1967), 37, 421-428.
- RUBESKA I. :
Conf. 3^e CISAF A, *Méth. Phys. Anal.* (1971), N^o spécial, 61-70.
- SASTRI V. S., CHAKRABARTI C. L. et WILLIS D. E. :
Talanta (1969), 16, 1093-1098.
- SINGHAL K. C., SRINIVASA V. K. et BANERJEE B. K. :
Technology (India) (1969), 6-2 et 3, 146-148.
- SPITZ J., UNY G., ROUX M. et BESSON J. :
Spectrochim. Acta. (1969), 24 B, 399-403.
- URBAIN H. et VARLOT M. :
Méth. Phys. Anal. (1970), 6-4, 373-383.
- URBAIN H. et BACAUD R. :
Comm. au 3^e CISAF A (1972), Adam Hilger.

DISCUSSIONS

M. VACHER. — Lorsque vous parlez de l'interaction du phosphore sur le calcium, pourquoi l'appellez-vous interférence de volatilisation alors que l'on pourrait parler a priori d'interférence de dissociation.

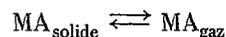
M. RIANDEY. — Non, justement, c'est là que la distinction est fondamentale. On a parlé jusqu'à présent de dissociation, sans préciser d'ailleurs. Il n'existe qu'une seule dissociation c'est la dissociation moléculaire. Ici je l'ai montré, la cause réelle de ces interactions c'est la formation de composés, soit réfractaires, soit volatils.

En ce qui concerne l'interaction du phosphore sur le calcium, il se forme une apatite qui est réfractaire, que l'on ne peut pas volatiliser, alors il ne subsiste qu'une absorbance résiduelle provenant du calcium qui n'entre pas dans cette combinaison, c'est-à-dire qui a été volatilisé sous forme de CaCl_2 ou de CaO .

La fraction de CaO qui entre dans l'apatite est perdue pour l'absorption.

Il ne s'agit pas de dissociation, il s'agit de volatilisation. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle la flamme au protoxyde d'azote grâce à sa température plus élevée permet de volatiliser cette apatite.

La dissociation moléculaire c'est un autre processus, c'est la scission de la molécule en ses atomes constitutifs alors que l'interaction de volatilisation porte sur un équilibre de volatilisation :



soit directement par sublimation, soit en passant par une phase liquide.

M. STEPHAN. — Dans le cas d'analyse d'émaux il s'agit de composés assez complexes; est-ce qu'il est possible de prévoir la formation de spinelles etc.

M. RIANDEY. — Oui, bien sûr, la chimie en solutions solides nous renseigne sur les conditions de formation de ces spinelles en relation avec le diamètre des ions des éléments en présence. Ce que l'on connaît moins bien ce sont les points de fusion des composés formés ce qui est indispensable pour prévoir l'interaction. Ces points de fusion sont souvent mal connus sinon inconnus.