

APPLICATION DE L'ATOMISATION PAR VOIE THERMIQUE A LA DÉTERMINATION DE QUELQUES ÉLÉMENTS TRACES DANS LES SOLS ET LES ROCHES

Études préliminaires (*)

par C. Riandey et M. Pinta

Laboratoire de Spectrographie, ORSTOM
70, route d'Aulnay, 93140 Bondy

Les procédés d'atomisation par chauffage en atmosphère d'argon sont appliqués à la détermination de quelques éléments traces dans les sols et les roches: argent, chrome, cuivre, plomb, zinc, à des teneurs inférieures à une cinquantaine de ppm, concentrations pratiquement inaccessibles en absorption atomique classique, directement sur la solution de l'échantillon. Sur la solution de l'échantillon total (à l'exception de la silice), les conditions d'atomisation et de dosage sont recherchées à partir d'une prise d'essai de 10 à 100 μ l. La complexité du milieu ainsi que l'influence des éléments principaux, en particulier aluminium et fer sont étudiées.

Les résultats sont contrôlés par la méthode des ajouts dosés appliquée à diverses roches « étalons ». Les seuils de détection des méthodes proposées se situent entre 0,1 et 1 ppm pour les éléments et les milieux en question.

INTRODUCTION

Plusieurs dispositifs d'atomisation par voie thermo-électrique [11] sont aujourd'hui susceptibles d'équiper les spectromètres d'absorption atomique classiques. Cependant, la plupart des publications exposent principalement des performances de sensibilité et de détection atteintes à partir de solutions le plus souvent simples, c'est-à-dire ne renfermant qu'un composé chimique. Quelques applications sont cependant proposées pour l'analyse des eaux naturelles [3-5] de l'eau de mer [12] des milieux biologiques, sang, lait, urine [1-6-8-9-10-13] des produits pétroliers [4] des milieux nucléaires [2-7]. Plus rares sont les publications concernant les milieux naturels, roches, minerais, sols, silicates... Nous nous proposons d'exposer quelques uns des résultats que nous avons pu obtenir sur les éléments plomb, cuivre, zinc, chrome, argent présents à l'état de traces (quelques ppm à quelques dizaines de ppm) dans les roches et les sols.

TECHNIQUE UTILISÉE

L'appareillage utilisé pour cette étude comporte une source d'atomisation sans flamme d'un type récent. Il s'agit d'un four chauffé par effet Joule, à nacelles métalliques, ici en tantale, dont la contenance maximale est de 100 μ l. Le gaz vecteur est normalement inerte et, dans le cas présent, c'est l'argon. La cellule du four est étanche.

Le chauffage de la nacelle est programmé en tempé-

rature et en temps, selon deux cycles automatiques possibles :

- un cycle « séchage et décomposition thermique »;
- un cycle « atomisation ».

Tout autre programme est donc partiellement manuel. Les températures atteintes dépendent de la puissance consommée dans le four, réglables à l'aide de potentiomètres. Ces températures ont été repérées en observant la fusion de divers sels, oxydes ou métaux (le débit de l'argon de balayage étant de 3 litres/mn).

Avec le premier cycle, la température atteinte est d'environ 1 000° C. Avec le cycle « atomisation » la température maximale est de l'ordre de 2 750° c'est-à-dire, bien sûr un peu inférieure au point de fusion du tantale (2 996°).

On remarque que la puissance nécessaire à ce type de four est relativement faible puisqu'elle n'excède pas 350 W.

La mise en solution des roches et des sols est effectuée par attaque fluoroperchlorique (100 mg à 1 g dans 100 ml); la reprise est nitrique (5 %) pour que l'atomisation passe par le stade des oxydes : en effet, les chlorures de certains des éléments étudiés sont trop volatils et échappent à l'atomisation.

Malgré les précautions prises, des risques de contaminations subsistent, notamment par les acides d'attaque. Dans certains cas, des « blancs » sont à soustraire. L'acide nitrique à 5 %, milieu dans lequel se trouvent les solutions analysées, étalons et échantillons, apporte aussi des traces de certains éléments.

Les résultats sont contrôlés grâce à des étalons naturels de roches du C. R. P. G. de Nancy ou de l'U. S. Geological Survey. Les résultats d'analyse de ces échantillons sont soit des valeurs recommandées soit seulement proposées ; il s'agit même parfois d'un

O. R. S. T. O. M.,
179

(*) Communication présentée au XXXI^e Congrès du GAMS, Paris, juin 1972.

simple ordre de grandeur moyenne des quelques rares résultats disponibles.

Les mesures d'atomisation dans le procédé étudié sont parfois perturbées par des absorptions non spécifiques ; celles-ci sont mises en évidence à l'aide d'une source d'émission continue (lampe à hydrogène).

Lorsque dans nos conditions opératoires nous n'avons pas constaté d'effet de matrice, du fait de la dilution par exemple, nous avons employé la méthode d'étalement direct (comparaison à des étalons synthétiques simples), dans le cas contraire, nous avons fait appel à la méthode des ajouts dosés (avec deux additions, après dilution convenable).

La technique des étalons complexes est encore à l'étude.

Nous nous limitons ici au dosage en atmosphère d'argon de quelques éléments volatils. En effet, dans le dispositif en tantale utilisé les éléments qui forment des oxydes réfractaires nécessitent, pour être atomisés, une atmosphère d'hydrogène.

Cette technique est actuellement à l'étude.

Enfin, toutes les solutions à analyser sont préparées en double, les déterminations sont également faites en double et même en triple lorsque la répétabilité n'était pas suffisante.

Le débit d'argon n'est pas critique : il ne doit toutefois pas être inférieur à 2 ml/mn ni excéder 5-6 ml/mn. Mais entre ces limites l'absorbance varie fort peu en fonction du débit.

La programmation en température et en temps qui figure sur les diagrammes a été établie, bien sûr, en fonction de l'élément et du milieu simple ou complexe dans lequel il est dosé. Dans un premier temps c'est la meilleure sensibilité qui a été recherchée ; puis la répétabilité a été étudiée, au besoin au détriment de la sensibilité. Pour atteindre ces buts il faut :

a) Ne pas dépasser la *température maximale de décomposition thermique* (pour éviter des pertes de l'élément dosé).

b) S'approcher le plus possible de la *température minimale d'atomisation* (le pic est alors le plus élevé et les risques de mémoire sont les plus réduits).

QUELQUES RÉSULTATS

Plomb

L'étalement du plomb (absorbance en fonction de la concentration) est linéaire jusque vers 0,15 $\mu\text{g/ml}$, ce qui correspond à environ 0,3 de densité optique (Fig. 1). Généralement il y a incurvation au-delà de 0,3-0,4 de densité. La limite de détection (en valeur absolue) en milieu nitrique simple (à 5 %) est de $2 \cdot 10^{-10}$ g, avec une prise d'essai de 20 μl . En partant de 100 μl , on peut donc atteindre $4 \cdot 10^{-11}$ g.

En milieu roches et sols, l'absorbance diminue considérablement, nous avons donc procédé à des additions (Fig. 2).

Les blancs d'attaque contiennent du plomb dont la concentration a été déterminée par rapport à l'éta-

lonnage en milieu nitrique à 5 %. Un cycle intermédiaire de décomposition figure dans ce programme, mais pour ce four en tantale, il ne semble pas être aussi indispensable que dans le cas des fours en graphite. Le seuil de détection par les ajouts dosés est de l'ordre de 2 ppm. A partir d'une prise d'essai de 100 μl , on atteint 0,4 ppm.

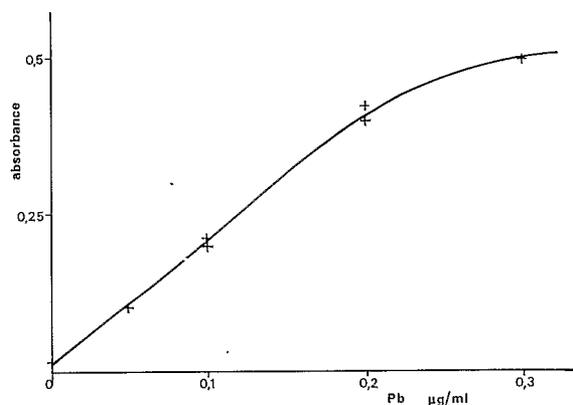


Fig. 1. — Courbe d'étalonnage du plomb.

Prise d'essai 20 μl .

Programme: Séchage: 200° C — 80 s.
Décomposition: 450° C — 40 s.
Atomisation: 2 000° C — 5 s.

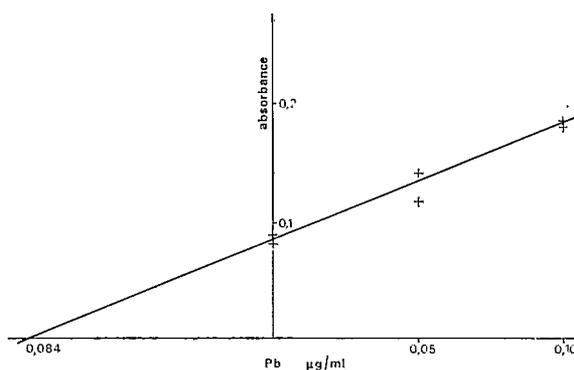


Fig. 2. — Plomb dans la granodiorite GSP-1 (U. S. G. S.).

Solution à 500 mg de roche dans 100 ml.

Dilution 5 fois. Prise d'essai 20 μl .

Programme: Séchage: 200° C — 80 s.
Décomposition: 450° C — 40 s.
Atomisation: 2 000° C — 5 s.

Résultats: échantillon + blanc 84 ppm.

blanc 32 ppm.

échantillon 52 ppm.

Valeur moyenne 52,4 ppm.

Cuivre

L'étalement du cuivre s'incurve rapidement dès 0,05 $\mu\text{g/ml}$ (Fig. 3). L'ordonnée à l'origine est une absorption spécifique : l'acide nitrique employé contient du cuivre ($\approx 0,2$ ppm). En milieu nitrique simple à 5 % la limite de détection est de $5 \cdot 10^{-11}$ g pour 20 μl et donc 10^{-11} g pour 100 μl .

En présence de la matrice roches ou sols, le cuivre est beaucoup plus difficilement atomisé. Les acides d'attaque contaminent sérieusement les échantillons. Les contaminations accidentelles au niveau du chargement de la nacelle sont assez fréquentes pour cet élément. Par la méthode d'addition (Fig. 4) on peut détecter selon la prise d'essai 0,5 à 0,1 ppm de cuivre dans les roches.

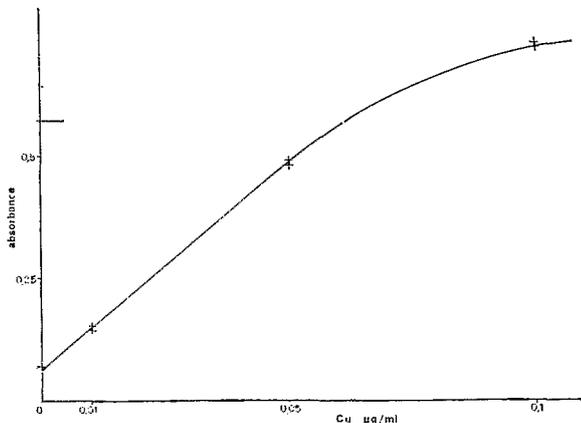


Fig. 3. — Courbe d'étalonnage du cuivre.

Prise d'essai 20 µl.

Programme: Séchage: 200° C — 80 s.
 Décomposition: 450° C — 40 s.
 Atomisation: 2.000° C — 5 s.

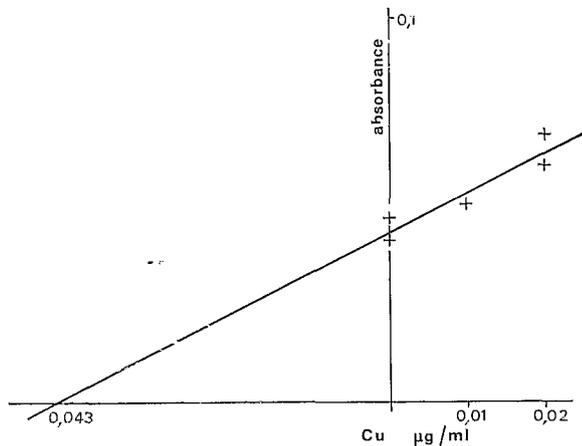


Fig. 4. — Cuivre dans le granite GA (C. R. P. G.).

Solution à 500 mg de roche dans 100 ml.
 Dilution 5 fois. Prise d'essai 20 µl.

Programme: Séchage: 200° C — 80 s.
 Décomposition: 450° C — 40 s.
 Atomisation: 2.000° C — 5 s.

Résultats: échantillon + blanc 43 ppm.
 blanc 29 ppm.
 échantillon 14 ppm.
 Valeur recommandée 14 ppm.

Zinc

Pratiquement à partir de 0,05 µg/ml l'étalonnage du zinc s'incurve (Fig. 5). Les acides du commerce

apportent du zinc. En milieu simple ou très dilué, la limite de détection est 2.10^{-11} g à partir d'une prise d'essai de 10 µl, et approche 2.10^{-12} g avec 100 µl de solution.

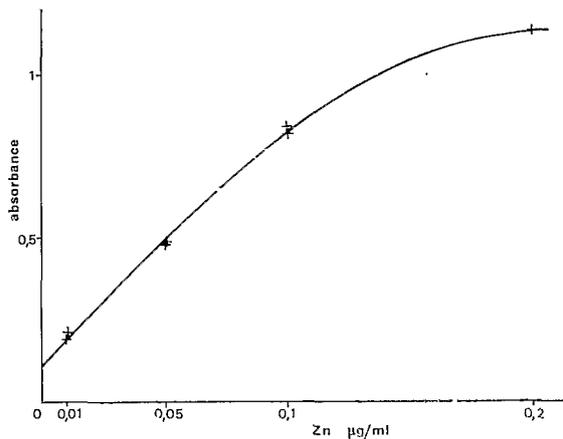


Fig. 5. — Courbe d'étalonnage du zinc.

Prise d'essai 10 µl.

Programme: Séchage: 200° C — 60 s.
 Atomisation: 1.050° C — 5 s.

Les solutions de roches et sols étudiées peuvent être suffisamment diluées pour que la volatilisation du zinc ne diminue pas en milieu complexe. Dans ces conditions un étalonnage simple est donc valable, ainsi qu'il a été constaté à l'aide d'ajouts dosés.

Le seuil de détection en l'absence d'effet de matrice est de 0,2 ppm sur 10 µl, mais il est possible de l'améliorer encore d'un facteur 5 au moins, en opérant sur le volume maximum d'autant plus qu'il n'y a pratiquement pas de fond (Fig. 6).

Chrome

Les cellules en tantale supportent, semble-t-il, une soixantaine de cycles d'atomisation. Au-delà, la sensibilité diminue rapidement et finit par disparaître. Même à la température maximum d'atomisation, il subsiste encore dans la cellule un peu d'un élément moins volatil, tel le nickel. Il faut alors répéter le programme au moins une fois avant un nouvel essai, pour nettoyer la nacelle.

En ce qui concerne le chrome, le problème est un peu différent car le tantale contient du chrome. Nous avons vérifié que l'absorption d'une nacelle vide est bien spécifique avec une lampe hydrogène (qui n'a donc rien donné). En conséquence, il convient de se servir ici d'une cellule un peu usagée, presque épuisée en chrome.

L'étalonnage du chrome est linéaire jusque vers 0,5 µg/ml (Fig. 7). Sa détection dans l'acide nitrique à 5 % est de 10^{-10} g, on atteint 10^{-11} g en volatilisant 100 µl de solution.

Dans les milieux roches ou sols, la détection du chrome est moins satisfaisante : le seuil est de quelques

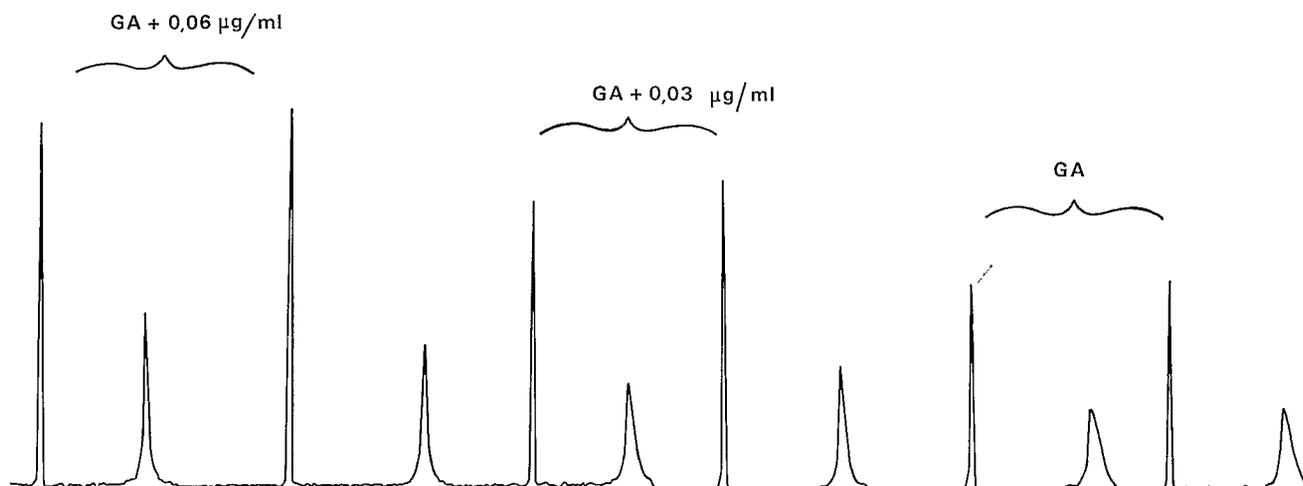


Fig. 6. — Zinc dans le granite GA (C. R. P. G.).

Solution à 200 mg de roche dans 100 ml.
Dilution 5 fois. Prise d'essai 10 µl.
Programme: Séchage: 200° C — 60 s.
Atomisation: 1 300° C — 5 s.

Résultats: échantillon + blanc 155 ppm.
blanc 85 ppm.
échantillon 70 ppm.
Valeur recommandée 75 ppm.

ppm pouvant être porté comme précédemment à quelques dixièmes de ppm, en augmentant le volume de la prise d'essai.

Sur le diagramme de la figure 8 deux droites dont les intersections coïncident sont représentées. La droite inférieure a été établie à la suite de l'autre; ceci pour illustrer la chute de sensibilité, dont nous avons parlé, avec une cellule usagée qui atteint sa limite d'utilisation.

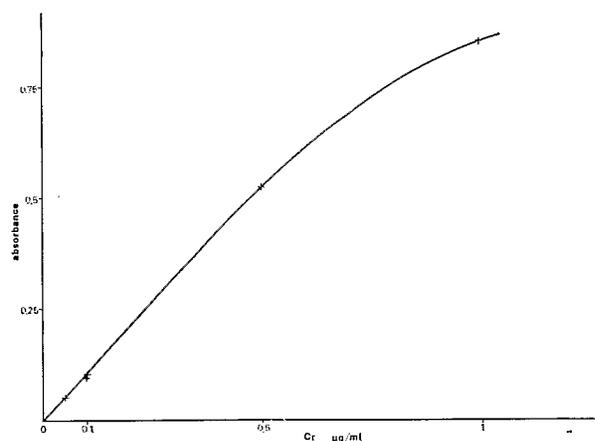


Fig. 7. — Courbe d'étalonnage du chrome.

Prise d'essai 10 µl.
Programme: Séchage: 200° C — 60 s.
Décomposition: 1 000° C — 40 s.
Atomisation: 2 750° C — 5 s.

Argent

En milieu acide nitrique simple (5%), nous avons trouvé une limite de détection de 5.10^{-11} g.

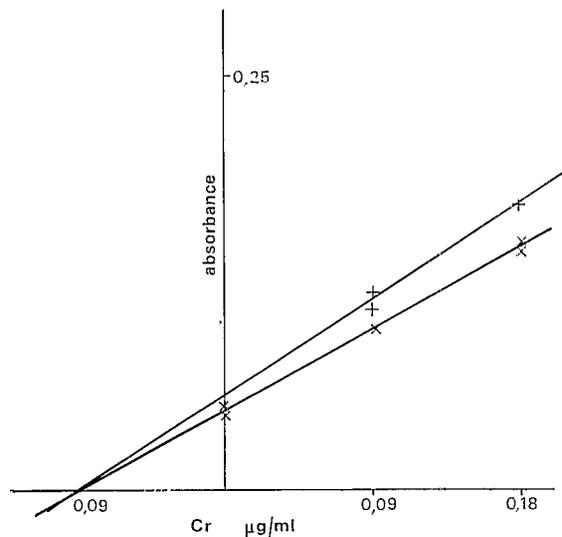


Fig. 8. — Chrome dans la diorite DR-N (C. R. P. G.).

Solution à 1 g de roche dans 100 ml.
Dilution 5 fois. Prise d'essai 10 µl.
Programme: Séchage: 200° C — 60 s.
Décomposition: 1 000° C — 40 s.
Atomisation: 2 750° C — 5 s.

Résultats: échantillon + blanc 45 ppm.
blanc 1 ppm.
échantillon 44 ppm.
Valeur recommandée 45 ppm.

En milieu complexe, une absorption non spécifique majeure énormément l'absorption de l'argent. Il n'a pas été possible de l'éliminer autrement qu'au moyen du dispositif de correction de fond. Malheureusement cette technique augmente le bruit, ce qui a pour effet d'aggraver la perte de sensibilité déjà causée par la matrice roche ou sol.

Par les ajouts dosés, le seuil de détection n'est guère que de 0,3 à 0,1 ppm dans les milieux étudiés (Fig. 9).

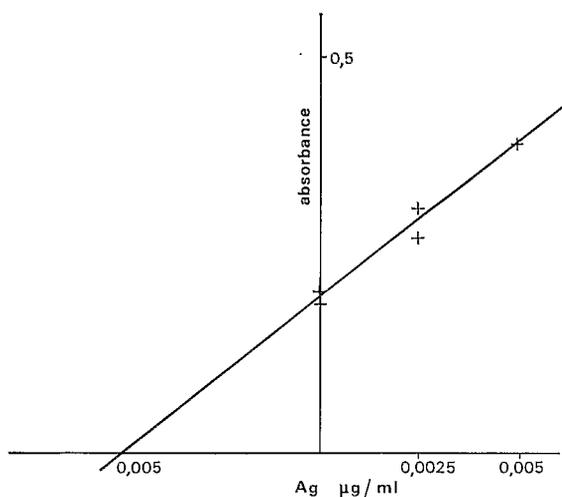


Fig. 9. — Argent dans la diorite DR-N (C. R. P. G.).

Solution à 1 g de roche dans 100 ml.
Dilution 2 fois. Prise d'essai 100 µl.
Programme: Séchage: 200° C — 300 s.
Atomisation: 2 000° C — 5 s.
Résultats: échantillon 1 ppm.
Valeurs disponibles 1 ppm.
< 1 ppm.

Synthèse des résultats

Faute d'une connaissance suffisante des problèmes d'atomisation dans les fours, de la cinétique de volatilisation et des phénomènes d'interférences qui y sont liés, actuellement on ne peut valablement procéder à des dosages qu'à l'aide de la méthode des ajouts dosés.

Aussi dans un premier temps les résultats présentés ici ont donc uniquement été obtenus de cette façon. Ils sont assez satisfaisants ainsi qu'on peut en juger d'après le tableau suivant (les diagrammes correspondant à une partie de ces résultats figurent d'ailleurs dans cet article).

INFLUENCE DE LA MATRICE SUR LA SENSIBILITÉ

Pour terminer nous donnons quelques exemples d'effets des éléments majeurs (Fe, Al), présents dans les roches ou les sols, sur la volatilisation des métaux étudiés.

L'inhibition de l'absorbance du plomb par le fer débute dès que le rapport des concentrations fer/plomb est de 5 à 10 (Fig. 10).

Quelques résultats de roches-étalons

Éléments	Échantillons	Valeurs de référence (ppm)	Valeurs trouvées (ppm)	Limites de détection (sur 100 µl)	
				Solutions synth. simples (g)	Roches (ppm)
Pb	Granodiorite GSP1- (U. S. G. S.)	52,4 (M)	52	4.10 ⁻¹¹	0,4
	Andésite AGV-1 (U. S. G. S.)	35,4 (M)	40		
Cu	Granite GA (C. R. P. G.)	14 (VR)	14 (,5)	10 ⁻¹¹	0,1
	Granite GH (C. R. P. G.)	12 (VR)	12 (,5)		
Zn	Granite GA (C. R. P. G.)	75 (VR)	70	2.10 ⁻¹²	0,04
	Diorite DR-N (C. R. P. G.)	150 (VR)	152		
Cr	Biotite Mica Fe (C. R. P. G.)	90 (VR)	89	10 ⁻¹¹	≈ 0,1
	Diorite DR-N (C. R. P. G.)	45 (VR)	44		
Ag	Diorite DR-N	1; < 1 (VD)	1	5.10 ⁻¹¹	0,3 — 0,1

(M) Moyennes.

(VR) Valeurs recommandées.

(VD) Valeurs disponibles.

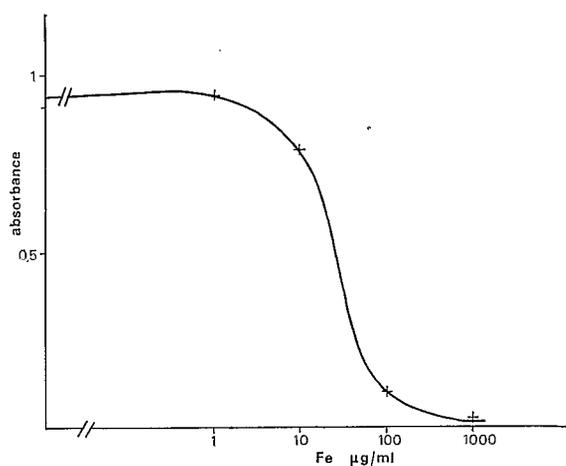


Fig. 10. — Effet du fer sur le plomb.

Solution du plomb à 0,2 µg/ml.

Prise d'essai 10 µl.

Programme: Séchage: 200° C — 60 s
Atomisation: 2 000° C — 5 s.

Le fer jusqu'à une concentration 100 fois supérieure à celle du cuivre n'a pas d'effet. Au-delà, l'absorbance du cuivre diminue rapidement (Fig. 11).

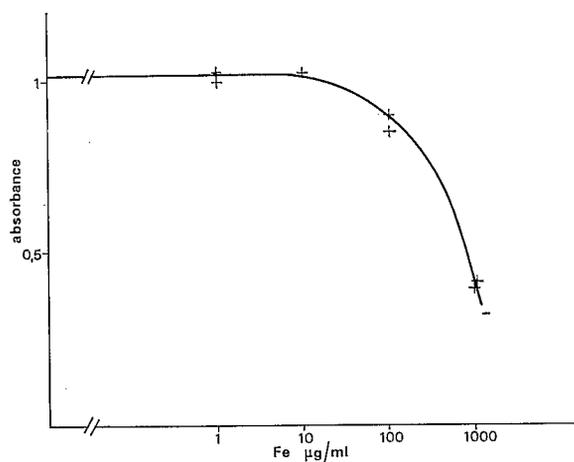


Fig. 11. — Effet du fer sur le cuivre.

Solution de cuivre à 0,1 µg/ml.

Prise d'essai 10 µl.

Programme. Séchage: 200° C — 60 s
Atomisation: 2 000° C — 5 s.

La volatilisation du plomb est considérablement gênée par l'aluminium présent uniformément à la concentration de 1 000 µg/ml (Fig. 12). Si on prolonge ces étalonnages par des étalons plus forts, cet effet de matrice est moindre puisque le rapport élément gênant / élément dosé diminue. Mais les rapports de concentrations choisis sont bien sûr ceux que nous rencontrons lors du dosage d'éléments à l'état de traces.

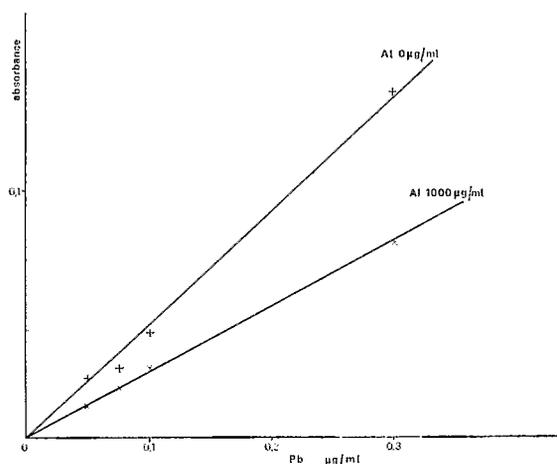


Fig. 12. — Effet de l'aluminium sur l'étalonnage du plomb.

Prise d'essai 10 µl.

Programme: Séchage: 200° C — 60 s
Atomisation: 2 000° C — 5 s.

L'aluminium perturbe le cuivre, par exemple, de la même manière, mais l'effet est moins prononcé (Fig. 13).

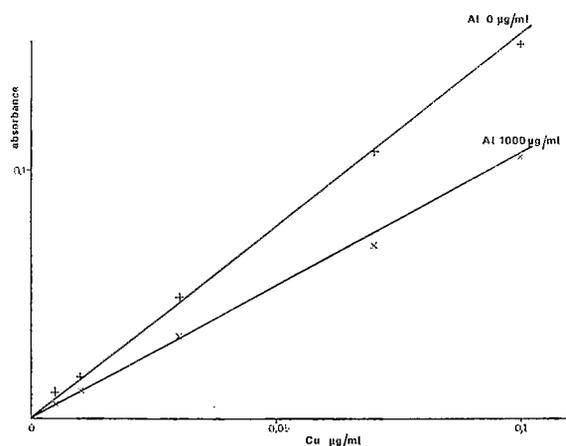


Fig. 13. — Effet de l'aluminium sur l'étalonnage du cuivre.

Prise d'essai 10 µl.

Programme: Séchage: 200° C — 60 s
Atomisation: 2 000° C — 5 s.

Par conséquent pour employer la technique des étalons complexes il est déjà nécessaire d'ajouter à ces étalons le fer et l'aluminium.

CONCLUSION

En conclusion les principales difficultés proviennent, d'une part du choix du programme et d'autre part des contaminations de toute nature, en particulier de celles qui sont liées au problème de conservation de solutions très diluées.

En ce qui concerne la répétabilité, si on élimine les valeurs accidentelles nettement aberrantes la dispersion n'excède pas $\pm 10\%$. Il y a là un problème encore à étudier.

Il semble que le four en tantale convienne mieux pour les éléments volatils tels que les précédents, alors qu'un four en graphite nous semble plus satisfaisant pour des éléments réfractaires (Mo, Co, Ni, Al, etc.).

En définitive, si les sensibilités absolues ou les limites de détection sont excellentes, en teneurs relatives, finalement, les méthodes sans flamme ne sont pas toujours tellement plus sensibles que l'absorption atomique classique à flamme.

Pour certains éléments, on gagne un facteur 10, un facteur 100 est déjà plus rare, mais pour d'autres, tel le nickel, la sensibilité est la même qu'en flamme. Cette méthode est avant tout une technique de micro-échantillonnage.

Un certain nombre de problèmes sont donc posés. Ils concernent, nous le répétons, essentiellement :

— Les contaminations, les nacelles, la répétabilité, l'étalonnage, la forme anionique de l'élément, enfin le cinétique de volatilisation, *indissociable* des problèmes d'interférences. Tous ces points étant d'ailleurs souvent liés.

BIBLIOGRAPHIE

- AMOS, M. D., BENNETT, P. A., BRODIE, K. G., LUNG, P. W. Y., MATAUSEK, J. P. : Carbon rod atomizer in atomic absorption and fluorescence spectrometry and its clinical application, *Anal. Chem.*, **43**, 211, 1971.
- BAUDIN, G., BONNE, R., CHAPUT, M., FERRE, L. : Analyse de produits radioactifs ou toxiques avec un four « King ». 3^e CISAFA, Paris, Septembre 1971. A paraître chez Adam Hilger Ltd.
- BOUCETTA, M., FRITSCHÉ, J. : Utilisation de l'absorption atomique pour l'analyse des eaux. 3^e CISAFA, Paris, 1971. A paraître chez Adam Hilger Ltd.
- BRODIE, R. G., MATAUSEK, J. P. : Application of the carbon rod atomizer to atomic absorption spectrometry of petroleum products. *Anal. Chem.*, **43**, 1557, 1971.
- FERNANDEZ, F. J., MANNING, D. C. : Atomic absorption analyses of metal pollutants in water using a heated graphite atomizer. *Atom. Abs. Newsletter* **10**, 65, 1971.
- GLENN, M., SAVORY, J., HART, L., GLENN, T., WINEFORDNER, J. : Determination of copper in serum with a graphite rod atomizer for atomic absorption spectrophotometry, *Anal. Chim. Acta*, **57**, 263, 1971.
- HIRCO, B. : Détermination de traces d'éléments par spectrophotométrie d'absorption atomique par la technique du filament. 3^e CISAFA, Paris, Septembre 1971. A paraître chez Adam Hilger Ltd.
- MANNING, D. C., FERNANDEZ, F. : Atomization for atomic absorption using a heated graphite tube, *Atom. Abs. Newsletter*, **9**, 65, 1970.
- MATAUSEK, J. P., STEVENS, B. J. : Biological applications of the carbon rod atomizer in atomic absorption spectroscopy, *Clinical Chemistry*, **17**, 363, 1971.
- NORVAL, E., BUTLER, L. R. P. : The determination of lead in blood by atomic absorption with the high-temperature graphite tube, *Anal. Chim. Acta.*, **58**, 47, 1972.
- PINTA, M. et coll. : Spectrométrie d'absorption atomique. Application à l'analyse chimique. T. 1, 286 p. T. 2, 508 p. Masson Éd., Paris, 1971.
- SEGAR, D. A. : The use of the heated graphite atomizer in marine sciences. 3^e CISAFA, Paris, Septembre 1971. A paraître chez Adam Hilger Ltd.
- WELTZ, B. : Micro-trace analysis of biological materials with the heated graphite atomizer. 3^e CISAFA, Paris, 1971. A paraître chez Adam Hilger Ltd., Londres.

Manuscrit reçu le 15 décembre 1972

