

Étude physicochimique du mécanisme de l'atomisation thermo-électrique et de ses perturbations

Application à la spectrométrie d'absorption atomique dans un four en graphite (*)

M. PINTA et C. RIANDEY

Laboratoire de Spectrographie, O. R. S. T. O. M., 70-74, route d'Aulnay, 93140 Bondy (France)

On procède à une étude de base des mécanismes de l'atomisation par voie thermo-électrique (en fours électriques).

On examine :

— les conditions de décomposition et d'atomisation en partant de milieux simples (solution du sel d'un élément) ;

— la décomposition et l'atomisation à partir de milieux complexes : étude des effets de matrice ;

— l'application des conditions précédentes à quelques éléments donnant des composés volatils (Pb, Cd...), peu volatils (Cu, Cr...) et réfractaires (Mo, Al, V...).

On recherche les paramètres essentiels du programme électro-thermique (temps, température...) : températures maximale et optimale de décomposition, températures minimale et optimale d'atomisation.

Une méthode est proposée, traduisant la cinétique de décomposition du milieu; on montre, par exemple, que si le plomb est volatilisé sous forme métallique à partir d'un milieu simple, il l'est sous forme d'oxyde dans un milieu calcique; ces constatations doivent, finalement, permettre la détermination des conditions optimales d'analyse.

INTRODUCTION

L'absorption atomique classique en flamme a pratiquement, aujourd'hui, atteint ses limites, notamment en ce qui concerne la sensibilité. Pour aller plus loin, on s'oriente actuellement vers de nouvelles sources d'atomisation : des fours électriques (four King) à la place de la flamme, préconisés par L'Vov, vers 1965, dont les éléments chauffants sont en graphite ou métalliques.

(*) Communication présentée au 4^e Congrès International de Spectrométrie d'Absorption Atomique, Toronto, 29 octobre-2 novembre 1973.

Manuscrit reçu le 2 juillet 1974; accepté le 22 octobre 1974.

Les études préliminaires ont montré les avantages suivants :

— une haute sensibilité : 10 à 100 fois plus sensible que les flammes;

— c'est une méthode de micro-échantillonnage : en moyenne 1 à 50 μ l de solution ou 0,05 à 10 mg pour un solide;

— il n'est généralement pas nécessaire d'enrichir, ni de séparer;

— le dosage direct est possible sur solide organique et aussi inorganique.

On sait que le développement des applications analytiques de la spectrométrie d'absorption atomique classique est étroitement lié aux travaux de recherches sur les conditions physiques et physico-chimiques de l'atomisation en flamme. Il en est de même en ce qui concerne les méthodes dites « sans flamme ». Nos propres travaux (Riandey et Pinta, 1972 et 1973) nous ont rapidement montré l'importance d'une étude de base sur les réactions de décomposition au cours du chauffage de l'échantillon (cf. aussi Weltz, 1973 et Matousek, 1973).

Actuellement, les quelques conditions opératoires établies le sont uniquement sur milieu synthétique simple. Il s'ensuit qu'en présence d'une matrice, ces conditions ne conviennent manifestement plus. On constate fréquemment :

- une mauvaise exactitude des résultats,
- une perte de sensibilité, parfois considérable,
- un défaut de répétabilité anormal.

On se propose donc de déterminer, dans des matrices diverses, les meilleures conditions du programme analytique. Pour ce faire, nous avons choisi de rechercher les mécanismes de l'atomisation tant en milieu simple que complexe. Il s'agit de tenter d'expliquer les perturbations de l'atomisation causées par les matrices

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6^e)

et connaissant ces phénomènes, de les éviter ou de les corriger.

Les résultats présentés, ici, ont été obtenus au moyen d'un four Perkin-Elmer HGA 72 et nous avons travaillé uniquement sur solutions.

Pour débiter cette étude, un certain nombre d'éléments justifiables de la méthode considérée, en ce qui concerne, notamment, l'analyse des milieux naturels (roches, sols, plantes, eaux...), ont été retenus : Cd, Zn, Pb, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Cr, Mo, Al, V...

Dans cette première partie, nous avons cru bon de nous limiter, volontairement, exclusivement au travail sur solutions (aqueuses). L'étude des possibilités de dosage direct sur solide ne sera entreprise qu'ensuite.

1. — DÉFINITION DES PARAMÈTRES ESSENTIELS DU PROGRAMME ÉLECTRO-THERMIQUE

1.1. Programmation

Elle se compose, en général, de trois cycles.

Premier cycle : séchage : il s'agit d'éliminer le solvant.

Pour l'eau, cette opération s'effectue vers 100° C pendant une durée de l'ordre de 1 seconde 1/2 à 2 secondes par μ l de solution.

Deuxième cycle : préchauffage ou prétraitement thermique en atmosphère inerte. On l'utilise :

- pour remédier aux effets « physiques » : élimination des fumées (aérosol solide-gaz);
- pour remédier aux perturbations spectrales : élimination des vapeurs moléculaires absorbantes;
- pour effectuer certaines réactions chimiques;
- pour la minéralisation des substances organiques;
- pour l'élimination des anions des substances inorganiques;
- pour la transformation en oxydes suivie de réductions carbo-thermiques;
- enfin, pour l'élimination de tout ce qui peut l'être sans perte par volatilisation de l'élément à doser.

Autrement dit, on s'efforce, si possible, de simplifier la matrice au maximum. Nous désignons donc ce cycle *décomposition*.

Troisième cycle : atomisation.

Il s'agit de volatiliser le plus sélectivement possible l'élément à doser.

Dans certains cas, lors d'un quatrième cycle, on applique la température maximale pour nettoyer le tube graphite et supprimer ainsi les effets de mémoire.

1.2. Paramètres critiques

Nous pouvons proposer la terminologie suivante :

— *Cycle décomposition* :

. Température maximale de décomposition : c'est la température à partir de laquelle il y a perte de l'élément à doser.

. Température optimale de décomposition : elle apparaît en milieu complexe et c'est alors celle qui conduit à la plus haute sensibilité lors de l'atomisation.

— *Cycle atomisation* :

. Température minimale d'atomisation : température à partir de laquelle la volatilisation de l'élément à doser commence. Lors de la décomposition, pour les éléments peu volatils, il faut s'en approcher le plus possible car alors l'atomisation est instantanée, le pic est le plus élevé (pratiquement intégré).

. Température optimale d'atomisation : température à partir de laquelle l'absorbance est maximale et constante (si le four peut l'atteindre). Chauffer davantage peut être inutile et même nuisible, les atomes de certains éléments risquant alors d'être ionisés.

2. — MÉCANISME DE L'ATOMISATION EN MILIEU SIMPLE

Nos travaux permettent de préciser que l'atomisation peut emprunter, selon les cas, trois voies :

— soit volatilisation directe du sel de l'élément à doser, suivie de sa dissociation thermique moléculaire. Exemple : c'est le cas des halogénures alcalins;

— soit transformation du sel en oxydes correspondants, volatilisation puis dissociation des oxydes ou encore volatilisation dissociative. Exemple : molybdène en milieu nitrique; aluminium (nitrate ou chlorure);

— soit carbo-réduction de l'oxyde jusqu'à l'état métallique et volatilisation du métal. Exemple : plomb (nitrate); chrome ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$);

— soit, enfin, la conjonction de plusieurs de ces trois voies. Exemple : cadmium (chlorure).

Quels sont les types d'essais susceptibles de fournir les informations souhaitées ? Nous avons finalement retenu le principe de l'enregistrement successif des courbes d'absorbance en fonction de la température à température de décomposition variable et température optimale d'atomisation constante, et inversement. Cette méthode a d'ailleurs aussi été adoptée par Weltz, 1973, tout récemment.

Donnons quelques exemples :

Plomb [$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$] : les courbes supérieures 1 d et 1 a (en trait plein) de la *figure 1* montrent que :

— la température maximale de décomposition est de 450° C,

— la température minimale d'atomisation est un peu plus de 1 050°,

— la température optimale d'atomisation est de 1 800°.

L'atomisation du plomb passe par les phases suivantes :

- décomposition du nitrate en oxyde,
- réduction de l'oxyde.

Nous sommes amenés à conclure que c'est le plomb métallique qui est volatilisé comme l'indiquent les

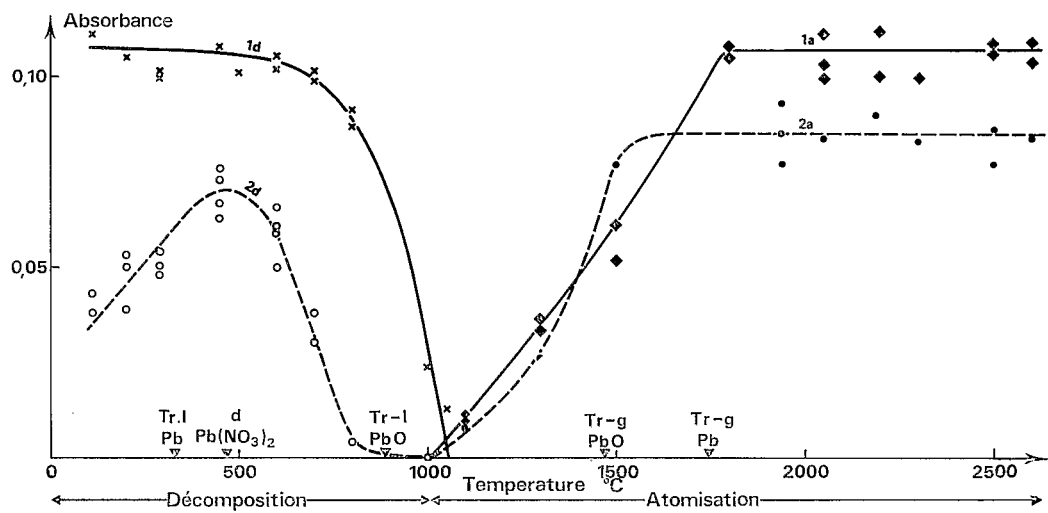


FIG. 1. — Plomb $((\text{NO}_3)_2\text{Pb})$ (10 μl). Effet de la température de décomposition à atomisation constante et inversement.

Courbes 1 d et 2 d :

Séchage : 20 secondes à 100° C.
 Décomp. : 1 minute à T° variable.
 Atom. : 6 secondes à 1 950° C.

1 (d et a) : Pb 0,2 $\mu\text{g}/\text{ml}$

2 (d et a) : Pb 0,2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ + Ca 1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (D_2).

Courbes 1 a et 2 a :

Séchage : 20 secondes à 100° C.
 Décomp. : 1 minute à 450° C.
 Atom. : 6 secondes à T° variable.

Tr : températures de transition solide-liquide (l) et liquide-gaz (g).

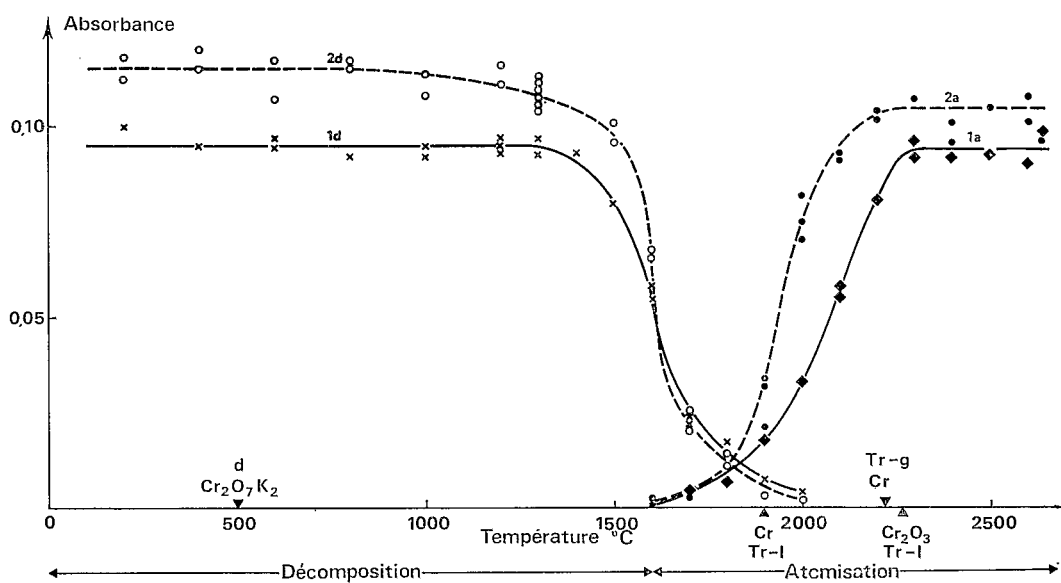


FIG. 2. — Chrome ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$) (10 μl). Effet de la température de décomposition à atomisation constante et inversement.

Courbes 1 d et 2 d :

Séchage : 20 secondes à 100° C.
 Décomp. : 1 minute à T° variable.
 Atom. : 7 secondes à 2 500° C.

1 (d et a) : Cr 0,05 $\mu\text{g}/\text{ml}$

2 (d et a) : Cr 0,05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ + Al 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (D_2).

Courbes 1 a et 2 a :

Séchage : 20 secondes à 100° C.
 Décomp. : 1 minute à 1 300° C.
 Atom. : 7 secondes à T° variable.

Tr : températures de transition solide-liquide (l) et liquide-gaz (g).

constantes physiques des diverses espèces chimiques du plomb concernées, pointées en abscisses (température de décomposition, températures de transition phases solide-liquide, liquide-gaz, etc.).

Chrome ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$) : les courbes inférieures 1 d et 1 a (en trait plein) de la figure 2 indiquent :

- la température maximale de décomposition : 1 300° C,
- la température minimale d'atomisation : 1 850° C,
- la température optimale d'atomisation : 2 300° C.

La courbe d'atomisation 1 a montre qu'il y a réduction des oxydes de chrome jusqu'à l'état métallique et que l'atomisation de cet élément passe donc par le métal, c'est lui qui est volatilisé. En effet, parmi les espèces chimiques du chrome dont les constantes physiques sont connues, c'est l'hypothèse de la volatilisation du chrome métallique qui rend le mieux compte de l'atomisation de cet élément aux températures trouvées expérimentalement ci-dessus.

Molybdène (H_2MoO_4) : dans le cas de cet élément plus réfractaire (de plus il forme un carbure thermostable), les courbes de la figure 3 fournissent les informations suivantes :

- température maximale de décomposition : 1 850° C,
- température minimale d'atomisation : 2 200° C,
- température optimale d'atomisation : 2 450° C,
- l'atomisation du molybdène ne passe certaine-

ment pas par le métal, c'est vraisemblablement un oxyde, peut-être MoO_2 qui est volatilisé et dissocié (mais nous manquons de données en ce qui le concerne).

3. — MILIEU COMPLEXE

3.1. Influence de la matrice

Sur les éléments à doser étudiés, nous avons testé l'effet d'un certain nombre d'éléments, seuls ou associés (Fe, Al, Ca, K, Na...) présents en fortes teneurs dans diverses matrices.

En dehors des phénomènes d'absorptions parasites et de contaminations dont (comme les émissions parasites) nous ne parlerons pas ici, nous pouvons envisager, jusqu'à présent, deux types de perturbations (3.1.1. et 3.1.2.).

3.1.1. Perturbations de l'ionisation

Si nous pouvons prouver qu'elles existent, elles ne sont cependant pas très perturbantes et nous savons les corriger. Nous en donnerons simplement un exemple en ce qui concerne le dosage de l'aluminium (fig. 4).

3.1.2. Perturbations de l'atomisation

Nous avons pris la précaution de rechercher des programmes thermiques qui permettent le moindre effet. Néanmoins, même dans ces conditions, il subsiste un certain nombre de perturbations.

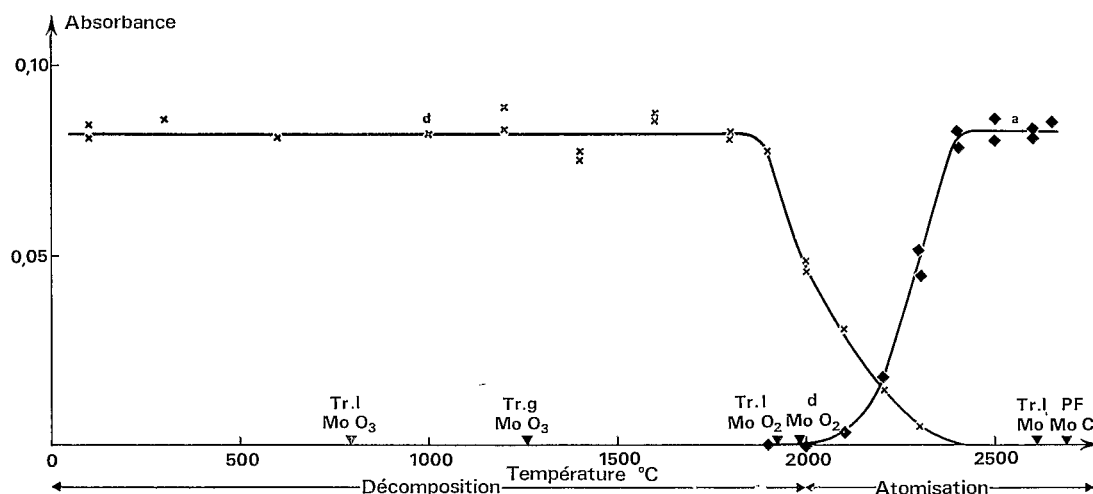


FIG. 3. — Molybdène (H_2MoO_4) (20 μl à 0,1 $\mu\text{g/ml}$). Absorbance en fonction de la température de décomposition à atomisation constante et inversement.

Courbe d : Séchage : 30 secondes à 100° C.
 Décomp. : 30 secondes à T° variable.
 Atom. : 10 secondes à 2 600° C
 Nettoyage.

Courbe a : Séchage : 30 secondes à 100° C.
 Décomp. : 30 secondes à 1 800° C.
 Atom. : 10 secondes à T° variable.
 Nettoyage.

Tr : températures de transition solide-liquide (l) et liquide-gaz (g).

On remarque que la courbe d'atomisation comporte une montée linéaire (en effet, les réactions de dissociation, comme d'ailleurs les réductions, sont endothermiques).

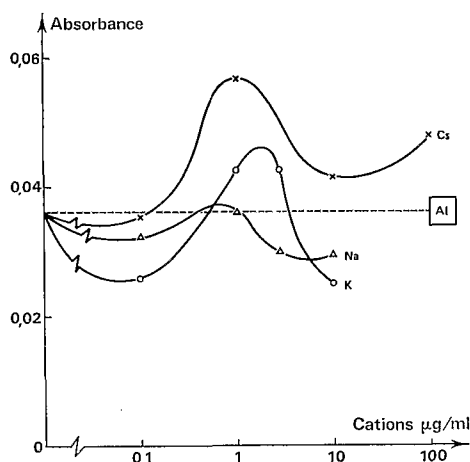


FIG. 4. — Désorption de l'Aluminium (chlorure) (0,1 µg/ml) par le césium, le potassium et le sodium.

Prise d'essai : 20 µl.
Séchage : 40 secondes à 100° C.
Décomposition : 60 secondes à 1 700° C.
Atomisation : 15 secondes à 2 660° C.

Examinons par exemple, deux cas dont les conséquences sont inverses :

— cas de dépressions : l'absorbance du plomb (sous forme de nitrate) est inhibée par l'aluminium, le calcium et le fer (fig. 5) ;

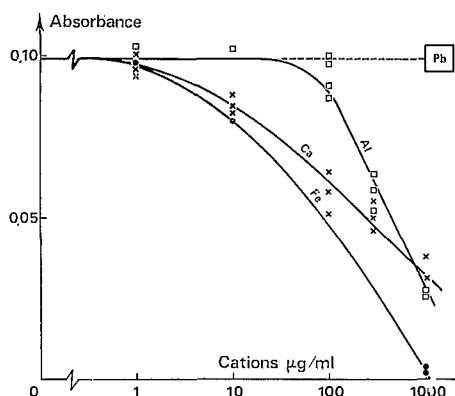


FIG. 5. — Effet de l'aluminium, du calcium et du fer (chlorures) sur le Plomb (nitrate) (0,2 µg/ml-20 µl).

Al et Fe : Séchage : 20 secondes à 100° C.
Atom. : 36 secondes à 1 900° C.
Nettoyage.
Ca : Séchage : 20 secondes à 100° C.
Décomp. : 1 minute à 550° C.
Atom. : 10 secondes à 1 900° C.

Correction de fond.

— cas d'exaltation : l'absorbance du chrome ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$) est exaltée par l'aluminium (chlorure) (fig. 6) (on s'est assuré qu'il ne s'agit ni d'une absorption non spécifique, ni d'une contamination).

Figure 6 shows a graph of Absorbance vs. Al concentration (µg/ml) for the exaltation of Chromium ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$) (0,05 µg/ml, 10 µl) by aluminium. The y-axis ranges from 0 to 0,10. The x-axis is logarithmic from 0 to 1000. A horizontal dashed line at approximately 0,04 represents the Cr signal. A single curve (marked with 'x') shows a linear increase in absorbance from about 0,04 at 1 µg/ml Al to about 0,08 at 1000 µg/ml Al.

FIG. 6. — Exaltation du Chrome ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$) (0,05 µg/ml, 10 µl) par l'aluminium.

Séchage : 20 secondes à 100° C.
Décomp. : 3 minutes à 1 300° C.
Atom. : 10 secondes à 2 500° C.
Correction de fond.

3.1.3. Déplacement des températures critiques

Exemples : la figure 7 montre que l'atomisation du cadmium seul (courbe en trait plein) peut s'opérer par les trois voies prévues au début de cet exposé : par volatilisation et dissociation directe du chlorure CdCl_2 et par réduction de l'oxyde CdO en métal volatil vers 800° ainsi que par volatilisation-dissociation de CdO à partir de 1 400° (palier).

Toujours est-il qu'en présence de fer ou de calcium (courbes respectivement en pointillés et en tirets) l'atomisation du cadmium passe surtout par l'oxyde CdO et nécessite donc une température optimale d'atomisation plus élevée : environ 1 300° au lieu de 800°.

Du même point de vue pratique, on voit qu'en présence de fer (courbe en pointillés), on peut poursuivre le prétraitement thermique jusqu'à 650° au lieu de 250°, sans perte de cadmium.

On peut multiplier de tels exemples.

Incidence sur la répétabilité (fig. 7)

Au voisinage des absorbances maximales, tant en milieu simple (vers 800°) que complexe (1 300°), on constate que la répétabilité est mauvaise (vraisemblablement en raison du processus d'atomisation selon plusieurs voies). Il en résulte qu'en présence de matrice, la température optimale d'atomisation ne doit pas se situer vers 800°, ni même vers 1 300° ainsi que nous venons de le voir, mais vers 1 800°.

3.2. Perturbation du mécanisme de l'atomisation en milieu complexe

Les courbes de décomposition et d'atomisation dont nous avons déjà parlé, fournissent, également, des informations intéressantes. Reprenons les deux cas rencontrés, cités ci-dessus :

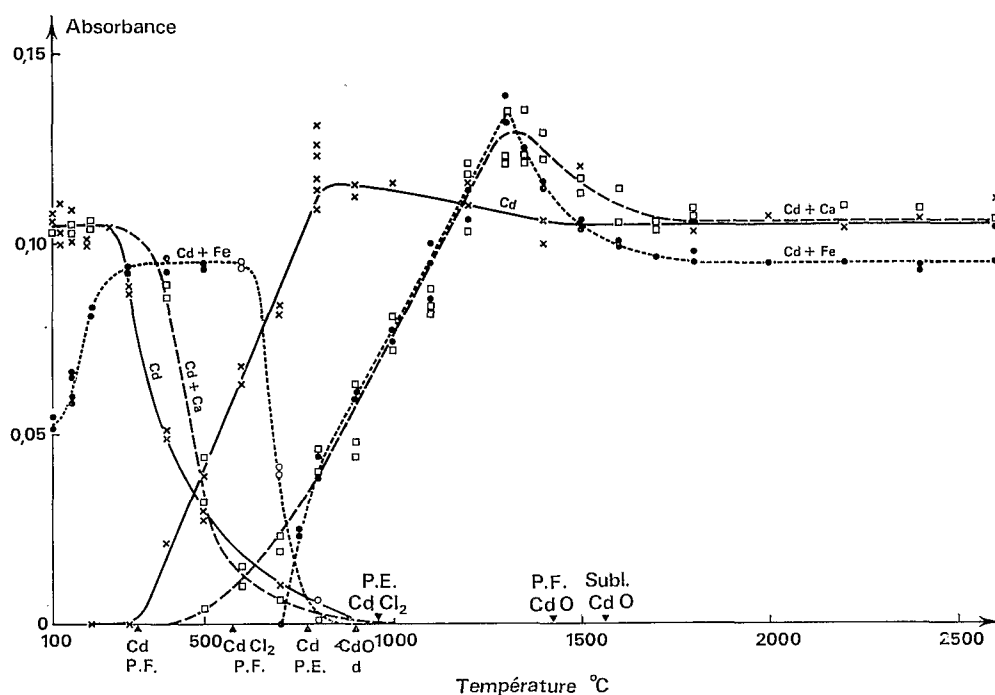


FIG. 7. — Cadmium (chlorure) (10 µl à 0,01 µg/ml). Effet des cations. Température de décomposition variable à atomisation constante (à gauche) et inversement (à droite). Séchage : 30 secondes à 100° C.

Courbes de gauche :

Cycle décomp. : 60 secondes à T° variable.
 Cycle atom. : 10 secondes à 1 800° C.

Correction des absorptions parasites.

Courbes de droite :

Cycle décomp. : 60 secondes à 150° C.
 Cycle atom. : 10 secondes à T° variable.

P. F. : point de fusion. P. E. : point d'ébullition.

3.2.1. Dépression : exemple du dosage du plomb dans une matrice calcique (fig. 1)

Premier point : Nous avons constaté que la courbe de décomposition 2 d (en tirets) présente un optimum vers 450° (qui correspond d'ailleurs à la température de décomposition du nitrate de plomb).

Deuxième point : La température optimale d'atomisation est moins élevée qu'en milieu simple (d'environ 200°).

Troisième point : La température optimale d'atomisation (courbe 2 a en pointillés) coïncide avec la température de volatilisation du monoxyde PbO : l'atomisation ne passe donc plus dans cette matrice par le métal mais par l'oxyde qui est volatilisé et dissocié.

Cause de cette perturbation

Autrement dit, la réduction de l'oxyde PbO est bloquée : le plomb pourrait être combiné sous forme d'un oxyde double défini ou simplement occlus dans une solution solide (constituant peut-être un mélange eutectique) empêchant le contact avec le carbone.

Dans cette matrice, le plomb est atomisé sous forme d'une espèce chimique plus volatile : il en résulte (à température égale) une vitesse de volatilisation plus

grande (la pente de la courbe est plus forte), la densité d'atomes dans le faisceau est très élevée mais un court moment et la réponse de l'électronique courante (lente relativement) ne peut alors être totale.

3.2.2. Exaltation : exemple du dosage du chrome dans une matrice aluminium (voir fig. 2)

Dans cette matrice l'atomisation du chrome passe encore, comme en milieu simple, par le métal (courbe 2 a en tirets).

Cause de cette perturbation

La réduction des oxydes de chrome est, semble-t-il, facilitée par la présence d'aluminium. Toujours est-il que la vitesse de volatilisation est plus élevée qu'en milieu simple (courbe 2 a, en pointillé). Mais le chrome est moins volatil que le plomb, son atomisation est plus lente, plus étalée dans le temps. Une volatilisation plus rapide, en augmentant la densité d'atomes dans le faisceau, ne peut, dans ce cas, que conduire à une absorbance plus grande.

On conçoit l'importance de l'étude de cette cinétique de volatilisation pour les applications analytiques.

4. — CORRECTION DES PERTURBATIONS

Nous abordons là une nouvelle partie de l'étude qui est actuellement en cours.

D'une façon générale, il est facile de doser un élément réfractaire dans une matrice volatile mais l'inverse est beaucoup plus délicat, car tout se passe comme si une matrice réfractaire retardait la volatilisation d'un élément volatil.

Puisque dans certains cas une programmation thermique très étudiée (systématiquement réglée sur la montée en température la plus rapide : 150° C/seconde) s'avère insuffisante, nous nous orientons vers deux voies.

4.1. Vitesse de montée en température

Dans le cas où l'atomisation est trop rapide (dépressions), nous testons des vitesses de montée en température d'atomisation plus lentes.

On peut aussi songer à employer une électronique de mesure plus rapide.

L'intégration des pics serait susceptible de corriger ces effets aussi bien d'ailleurs que les effets d'exaltation.

4.2. Prétraitement chimique

Un procédé élégant consisterait à déplacer les températures de volatilisation de l'analyte ou de sa matrice

en les convertissant en d'autres combinaisons de volatilités différentes. Dans les cas de covolatilisation, il s'agit, en somme, de réaliser néanmoins une volatilisation sélective.

Mais programmation thermique et prétraitement chimique sont antagonistes. En effet, le prétraitement chimique tend à détruire la matrice. Contrairement à la littérature, nous n'avons pratiquement pas observé d'effet des divers acides sur les éléments étudiés. Ceci signifie que les programmes thermiques étudiés, ici, pour le moindre effet, remplissent leur office et suppriment bien en tout cas l'action des acides. En choisissant le programme, on peut faire réapparaître les perturbations par les acides, si nécessaire, ainsi que nous allons le voir dans ce qui suit.

Exemple de déplacement de température critique provoqué (par prétraitement chimique).

La figure 8 représente les courbes décomposition-atomisation du cadmium sous forme de chlorure (CdCl_2) dans un milieu chlorhydrique (HCl 1 %) et dans un milieu nitrique (HNO_3 1 %). On observe que les températures optimales d'atomisation diffèrent de 900° (HCl 1 % : 900°; HNO_3 1 % : 1 800°).

La conversion du chlorure en nitrate (en vertu de la loi d'action de masse) est de nature à autoriser une volatilisation plus sélective dans certains cas.

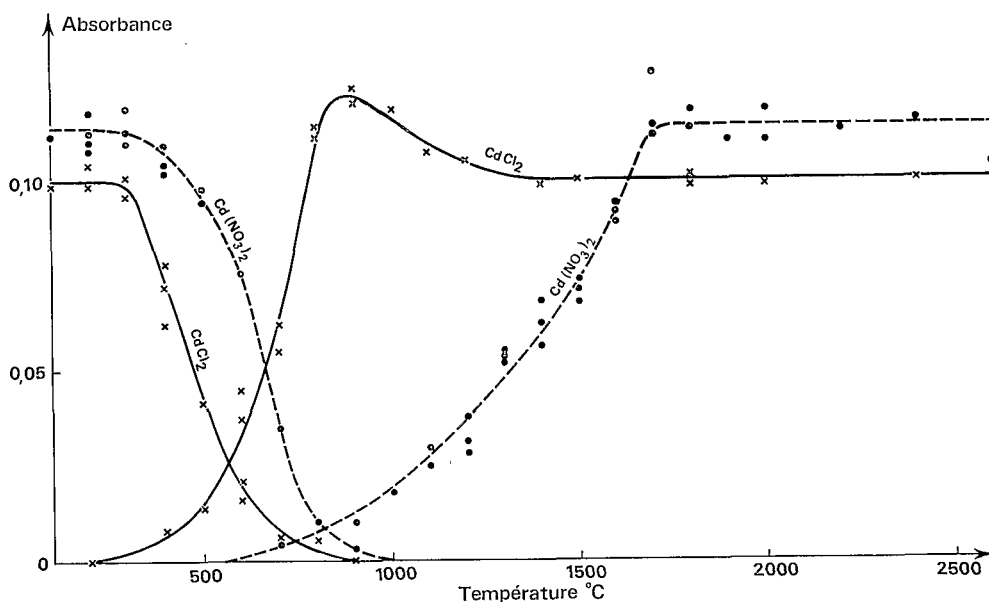


FIG. 8. — Cadmium (10 µl à 0,01 µg/ml). Effet de la forme anionique sur les températures critiques.

CdCl_2 :

Décomp. : 60 secondes à 200° C.
Atom. ; 10 secondes à 1 800° C.

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:

Décomp. : 60 secondes à 200° C.
Atom. ; 10 secondes à 2 000° C.

CONCLUSIONS

Dans cette première étude, nous avons établi un certain nombre de principes devant ensuite servir à la mise au point des conditions d'atomisation à partir de milieux complexes. Nous avons, ainsi, mis en évidence le rôle des principaux paramètres régissant les conditions d'atomisation : températures optimale et maximale de décomposition de l'échantillon, températures minimale et optimale d'atomisation.

Partant de milieux synthétiques simples, puis complexes, nous montrons qu'à l'aide des températures de transition des composés de l'élément étudié, il est possible de comprendre la cinétique de volatilisation.

SUMMARY

Physico-chemical study of the mechanism of thermoelectric atomisation.

Application to atomic absorption spectrometry in a graphite furnace,

by M. PINTA, C. RIANDEY (O. R. S. T. O. M., Bondy, France)

The mechanisms of thermoelectric atomisation (in electric furnaces) were submitted to a detailed study.

The investigation included :

— the conditions of decomposition and atomisation from simple media (solution of the salt of an element);
— decomposition and atomisation from complex sample; study of matrix effects;

— application of the above conditions to some elements volatile (Pb, Cd, etc.), gently volatile (Cu, Cr, etc.) and refractory compounds (Mo, Al, V, etc.).

The essential parameters of the electrothermal programme (time, temperature, etc.) were studied : maximal and optimal decomposition temperature, minimal and optimal atomisation temperature.

A method, based on the decomposition kinetics of the medium, is proposed; thus it is shown that if lead in metallic form is volatilised from a simple matrix, it is volatilised as the oxide in a calcium compounds. These findings should eventually lead to the establishment of the optimal analytical conditions.

BIBLIOGRAPHIE

- MATOUSEK (J. P.). — *Comm. au XVIII^e C. S. I. Florence*, 1973, 1, 57.
PINTA (M.), RIANDEY (C.). — *Comm. au XVII^e C. S. I., Florence*, 1973, 1, 71.
RIANDEY (C.), PINTA (M.). — *Comm. au Congrès du GAMS. Analisis*, 1973, 3, 179.
WELTZ (B.). — *Comm. au XVII^e C. S. I., Florence*, 1973, 1, 67.