

Application de l'absorption atomique « sans flamme » au dosage d'éléments traces dans les minéraux naturels silicates (*)

C. RIANDEY (*), P. LINHARES (**), et M. PINTA (*)

(*) ORSTOM, Laboratoire de Spectrographie, 70-74, route d'Aulnay, 93140 Bondy, France

(**) Instituto de Geociencias (U.F.Ba.), 123, rua Caetano Moura, 40000 Salvador-Bahia, Brésil

Lors de publications antérieures, on a montré la très grande importance des conditions de prétraitement et de traitement thermiques in situ de l'échantillon analysé.

En choisissant judicieusement les paramètres expérimentaux, on se propose d'appliquer ces principes à l'analyse de roches après simple mise en solution, la silice étant éliminée, au dosage du cobalt, du plomb, du vanadium et de l'or.

Après avoir défini l'influence des éléments principaux de la matrice (aluminium, fer, calcium...), on déduit les conditions optimales de chaque dosage en fonction du milieu.

La méthode est testée par l'analyse de quelques roches « étalons naturels » du CRPG de Nancy et de l'USGS.

INTRODUCTION

Lors d'études préliminaires (Communication au 4^e CISAFA, Toronto, 1973 [1]), nous avons mis au point des méthodes d'étude des conditions et des mécanismes de l'atomisation en four graphite.

Nous avons alors travaillé uniquement sur solutions synthétiques simples ou peu complexes. Nous nous proposons, ici, d'appliquer ces méthodes à des milieux silicatés partiellement reconstitués et naturels. Quatre éléments sont examinés: le plomb, le cobalt, le vanadium et l'or.

1. — MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES ESSENTIELS DU PROGRAMME ÉLECTROTHERMIQUE

Deux procédés de programmation variable ont été retenus (voir fig. 1 et [1]).

Première méthode: variation discontinue de la température.

On établit successivement les courbes d'absorbance en fonction de la température, à température de décomposition variable et température optimale d'atomisation (ToA) constante (Courbe D) et inversement à température optimale d'atomisation variable et à température maximale de décomposition (TMD) constante (courbe A). TmA est la température minimale d'atomisation; Tf (ou Tf') coïncide le plus souvent avec le point de fusion de l'espèce chimique à partir de laquelle l'atomisation s'effectue.

Seconde méthode: variation continue de la température.

Lors du cycle atomisation, au lieu de porter le four

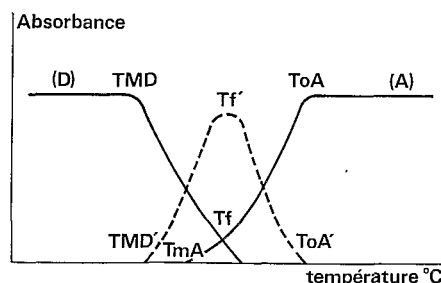


FIG. 1. — Détermination des paramètres essentiels du programme électrothermique dans le milieu analysé (méthodes de la programmation variable).

Position relative des courbes types:

— variation discontinue de la température,
----- variation continue de la température.

brutalement à la température programmée, on l'élève régulièrement. La vitesse de montée en température choisie est de 4° C/s. Le signal enregistré a alors la forme approchée d'une courbe de Gauss.

Les méthodes discontinues ou continues fournissent des informations en concordance, notamment en ce qui concerne les paramètres critiques.

Procédé pratique

a) On estime la température optimale d'atomisation en milieu simple (au moyen d'informations diverses ou, à défaut, d'essais préliminaires).

b) On établit les courbes en milieu simple: on en déduit la programmation correspondante.

c) On établit les courbes dans le milieu analysé: s'il y a lieu, la programmation précédente est alors modifiée et adaptée à la matrice considérée.

2. — CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

2.1. Échantillons étudiés

Les méthodes mises au point sont appliquées à l'analyse de diverses roches silicatées (acides à basiques). Nous les avons testées au moyen de roches étalons naturels du CRPG de Nancy [2], de l'USGS [3] et de quelques minerais dans lesquels l'or a été déterminé par fusion plombreuse et colorimétrie classique.

Pour ses étalons analytiques, l'USGS vient de publier de nouvelles valeurs moyennes [4] assez peu différentes de celles que nous avons retenues ici et qui, par conséquent, ne changent rien aux résultats présentés dans ce travail.

2.2. Composition des matrices « silicates » partiellement reconstituées

Nous utilisons, au cours de ce travail, des matrices synthétiques dont la composition est fixée d'après les teneurs moyennes en constituants majeurs de divers échantillons naturels types. Exemples au *tableau I* ci-après.

2.3. Solutions étalons

Elles sont préparées à partir des espèces chimiques suivantes:

- Pb : attaque nitrique du métal.
- Co : attaque chlorhydrique du métal.
- Au : attaque du métal par l'eau régale.
- V : vanadate d'ammonium.

2.4. Mise en solution des échantillons

Les roches et les sols sont solubilisés par attaque fluoroperchlorique classique. La silice est donc éliminée.

TABLEAU I. — Composition des matrices synthétiques employées ($\mu\text{g/ml}$)

Éléments	Granite	Basalte
Al	800	780
Fe	300	860
Ca	250	760
Mg	100	460
K	280	80
Na	250	180

Afin d'avoir le choix, lors de l'analyse, entre plusieurs milieux acides nous avons procédé à trois reprises différentes du résidu d'attaque:

- a) acide chlorhydrique à 5 %.
- b) acide chlorhydrique à 5 % + acide nitrique, c'est-à-dire conversion des chlorures en nitrates pour obtenir selon la dilution les milieux suivants: HCl 1 ou 2 %, HNO₃ 3 ou 6 %.
- c) acide nitrique à 5 %.

L'or est extrait par l'eau régale sur 2,5 g d'échantillon et la solution est amenée à un volume de 150 ml par de l'eau distillée.

2.5. Appareillage

Le spectrophotomètre est un Perkin Elmer 300 SG équipé du correcteur de fond à arc au deutérium.

La source d'atomisation est un four graphite HGA 72. Nous avons également fait quelques essais sur le nouveau modèle HGA 74.

2.6. Caractéristiques spectrales

Les longueurs d'ondes employées sont les suivantes: plomb 283,31 nm — cobalt 240,72 nm — vanadium 318,4 nm — or 242,8 nm

3. — RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les températures maximale de décomposition et optimale d'atomisation ont été déterminées par les méthodes décrites ci-dessus (méthodes de programmation variable). Un exemple concret est donné plus loin *figure 8*.

Le *tableau II* groupe les valeurs de ces paramètres pour les éléments étudiés, dans un milieu simple et dans le milieu considéré. Le milieu simple ne contient que le sel de l'élément à doser, ainsi que l'acide choisi (dont dépend la forme anionique adéquate).

Étant donné son importance, on indique la nature et la concentration de cet acide présent, tant dans le milieu simple que complexe.

Les résultats analytiques présentés sont obtenus au moyen des programmes mis au point (*tableau II*).

TABLEAU II. — Programmes électrothermiques retenus

Éléments	Acides	Milieu simple		Matrice silicate	
		décomposition	atomisation	décomposition	atomisation
Pb	HNO ₃ 5 %	600° C-60 s	2 000° C-10 s	700° C-60 s	2 000° C-10 s
Co	HCl 5 %	1 100° C-60 s	2 500° C-10 s	800° C-60 s	2 500° C-10 s
V	HCl 5 %	1 600° C-60 s	2 500° C-10 s	1 600° C-60 s	2 500° C-15 s
Au	HNO ₃ 5 %	1 000° C-60 s	2 200° C-10 s	1 000° C-60 s	2 300° C-10 s

On constate que pour les éléments étudiés, il y a peu de différences entre les températures d'atomisation et même entre les températures de décomposition (maximales) dans le milieu acide simple et dans la matrice silicate. Autrement dit, dans nos conditions, la matrice ne déplace pratiquement pas les températures critiques. On peut donc, éventuellement, employer un étalonnage en milieu simple. Mais, par contre, la matrice a souvent un effet sur l'absorbance : on observe généralement des dépressions et même des exaltations. Il en résulte que, malgré l'optimisation du programme électrothermique, il n'est pas toujours possible de pratiquer la méthode de l'étalonnage direct.

3.1. Dosage du plomb (voir aussi [5])

Le plomb a été testé selon les trois modes de reprise du résidu d'attaque décrits précédemment :

1° acide chlorhydrique à 5 % : le dosage n'est pas satisfaisant ;

2° acide chlorhydrique à 1 % et acide nitrique à 3 % (par dilution de la solution précédente 2.4.b).

Remarquons tout d'abord sur la figure 2, que les courbes de décomposition du plomb de diverses matrices roches-étalons naturels indiquent toutes la même température (optimale ici) de décomposition.

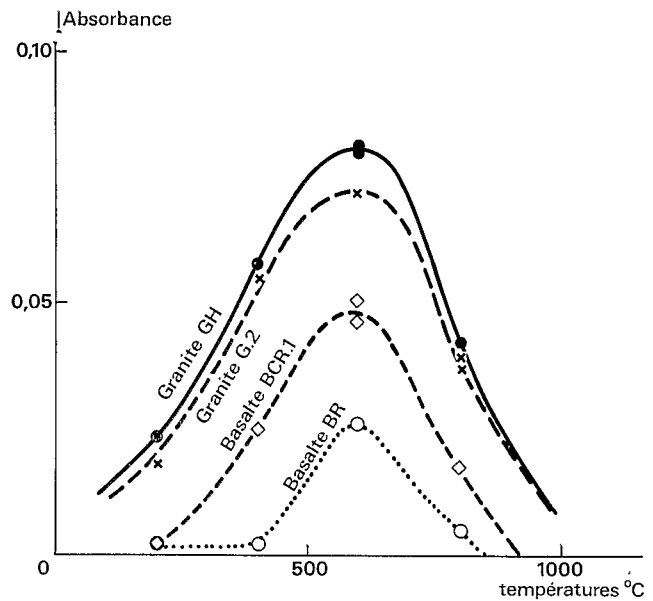


FIG. 2. — Plomb (20 µl) courbe de décomposition dans différentes matrices silicates (roches, étalons naturels acides et basiques).

Dilution : 500 fois ; milieu HNO₃ 3 % ; HCl 1 %.
Correction de fond.
— décomposition : 60 s à T° variable,
— atomisation : 10 s à 2 300° C.

TABLEAU III. — Dosage du plomb (ppm) (HCl + HNO₃)

Échantillons	HGA 72				HGA 74	Valeur recommandée proposée ou moyenne
	Sans correction de fond		Avec correction de fond		Direct	
	Direct	Ajouts dosés	Direct	Ajouts dosés		
Granite GH	39,7	64	38	51	—	50 (15 - 67)
Granite GA	20,6	32	14,5	26	22,6	26 (11 - 51)
Granite G-2	20,9	—	19	27	—	28,7 (15 - 43)
Andésite AGV-1	36	—	36	40	—	35,4 (18 - 48)
Diorite DR-N	—	—	47	50	49	75 [65] (36 - 85)
Basalte BR	—	—	1	3,7	3,6	16 (3 - 30)
Basalte BCR-1	4,6	11,5	4,5	17	—	18 (5 - 35)

[] : Nouvelle valeur. () : Valeurs extrêmes.

Il en résulte qu'il n'est pas nécessaire de réétudier un nouveau programme thermique à l'intérieur d'une grande famille de matrices différentes. D'une façon générale, on peut dire que le programme ne varie pratiquement pas pour des matrices dont les constituants majeurs sont qualitativement identiques, même en teneurs variables et à la limite très différentes.

Le *tableau III* rapporte quelques résultats obtenus dans les conditions présentes, c'est-à-dire après conversion des chlorures en nitrates. Une première conclusion s'impose avec notre four; il faut faire appel, *à la fois*, à la correction de fond et à la méthode des ajouts dosés pour obtenir des résultats en bon accord avec les valeurs de référence. Néanmoins, pour deux des roches analysées (diorite DR-N et basalte BR), les teneurs trouvées sont faibles par rapport à ce qu'elles sont sensées contenir. Nous avons pensé reprendre la détermination du plomb dans ces deux roches sur le nouveau modèle de four graphite (HGA 74). Il faut noter que ce modèle fournit les mêmes résultats que le précédent, toujours en correction de fond mais en dosage direct, sans ajouts dosés. Il y a donc là une meilleure simplification de la matrice puisque son effet devient peu sensible.

3° Acide nitrique à 5 %

Dans ce milieu, les effets constatés sur l'absorbance sont les suivants (*tableau IV*):

TABLEAU IV. — Effets sur l'absorbance

Cations testés (0 à 2 000 µg/ml)	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Effets sur Pb	0	+	+	-

(0): pas d'interférence, (-): dépression, (+): exaltation.

Mais la *figure 3* montre que la présence simultanée des principaux cations d'une matrice roche (par exemple, ici, un granite) ne perturbe plus guère le plomb. Les deux courbes d'étalonnage du plomb sous forme de nitrate, dans un milieu acide nitrique à 5 %, en présence et en l'absence d'une matrice granite reconstituée sont très voisines jusqu'à une concentration de l'ordre de 0,1 µg/ml.

Les dosages précédents ont donc été repris.

Les résultats attendus ont alors été obtenus immédiatement, comme avec le modèle HGA 74, par étalonnage direct (nitrate de plomb dans l'acide nitrique à 5 %) et cela même sans correction de fond. Exemples au *tableau V* ci-après.

Ainsi, dans ce milieu, il faut admettre que les effets de matrice et les absorptions non spécifiques sont considérablement minimisés. Il reste qu'en ce qui concerne la diorite et la basalte, les valeurs trouvées sont toujours en désaccord avec les teneurs de référence.

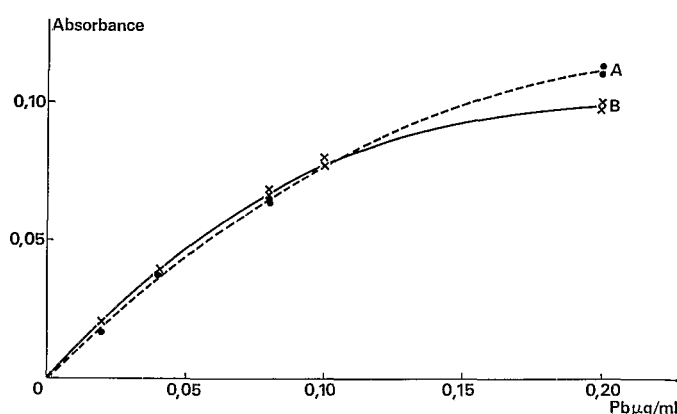


FIG. 3. — Plomb (20 µl — HNO₃ 5 %). Étalonage en milieu simple (A) et dans une matrice synthétique granite (B).

Correction de fond.

— décomposition: 600° C,
— atomisation : 2 000° C.

TABLEAU V. — Résultats par étalonnage direct

Échantillons	Dosage direct (HGA 72)	
	sans correction de fond	correction de fond
Granite GA	26	26
Diorite DR-N	50	50
Basalte BR	3,8	

Remarque : Pour le basalte, la dispersion des valeurs indicatives est importante et surtout plus de la moitié des laboratoires trouvent une teneur de l'ordre de 5 ppm. Notons aussi que pour la diorite le nouveau rapport ANRT sur les standards géochimiques [6] ne propose plus que 65 ppm (36 à 85) au lieu de 75. Un autre résultat reçu après l'établissement du rapport ci-dessus, fait état de 49 ppm par fluorescence X.

TABLEAU VI. — Répétabilité
(dosage direct en solution nitrique à 5 %)

Échantillon	n	\bar{x}	d. s.	C. V. %
BCR-1	5	14,1	1,3	9

n : nombre de déterminations,
 \bar{x} : moyenne arithmétique,
d. s. : déviation standard,
C. V. : coefficient de variation.

Conclusion

La reprise nitrique (5 %) du résidu d'attaque fluorhydrique convient particulièrement bien au dosage du plomb dans les produits silicatés. Ce milieu autorise l'emploi d'étalons contenant simplement le même acide à la même concentration.

Dans ces conditions, les résultats sont généralement très satisfaisants, à l'exception de certaines roches basiques pour lesquelles, semble-t-il, quelques difficultés subsistent encore.

3.2. Dosage du cobalt

Le cobalt peut être dosé dans la reprise acide chlorhydrique à 5 %. On satisfait à la loi de Beer jusqu'à 0,2 µg/ml (c'est-à-dire 2 ng pour une prise d'essai de 10 µl). La figure 4 résume les effets de divers cations majeurs des silicates. Comme le confirme le tableau VII ci-dessous, les effets sont dépendants du rapport

des concentrations $\frac{\text{élément interférent}}{\text{élément dosé}}$ et indépendants de la quantité absolue d'élément interférent. Cet essai porte sur des dilutions successives du même échantillon naturel, avec correction de fond et par rapport à des étalons synthétiques simples (dosage direct):

TABLEAU VII. — Dosage du cobalt (ppm) sur dilutions successives

Échantillons	Dilution		
	1g/100 ml	1g/500 ml	1g/1 000 ml
BR	74	77	73
BCR-1	49	50	49

TABLEAU VIII. — Dosage du cobalt (ppm)

Échantillons	Sans correction de fond		Avec correction de fond		Valeur recommandée proposée ou moyenne
	Direct	Ajouts dosés	Direct	Ajouts dosés	
Granite GH	6	3,7	1,1	1,8	1,5 (0,1-20)
Granite GA	8,8	7,8	6	5,6	5 (3-12)
Granite G-2	11,7	7,6	5,5	5	4,9 (2-10)
Andésite AGV-1	18	16,4	17,2	14,7	15,5 (10-30)
Granodiorite GSP-1	9,7	9	9,2	5,8	7,5 (5-22)
Biotite Mica-Fe	34,8	32,3	31,1	29,7	20 (8-85)
Diorite DR-N	37,4	38	40	34	35 (20-70)
Basalte BR	86	62,5	74	51	50 (16-90)
Basalte BCR-1	67	54	49	32,5	35,5 (29-60)

() Valeurs extrêmes.

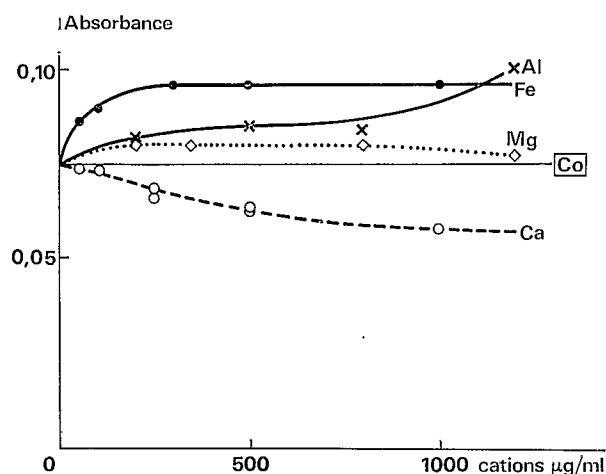


FIG. 4. — Cobalt (20 µl à 0,04 µg/ml). Effet de l'aluminium, du fer, du calcium et du magnésium (milieu HCl 5 %).

Correction de fond.

— décomposition: 60 s à 800° C,

— atomisation: 10 s à 2 500° C.

Les résultats de diverses méthodes de détermination du cobalt dans les silicates étalons naturels sont consignés tableau VIII. Il est clair que la correction de fond est nécessaire. Le dosage direct est alors assez correct dans la plupart des cas, toutefois, pour les basaltes, on doit procéder à l'étalonnage dans le milieu même de l'échantillon (ajouts dosés).

La figure 5 montre qu'il est possible d'améliorer le dosage direct et ainsi d'éviter de pratiquer des additions. Il suffit d'ajouter aux étalons du fer et du calcium qui sont deux éléments perturbateurs dont les effets sont opposés. On constate alors que la courbe d'étalonnage établie au moyen de ces étalons complexes coïncide presque avec celle qui correspond par exemple à une matrice granite.

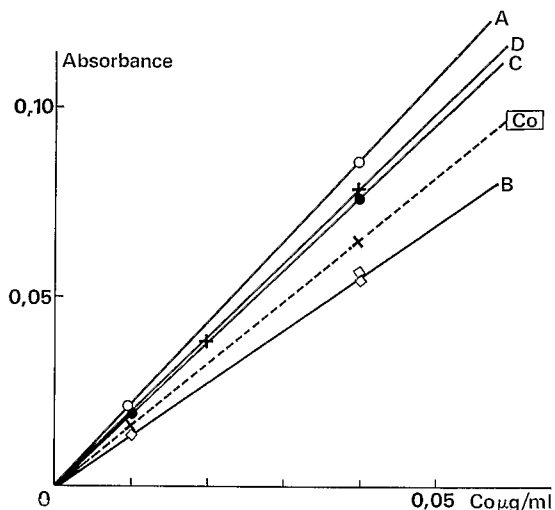


FIG. 5. — Cobalt (20 µl — HCl 5 %). Effet de diverses matrices synthétiques sur l'étalonnage.

(A) Co + Fe 300 µg/ml. (B) Co + Ca 250 µg/ml. (C) Co + Fe 300 µg/ml + Ca 500 µg/ml. (D) matrice granite.

Correction de fond.

— décomposition: 60 s à 800° C,
— atomisation: 10 s à 2 500° C.

TABLEAU IX. — Répétabilité (ajouts dosés)

Échantillons	n	\bar{x}	d. s.	C. V. %
GA	9	5,6	0,18	3,4
BCR-1	8	32,5	0,90	2,7

CONCLUSION

Le dosage du cobalt dans les silicates ne présente pas de difficultés particulières.

3.3. Dosage du vanadium

Le vanadium est dosé sur la reprise chlorhydrique à 5 %.

La figure 6 montre qu'assez curieusement chacun des cations des silicates, pris séparément, ne produit pas d'absorption non spécifique. Mais, dès qu'ils sont associés à l'aluminium, une absorption non spécifique apparaît (on peut avancer qu'elle est causée par la formation d'aluminates). Naturellement, dans les matrices reconstituées, l'absorption non spécifique devient importante puisqu'elle équivaut

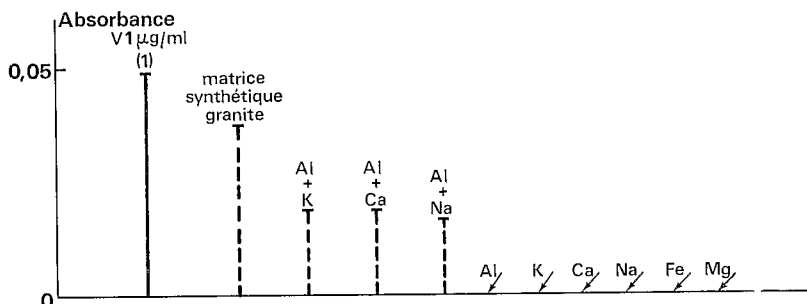


FIG. 6. — Vanadium (10 µl — HCl 5 %). Absorption non spécifique des cations majeurs des matrices silicates.

Al, Fe, Ca, Mg : 800 µg/ml — K, Na : 400 µg/ml.

Correction de fond.

— décomposition: 60 s à 1 600° C,
— atomisation: 15 s à 2 500° C.

FIG. 7. — Vanadium (10 µl — HCl 5 %). Effet de diverses matrices synthétiques sur l'étalonnage.

(A) V + matrice granite — (B) matrice basalte — (C) matrice basalte + Ti (72 µg/ml).

Correction de fond.

— décomposition: 60 s à 1 600° C,
— atomisation: 15 s à 2 500° C.

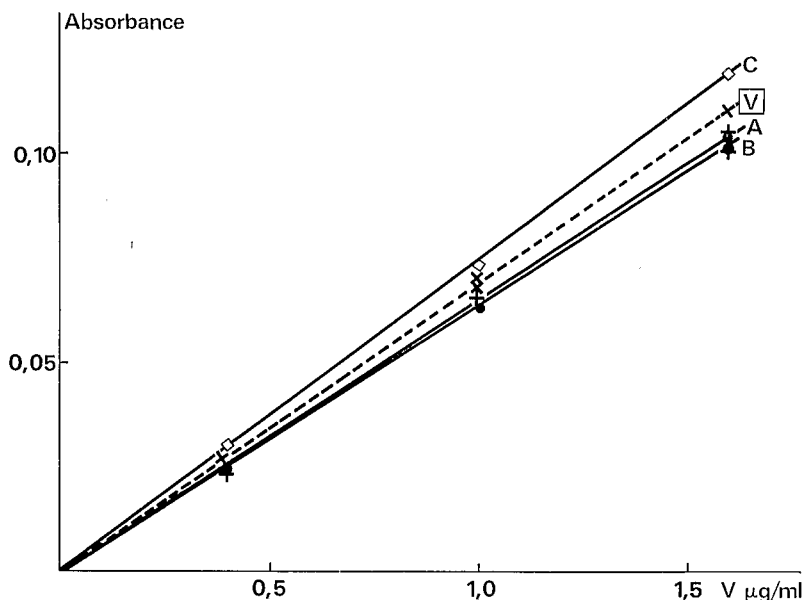


TABLEAU X. — Dosage du vanadium (ppm)

Échantillons	Sans correction de fond		Avec correction de fond		Valeur recommandée proposée ou moyenne
	Direct	Ajouts dosés	Direct	Ajouts dosés	
Granite GA	49	—	43	—	36 (26 — 100)
Granite G-2	45,5	46	43	42	37 (20 — 60)
Andésite AGV-1	163	124	127	120	121 (70 — 171)
Granodiorite GSP-1	63	—	59	—	52 (25 — 68)
Diorite Mica-Fe	156	—	123	—	135 (80 — 270)
Diorite DR-N	250	240	240	—	225 (114 — 285)
Basalte BR	290	—	240	230	240 (110 — 624)
Basalte BCR-1	550	450	500	490	384 (120 — 700)

() : Valeurs extrêmes.

à 1 µg/ml de vanadium. La correction de fond est donc nécessaire mais sa mise en œuvre est délicate car à cette longueur d'onde, l'émission de l'arc au deutérium est déjà faible.

La figure 7 représente l'étalonnage du vanadium dans diverses matrices. Il n'existe qu'une faible différence entre des matrices extrêmes telles que granite et basalte, ainsi qu'entre ces dernières et un étalonnage synthétique simple (nitrate de vanadium). L'addition de titane aux étalons (en concentration convenable) est de nature à parfaire l'étalonnage.

Nos résultats sont consignés dans le tableau X (voir aussi R. Cioni [7]).

CONCLUSION

Le dosage direct, avec correction de fond est déjà très satisfaisant.

TABLEAU XI. — Répétabilité (dosage direct)

Échantillons	n	\bar{x}	d. s.	C. V. %
GA	7	41,5	1,3	3,1
Diorite	6	250	5,08	2,0

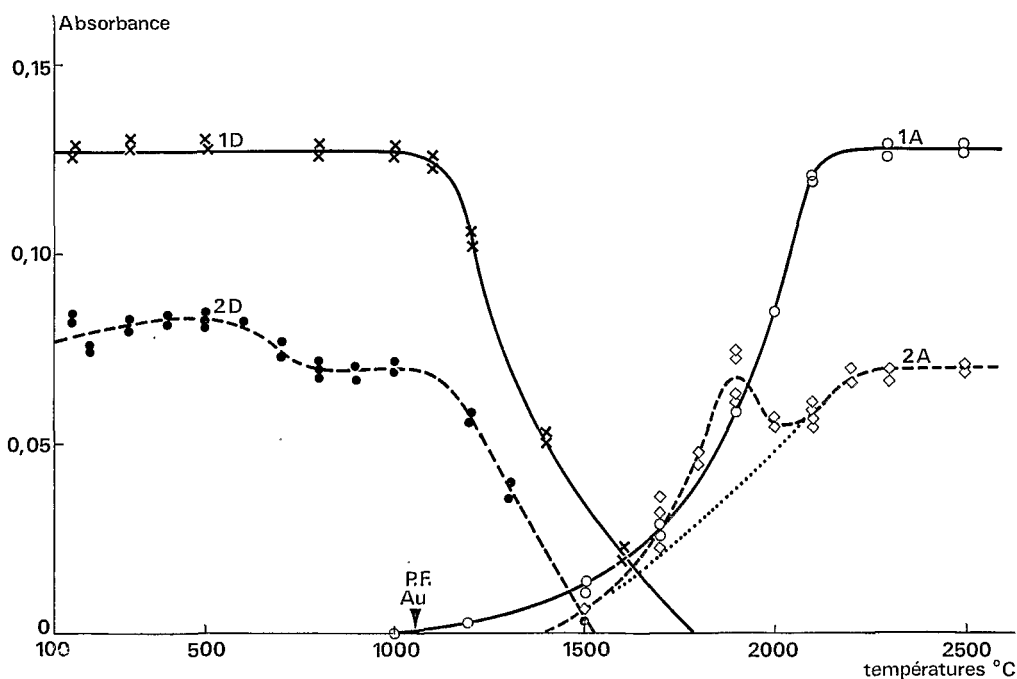


FIG. 8. — Or (10 µl à 0,032 µg/ml). Programmation variable en milieu simple (courbes 1 D et A) et dans une matrice synthétique granite (courbes 2 D et A). HNO₃ 5%.

Gas stop. Correction de fond.

— décomposition: 60 s à 1 000° C, — atomisation: 10 s à 2 300° C.

3.4. Dosage de l'or

Le milieu chlorhydrique ne convient pas (chlorures trop volatils), c'est le milieu acide nitrique à 5 % qui a donc été retenu.

Le dosage de l'or présente, à la fois, des problèmes d'effets de matrice, d'absorptions non spécifiques et de sensibilité.

Un exemple concret de détermination des paramètres critiques du programme thermique est donné figure 8. Au vu des courbes 2 D et 2 A qui correspondent à nos milieux complexes, la température maximale de décomposition peut être fixée à 1 000-1 100° C et la température optimale d'atomisation à 2 300°. On peut conclure aussi que l'atomisation de l'or s'effectue à partir du métal (c'est lui qui est volatilisé après réduction du composé à l'état métallique).

La différence d'absorbance entre les niveaux des courbes 1 et 2 résulte bien sûr de l'effet de matrice. La dépression est donc importante, la contribution

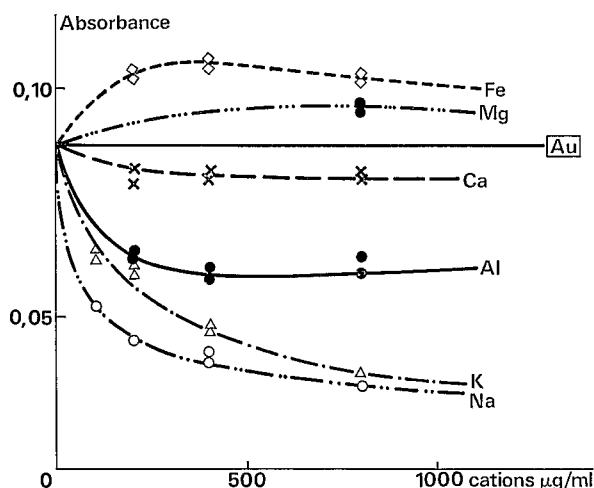


FIG. 9. — Or (10 µl à 0,02 µg/ml). Effet de l'aluminium, du fer, du calcium, du sodium, du potassium et du magnésium (milieu HNO₃ 5 %).

Gas stop. Correction de fond.

- décomposition: 60 s à 1 000° C,
- atomisation: 15 s à 2 300° C.

particulière des principaux constituants d'une matrice silicite à cet effet global (résultante) est présentée figure 9.

On a pu voir figure 8 que malgré un prétraitement thermique à 1 000° et malgré le correcteur de fond une absorption non spécifique apparaît encore à plus haute température comme semble en témoigner le pic tangentiel de la courbe 2 A.

L'expérience a montré que cette absorption non spécifique, incomplètement compensée, peut subsister encore à la température d'atomisation de l'or. Il faut travailler alors sans « gas stop » car ainsi le pic est très pur, mais il en résulte une perte de sensibilité d'un facteur 2 à 3.

La figure 10 donne quelques exemples de l'importance relative de ces absorptions non spécifiques qu'il est donc difficile d'éliminer complètement.

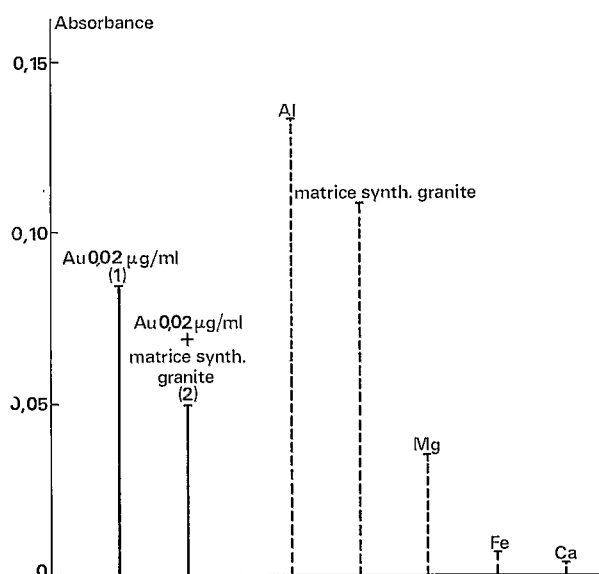


FIG. 10. — Or (10 µl — HNO₃ 5 %). Absorption non spécifique des cations majeurs des matrices silicites. Al, Mg, Fe, Ca: 800 µg/ml.

Gas stop. Correction de fond: (pour (1) et (2)).

- décomposition: 1 000° C,
- atomisation: 2 300° C.

TABLEAU XII. — Dosage de l'or (ppm)
(méthode des ajouts dosés)

Échantillons	Dilution	Valeur trouvée	Valeur de référence (fusion plombuse)
Matrice synthétique (1) Granite	—	0,021 (µg/ml)	0,02 (µg/ml)
Minerai (2)	2,5 fois	4,12	4
Minerai (3)	2,5 fois	5,25	qq. ppm
Minerai (4)	10 fois	16,5	≈ 10

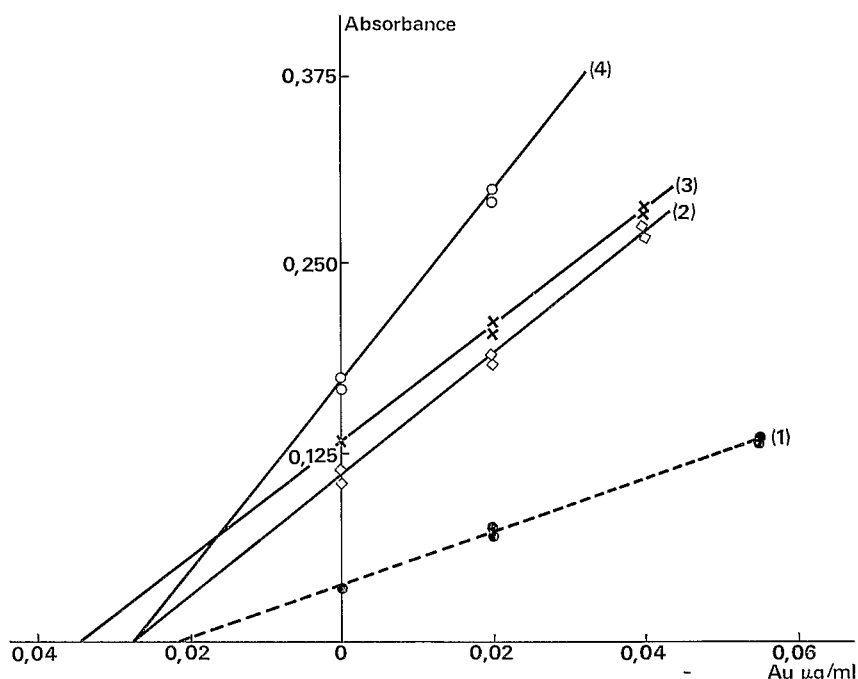


FIG. 11. — Or (10 µl — HNO₃ 5 %). Méthode des ajouts dosés. Recouvrement d'une addition de 0,02 µg/ml à une matrice synthétique granite (1) et dosage dans des minerais (2), (3) et (4).

Gas stop. Correction de fond.

— décomposition: 1 000° C,

— atomisation: 2 300° C.

Quelques essais ont été pratiqués sur des minerais (fig. 11). Le recouvrement d'une addition à une matrice synthétique est satisfaisant: l'élimination des absorptions parasites est donc ici correcte. Remarquons que l'extraction de l'or par l'eau régale conduit à un milieu plus simple qu'une attaque totale, circonstance favorable. Les résultats figurent *tableau XII*.

CONCLUSION

La limite de détection de l'or dans le milieu complexe est de l'ordre de 0,001 µg/ml.

Dans nos conditions d'extraction, l'échantillon doit contenir une soixantaine de ppb. Par conséquent, le dosage direct de l'or (sans extraction-concentration préalable) n'est pas possible dans les roches et les sols courants.

SUMMARY

Application of « flameless » atomic absorption to the determination of trace elements in natural minerals.

by C. RIANDEY, P. LINHARES and M. PINTA (Bondy, France)

In previous publications it was shown that the *in situ* thermal treatment and pretreatment conditions of the sample to be analysed were very important.

By judicious selection of the experimental parameters, we propose to apply these principles to the determination

of cobalt, lead, vanadium and gold in rock, following simple solution and removal of silica.

After establishing the effect of the principal elements of the matrix (aluminium, calcium, iron, etc.), the optimum conditions for each determination as a function of the medium are deduced.

The method is tested by analysing several « natural standard » rocks of the CRPG of Nancy and of the USGS.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PINTA (M.), RIANDEY (C.). — Étude physico-chimique du mécanisme de l'atomisation thermo-électrique et de ses perturbations. *Communication au 4^e CISAFA, Toronto, 1973, Analisis, 1975, 3, 86.*
- [2] ROUBAULT (M.) *et al.* — État actuel des études coopératives sur les standards géochimiques du Centre de Recherches Pétrographiques et géochimiques. *Sciences de la Terre, 1970, XV, 351.*
- [3] FLANAGAN (F. J.). — U. S. geological survey standards. II — First compilation of data for the new U. S. G. S. rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 1969, 33, 81.*
- [4] FLANAGAN (F. J.). — Values for international geochemical reference samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 1972, 37, 1189.*
- [5] RIANDEY (C.), PINTA (M.). — Application de l'atomisation par voie thermique à la détermination de quelques éléments traces dans les sols et les roches. *Analisis, 1973, 2, 179.*
- [6] DE LA ROCHE (H.), GOVINDARAJU (K.). — Rapport 1972 sur quatre standards géochimiques de l'ANRT. *Bull. Soc. Fr. Céram., 1973, 100, 49.*
- [7] CIONI (R.) *et al.* — The determination of vanadium in silicate rocks with the HGA 70 graphite furnace. *Atom. Abs. Newsletter, 1972, 11, 102.*