

Bilo -

Boletín Geológico y Minero. T. LXXXV. Año 1969 (465-474).

Les effets de matrice et leur correction dans le dosage des traces par absorption atomique

TABLEAU J

Principales réactions physiques et chimiques en absorption atomique

- I. Nébulisation de la solution \rightarrow formation d'un brouillard.
- II. Evaporation du solvant (dans la flamme).
 $(C^+ + A^- \rightleftharpoons CA) \rightarrow CA$
 (brouillard) (Solide).
- III. Atomisation et excitation.
 $CA \leftarrow C^0 + A^0 + C^1 + A^1 + \dots$
 vapeur.
- IV. Réactions secondaires dans la flamme entre atomes, radicaux, molécules, combustible, comburant...
 Par exemple:
 $m C^0 + n C^0 + p O \rightleftharpoons C_m C_n O_p$
- V. Mesure spectrale des atomes neutres subsistant soit C^0 .

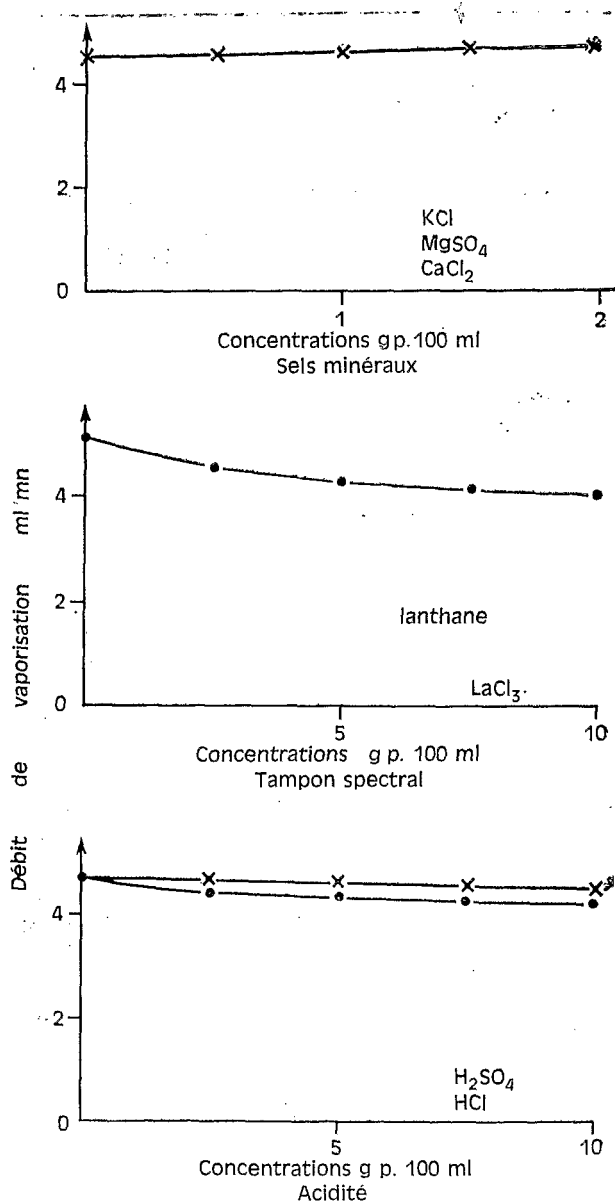


Figure 1.—Influence sels minéraux et des acides sur la nébulisation des solutions.

1.1. Nébulisation de la solution

La nébulisation de la solution telle qu'on la réalise dans la plupart des appareils est fonction des facteurs suivants: température, densité, tension superficielle, viscosité... d'une façon générale des propriétés physiques de la solution d'analyse.

On contrôle cet effet, ou cet ensemble d'effets en mesurant le débit de nébulisation des solutions: il importe que celui-ci soit régulier et constant d'une solution à la suivante; dans le cas contraire, on peut envisager une correction graphique ou numérique. La figure 1 représente la variation du débit de nébulisation en fonction de quelques-uns des constituants classiques des solutions d'analyse. Certains pulvérisateurs n'acceptant pas les solutions à forte concentration saline (supérieure à 5 g/litre) il peut en résulter des dépôts sans à l'intérieur de l'injecteur de solution que réduisent le débit de pulvérisation. Pour éliminer cet effet de matrice, on doit diluer dans la mesure du possible la solution, réduire le temps de pulvérisation des solutions à hautes charges minérales et rincer abondamment le dispositif entre chaque solution par de l'eau distillée ou acidifiée.

La nature du solvant a un effet marqué sur le débit de nébulisation en particulier du fait des différences dans les propriétés physiques des solvants organiques. On utilise fréquemment des solutions eau-alcool (éthanol, propanol...), eau-acétone... le rapport des constituants influe dans de larges limites sur le débit de nébulisation (figure 2). Il est important d'avoir le même solvant pour les solutions d'échantillons et d'étalons,

1.2. Réactions physico-chimiques dans la flamme

Effet de matrice sur l'évaporation,
l'atomisation de l'élément dosé

Il s'agit des réactions d'évaporation du solvant, pouvant être suivies de la fusion et de la volatili-

sation du composé analysé en fin de l'atomisation de l'élément recherché. Les particules liquides ou solides introduites dans la flamme absorbent une partie importante de son énergie; mais celle-ci provoque également l'atomisation et l'excitation des atomes ainsi que diverses formations moléculaires. En définitive, lorsqu'on introduit dans la flamme une solution de sels minéraux, il se produit du fait de l'énergie limitée de la source, entre les composés et éléments présents, une série d'équilibres définis par les réactions 2, 3 et 4. Il est bien évident que la concentration des atomes C° dans cet ensemble chimique dépend de ces réactions. Il y a là un effet de matrice global: l'on conçoit que l'absorption atomique d'un élément obtenue à partir d'une concentration donnée dans la solution d'analyse, soit fonction de l'ensemble des composés et des éléments présents. D'ailleurs d'une façon générale, on

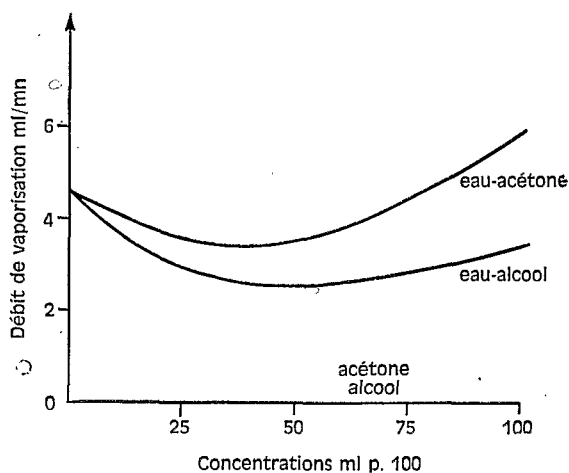


Figure 2.—Influence des propriétés physiques des solutions sur la nébulisation.

constate que le rendement de la réaction d'atomisation est plus important si la concentration totale des sels dissous est plus faible. Cet effet est corrigé soit en uniformisant la salinité des solutions, soit par addition d'un tampon spectral convenable.

1.3. Réactions chimiques

1.3.1. Influence de l'acidité du milieu et des anions présents

Dans la plupart des cas, la détermination des traces est faite sur solution après attaque acide

de l'échantillon. Nous envisageons l'influence du milieu acide sur l'absorption atomique de l'élément dosé.

Considérons par exemple le dosage des traces de calcium après volatilisation du composé du calcium dans la flamme: il y a dissociation avec formation d'atomes neutres absorbants, dont une partie peut se combiner à l'oxygène (CaO) ou à d'autres éléments ou radicaux présents (CaOH).

Les anions présents déterminent l'atomisation du calcium mesuré, en effet: si dans une solution de chlorure de calcium contenant 4 µg Ca/ml on ajoute des quantités croissantes d'anions (PO₄³⁻, SO₄²⁻, SiO₃²⁻...) il y a chaque fois une réduction de l'absorption atomique du calcium avec l'augmentation de la quantité d'anions. La figure 3 montre la dépression enregistrée sur l'absorption du calcium par les anions phosphates, sulfates, silicates... Cet effet de matrice est important dans l'analyse des traces: la figure 3 montre également l'influence de quelques acides et de leur concentration sur l'absorption atomique du calcium (Dickson et Johnson, 1966).

Ajoutons que ces perturbations sont d'autant plus marquées dans les flammes de basse température (gaz de ville-air, propane-air...). Cet effet est général et s'observe pour de nombreux métaux: Na, K, Ca, Sr, Mg, Cu, V...

Une explication est donnée par Borovik-Romanova (1961): soit une solution de chlorure de rubidium à 10 µg Rb/ml donnant une population atomique dans la flamme et mesurable par «émission» (également par absorption): l'addition d'un halogénure de sodium (NaCl ou NaBr) abaisse la concentration apparente du rubidium.

$$\text{En effet: } \text{RbCl} \xrightleftharpoons{2} \text{Rb} + \text{Cl} \quad \frac{(\text{Rb})(\text{Cl})}{(\text{RbCl})} = K$$

$K = 6,3 \cdot 10^{-6}$ à 2000°K (Mavrodineanu et Boiteux, 1965).

L'addition d'ions Cl⁻ (ou Br⁻) déplace l'équilibre dans le sens (2) avec recombinaison des atomes de rubidium au chlore provenant de la dissociation du chlorure de sodium. Cet effet est plus important avec NaCl et NaBr, facilement dissociables à 2000°K, qu'avec NaF: les constantes de dissociation sont:

$$\begin{aligned} \text{NaCl} & 6,3 \cdot 10^{-6} \\ \text{NaBr} & 1,1 \cdot 10^{-4} \\ \text{NaF} & 4 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

Il en résulte une interaction d'anions que l'on corrige en tamponnant la solution d'analyse ainsi que les solutions d'étalonnage avec un acide de concentration constante.

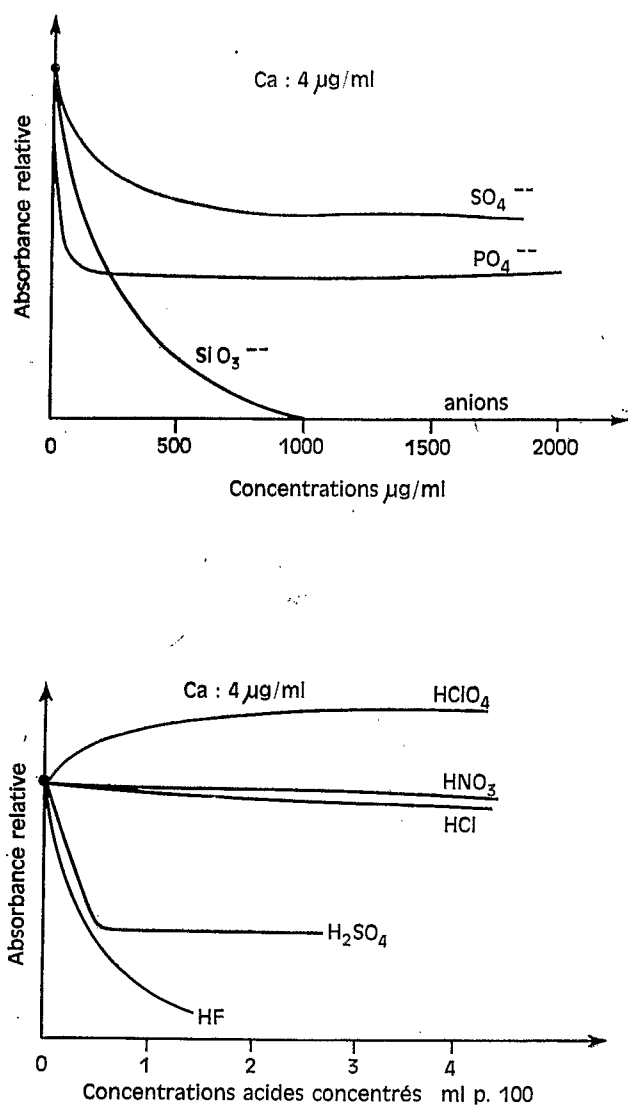


Figure 3.—Influence des anions et de l'acidité sur l'absorption atomique du calcium.

Les anions SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , produisent une réduction importante de l'absorption de Ca, Mg, Sr ; l'effet obtenu avec NO_3^- , Cl^- , est plus faible : d'une façon générale, il y a intérêt à travailler dans un milieu acide chlorhydrique ou nitrique. L'effet anionique, tout-à-fait général est important pour certains éléments : sodium, potassium, calcium, magnésium..., négligeable pour d'autres : zinc, nickel, cobalt, chrome (Fig. 4).

1.3.2. Influence des éléments du milieu analysé sur l'élément dosé

La flamme est le siège de nombreuses autres réaction entre éléments : la complexité du milieu analysé se retrouve dans la flamme où l'on a, en

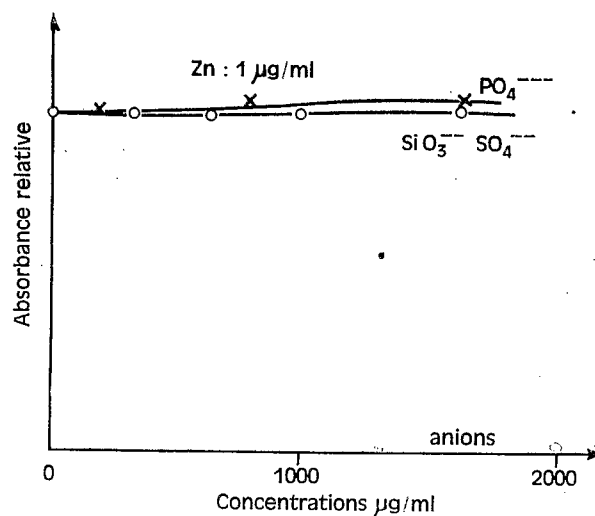


Figure 4.—Influence des anions sur l'absorption atomique du zinc.

plus, les éléments et molécules provenant de la combustion ; il en résulte de nombreuses interactions entre éléments, principale cause des difficultés rencontrées en absorption atomique ; il convient de connaître au moins sommairement la composition chimique de la matrice. Nous donnons plus loin quelques exemples intéressants spécialement l'analyse des roches et des sols. Le silicium, l'aluminium, le fer, le titane, les phosphates, constituants souvent importants de la matrice, ont ainsi pour effets de réduire plus ou moins fortement l'absorption atomique des éléments tels que le magnésium, le calcium, le strontium, le potassium, le manganèse... ; ainsi pour un rapport Al/Mg de 2000 et pour une teneur en Mg de 0,5 µg/ml l'absorption atomique du magnésium est réduite d'environ 50 %.

Nous devons admettre avec de nombreux auteurs (Hult 1946, Poluektov 1962) la formation de composés complexes entre les éléments introduits dans la flamme.

Les monoxydes tels que CaO, BaO, MnO, FeO, VO, BO, AlO, SmO, LaO, YO, ScO..., SrO, CrO, les hydroxydes CaOH, LiOH, NaOH, CuOH... sont formés dans les flammes classiques

selon certaines conditions (Mavrodineanu et Boiteux, 1965), mais il existe également des combinaisons moléculaires avec le calcium (Ca - Al - O, Ca - F, O), le strontium (Sr - Al, O), le

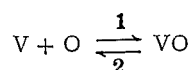
Il semble que l'addition d'un tel tampon spectral soit un moyen efficace pour corriger les interactions observées en absorption atomique dans l'ana-

la flamme. Dans la plupart des cas étudiés, il y a augmentation de l'absorption atomique lorsque l'on remplace le milieu aqueux par un milieu organique. Ainsi (Robinson, 1960), l'absorption atomique du nickel (raie 241,4 nm) peut être augmentée plus de trente fois en choisissant convenablement la solvant: tableau 2. Cet effet «solvant» est largement exploité pour augmenter la sensibilité de certains dosages.

1.3.4. Effet de matrice des éléments donnant des oxydes dans la flamme

De nombreux éléments qui, à l'état de traces présentent un intérêt en Géologie, Géochimie, Pédologie, donnent dans la flamme des monoxydes. Certains éléments: Al, Si, Ti, Be... sont oxydés complètement dans les flammes classiques air-acétylène.

Par exemple, les solutions de sels de vanadium dans la flamme conduisent à l'équilibre:

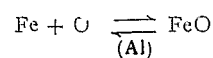


Dans la flamme air-propane ou air-acétylène c'est la réaction 1 qui prédomine, alors que dans la flamme protoxyde-acétylène il y a un équilibre entre les réactions 1 et 2 ce qui permet la mesure du vanadium par absorption atomique. Mais cet équilibre peut être perturbé par la présence d'éléments étrangers (éléments de la matrice) également oxydables, tel que l'aluminium: l'absorption du vanadium augmente en présence d'aluminium (figure 6); ceci s'explique car l'aluminium plus oxydable que la vanadium déplace l'équilibre dans le sens de la réaction 2 (Sachdev, Robinson, West, 1967). On remarque sur la figure 6 que l'addition d'aluminium conduit à un palier dans l'absorption atomique du vanadium, autrement dit, la dosage de traces de vanadium dans une matrice contenant de l'aluminium exige un étalonnage à partir de solutions contenant également de l'aluminium; pour prévenir tout risque d'erreur, il faut tamponner les solutions (échantillons et étalons) pour avoir entre 500 et 1000 μg Al/ml pour des teneurs en vanadium de 5 à 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Il est à noter que l'addition de sels de lanthane ne corrige que partiellement cette interaction.

L'interaction de l'aluminium sur le fer en flamme air-acétylène semble analogue (fig. 6): l'absorption atomique du fer (12 μg Fe/ml) augmente de 50 % en présence de 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ d'aluminium; la perturbation n'étant pas due à des impuretés de fer dans l'aluminium ni à une inter-

action moléculaire on doit penser à un équilibre:



qui serait modifié par la présence d'aluminium, avec augmentation des atomes neutres de fer. Cependant, l'addition de sel de lanthane corrige cette interaction, à l'inverse de ce qui se passe

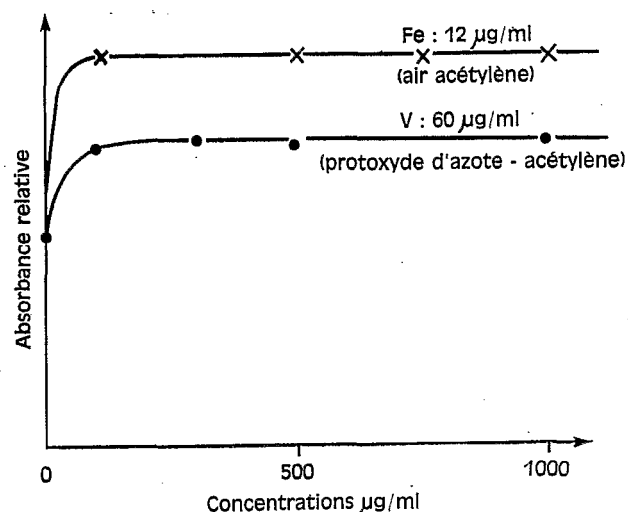


Figure 6.—Influence des éléments donnant des oxydes réfractaires dans les flammes.

pour le vanadium, mais ceci reste normal car on a vu que le lanthane pouvait réagir avec l'aluminium (correction de l'interaction Al/Ca) en flamme air-acétylène alors qu'il était sans action en flamme protoxyde d'azote-acétylène où s'opère l'atomisation du vanadium.

On corrige en conséquence cet effet de matrice en tamponnant le milieu analysé par addition soit d'aluminium, soit de lanthane.

1.4. Effet de matrice sur l'ionisation

Certains métaux, en particulier les alcalins et alcalino-terreux ont des potentiels d'ionisation relativement bas et de ce fait donnent dans la flamme des atomes ionisés à côté des atomes neutres. D'une façon générale, la production d'atomes ionisés par rapport aux atomes neutres augmente avec la température de la flamme (Sassoulas, 1967, Angino Billings, 1967): tableau 3.

Ainsi l'absorption atomique d'une raie de résonance dépend du rapport: *atomes neutres/atomes ionisés*; et cet équilibre est facilement modifié dans les flammes par la présence d'électrons libres

susceptibles de saturer les atomes ionisés en les ramenant à l'état fondamental. Par exemple, dans une flamme oxygène-hydrogène, le potassium donne lieu à 31 % d'atomes ionisés et 69 % d'atomes neutres. Si l'on ajoute un métal facilement ionisable tel que le césium, les électrons libres qui en résultent se combineront aux ions potassium qui reviendront à l'état fondamental; il s'en suivra une augmentation des atomes neutres de potassium.

On rencontre de telles interactions réciproquement entre alcalins et alcalino-terreux. Ces métaux donnent lieu à des effets de matrice importants dans le dosage des traces, la figure 7 montre l'effet du potassium et du sodium sur le calcium à l'état de traces 4 µg Ca/ml en présence de 0 à 5000 µg de K et Na/ml, en flamme protoxyde d'azote-acétylène. Cet effet est caractéristique sur les métaux alcalins et alcalino-terreux.

On réduit et corrige cet effet de matrice soit en mesurant l'absorption atomique en flamme «froide» (air-butane ou air-propane) ou en tamponnant le milieu avec un élément facilement ionisable tel que le césium. Précisons que le lanthane est également utilisable comme tampon d'ionisation.

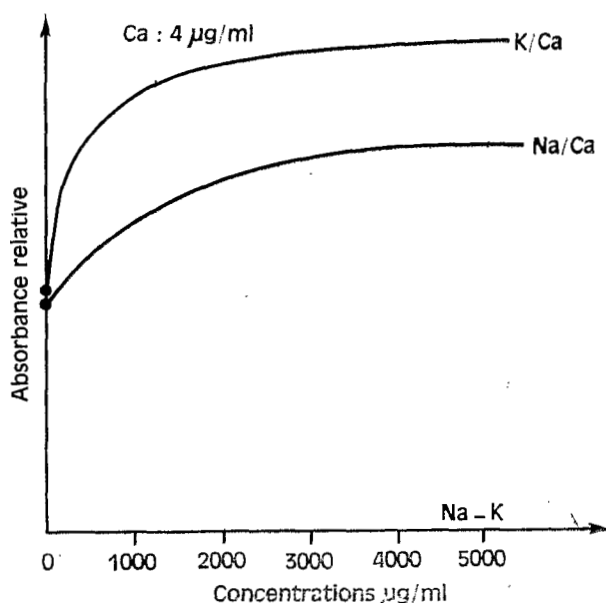


Figure 7.—Influence des alcalins sur l'absorption atomique des métaux ionisables.

TABLEAU III

Pourcentages d'atomes ionisés dans la flamme en fonction du potentiel d'ionisation

	Potentiel d'ionisation eV	Flamme air-propane 2200°K	Flamme oxygène hydrogène 2150°K	Flamme pro- toxide d'azo- te-acétylène 2800°K
Lithium	5,37	0,01	1	16
Sodium	5,12	0,3	5	26
Potassium	4,32	2,5	31	82
Rubidium	4,16	13,5	44	89
Cesium	3,87	28,3	69	96
Calcium	6,11	—	1	7
Strontium	5,69	—	2,7	17
Baryum	5,21	—	8,6	42

1.5. Effet de matrice sur le fond spectral

Les mesures spectrales d'absorption atomique d'éléments à l'état de traces sont parfois perturbées par la superposition d'une absorption moléculaire résultant de fortes teneurs de sels minéraux.

absorptions moléculaires de composés de Ca, Mg, Na, K, Fe (Billings, 1965); l'absorption du cuivre (324,7 nm) en flamme air-propane est également perturbée par des absorptions moléculaires de Ca, Na, K, Mg (Billings, 1965); on relève des phénomènes analogues sur la raie de Mn 257,6 nm. On met en évidence ces perturbations par absorption

2. APPLICATION A L'ANALYSE DES ROCHES ET DES SOLS

Dans ces milieux, l'analyse porte sur les éléments suivants: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn, Ni, Co, Zn... Elle est faite sur la solution de l'échantillon soit par fusion alcaline, soit par attaque acide, nous discuterons sur quelques exemples pratiques les possibilités d'applications de ces deux méthodes.

2.1. Analyse après fusion alcaline

La méthode à l'avantage de mettre en solution la totalité de l'échantillon y compris la silice. Pratiquement la fusion est faite en creuset d'argent. La prise d'essai est de 1 g, le volume final de 250 ml (1,6 g de soude est nécessaire). Prenons le cas de roches, sols ou minerais dont la composition est donnée (tableau 5), la solution ainsi définie contiendra les éléments aux concentrations indiquées tableau 6.

TABLEAU V

Composition des milieux analysés

SiO ₂	20	à 50 %
Al ₂ O ₃	1	à 20 %
Fe ₂ O ₃	0,1	à 10 %
MgO	0,1	à 50 %
CaO	0,1	à 10 %
Ni	0,1	à 5 %
Co	0,01	à 0,1 %

TABLEAU VI

Composition de la solution après fusion alcaline 0,1 g/250 ml

SiO ₂	80	à 200 µg/ml
Al ₂ O ₃	4	à 80 µg/ml
Fe ₂ O ₃	0,4	à 40 µg/ml
MgO	0,4	à 200 µg/ml
CaO	0,4	à 40 µg/ml
Ni	0,4	à 20 µg/ml
Co	0,04	à 0,4 µg/ml
NaOH	0,6 %	
H ₂ SO ₄	1,5 %	

Les éléments dosables sont:

a) *Silicium*, le dosage est possible en flamme

protoxyde d'azote-acétylène. Il exige une lampe de très bonne qualité. Il faut dans la solution d'analyse entre 50 et 200 µg SiO₂/ml, raie: 251,6 nm.

b) *Aluminium*, le dosage de l'aluminium sur la solution directe est effectué en flamme protoxyde d'azote-acétylène. Il y a peu d'effet de matrice si l'étalonnage est fait avec des solutions contenant:

SiO ₂	100 µg/ml
MgO	100 µg/ml
CaO	20 µg/ml
Fe ₂ O ₃	20 µg/ml
NaOH	0,6 %

et Al₂O₃ en quantité croissante de 0 à 100 µg/ml: imprécision entre 0 et 20 µg/ml, soit 0 et 4 % d'aluminium dans le milieu analysé.

c) *Fer*, le dosage du fer est fait sur la solution directe. Les effets de matrice dus en particulier à SiO₂, Al₂O₃, MgO sont partiellement réduits en milieu tamponné (NaOH, H₂SO₄). On améliore encore le dosage avec un étalonnage complexe:

SiO ₂ 100, — MgO 100, — CaO 20 µg/ml
avec NaOH et H ₂ SO ₄ .

Il y a imprécision entre 0 et 1 µg/ml, soit 0 et 0,25 % Fe₂O₃.

d) *Calcium*, ce dosage est souvent impossible à cause de l'effet de matrice dû en particulier à Si et Al. Il faut diluer la solution au moins 10 fois (et mieux 20 fois) en présence de lanthane pour avoir finalement: La = 1 % dans la solution d'analyse. On a alors: CaO entre 0,04 et 4 Mg/ml. L'étalonnage doit comprendre les éléments principaux de la matrice. Une imprécision subsiste entre 0 et 0,2 µg CaO/ml, soit entre 0 et 0,5 % CaO dans l'échantillon.

e) *Magnésium*, l'effet de matrice est important (figure 8). Il est dû à la silice principalement, secondairement à l'aluminium. Le dosage direct est impossible. Il convient de diluer la solution d'analyse 10 à 20 fois en ajoutant du lanthane. Dans ces conditions:

— SiO₂ est entre 4 et 10 µg/ml, Al₂O₃ est entre 0,2 et 4 µg/ml, NaOH est 0,03 %. Il faut également La: 1 %; HCl: 2 %. Dans ces conditions, l'effet de matrice est corrigé (fig. 9). L'étalonnage est le même quelle que soit la teneur en Si et Al. Cependant, il est conseillé d'avoir dans la solution d'analyse des quantités moyennes de Si, Al, Fe.

f) *Nickel*, les effets de matrice sont généralement faibles sur le nickel. Le milieu tampon Na — H₂SO₄ les corrige, l'étalonnage est effectué dans un milieu contenant les éléments de la ma-

trice (Si, Al, Fe, Na). Le nickel variant de 0 à 20 µg/ml, le dosage est tout à fait valable aux teneurs indiquées.

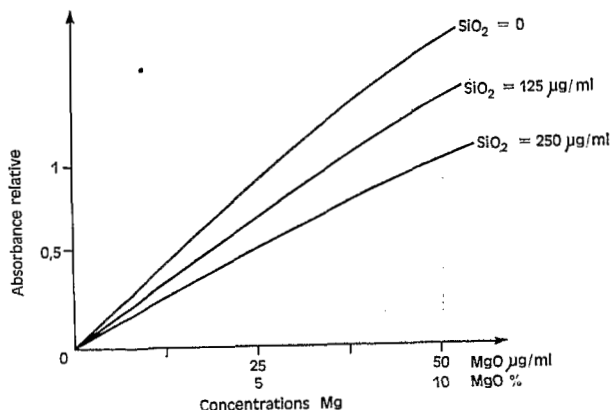


Figure 8.—Effet de la silice sur l'étalonnage du magnésium.

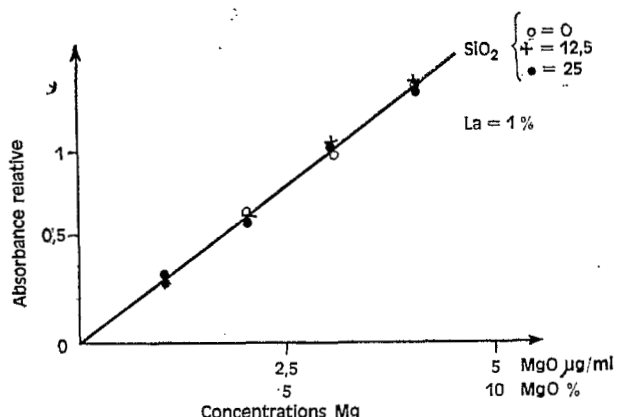


Figure 9.—Correction de l'effet de la silice sur le magnésium par le lanthane.

g) *Cobalt*, dans la solution d'analyse on a entre 0,04 et 0,4 µg Co/ml. L'effet de matrice est négligeable, mais la teneur en cobalt étant à la limite de sensibilité, il est tout au plus décelable.

a) *Magnésium*: l'aluminium présente un effet de matrice qu'il faut corriger par dilution (100 à 1000 fois) avec addition de lanthane, pour avoir dans la solution d'analyse Mg entre 0,1 et 5 µg/ml et La 1 %.

b) *Calcium*: il y a sur ce dosage un important effet de matrice dû à Al et Fe et il faut diluer la solution de l'échantillon (20 à 50 fois) avec addition de lanthane pour avoir Ca entre 0,2 et 10 µg/ml et La 1 %. (CaO > 0,2 % dans l'échantillon.)

c) *Nickel et Cobalt*: le nickel est facilement dosable sur la solution d'attaque acide, quand la solution contient entre 1 et 10 µg Ca/me, l'effet de matrice est à peu près nul. En d'autres termes, cobalt et nickel sont dosables au-dessus de 50 ppm.

TABLEAU VII

Composition de la solution après attaque acide : 1 g/100 ml

SiO ₂	0
Al ₂ O ₃	100 à 2000 µg/ml
Fe ₂ O ₃	10 à 1000 µg/ml
MgO	10 à 5000 µg/ml
CaO	10 à 1000 µg/ml
Ni	10 à 500 µg/ml
Co	1 à 10 µg/ml
HCl	5 %

2.3. Résultats

Quelques résultats sont donnés tableau 8 et concernent les éléments Fe, Mg, Ni. Le fer est déterminé directement sur la solution alcaline par absorption atomique, l'étalonnage est fait avec des solutions complexes (contenant Si, Mg, Na). L'écart avec les dosages colorimétriques est inférieur à 0,5 %.

La détermination du magnésium sur la solution directe n'est pas valable; même avec des étalons complexes, on a jusqu'à 10 % de différence. Il y a lieu de diluer 50 fois la solution d'attaque alcaline, avec addition de lanthane, l'accord est alors correct avec le dosage classique du magnésium

TABLEAU VIII

Analyse de peridotites. Attaque alcaline

(Dosage direct %)

FER			MAGNESIUM			NICKEL	
Absorption atomique directe		Colorimétrie	Absorption atomique directe	Absorption atomique dil. 1.50 + La 1%	Absorption atomique attaque acide	Absorption atomique	Colorimétrie
1	11,29	11,10	38,4	28,2	30,3	2,85	2,88
2	8,08	8,15	41,0	34,6	34,4	0,70	0,69
3	8,22	8,30	37,0	32,6	32,4	0,75	0,77
4	8,36	8,40	38,8	33,6	34,4	0,85	0,85
5	8,94	8,90	40,4	33,6	33,6	0,95	0,97
6	12,51	12,15	40,6	30,3	31,5	1,80	1,79

ou négligeables. En revanche, il est possible dans bien des cas de les déterminer sur la solution acide.

3. CONCLUSIONS

Les effets de matrice en absorption atomique sont de plusieurs ordres, les propriétés physiques de la solution d'analyse, la nature du solvant, la

BIBLIOGRAPHIE

- ANGINO, E. E., BALLANGS, G. K. 1967. *Atomic absorption Spectrometry in Geology*. Ed. Elsevier.
- BILLINGS, G. K. 1965. «Light Scattering» dans l'analyse des éléments traces par absorption atomique. At. Abs. Newsletter, Perkin Elmer Corp., 4 p., 357-361.
- BOROVIK-ROMANOVA, T. F. 1961. Effets réciproques des éléments alcalins dans leur détermination par photométrie de flamme. Zh. Analit. Khim., 16, pp. 664-669.
- DICKSON, R. F. JOHNSON, C. M. 1966. *Interferences asso-*