

LES EFFETS DE MATRICE SUR LE DOSAGE DES TRACES PAR ABSORPTION ATOMIQUE

par M. PINTA

Directeur de Recherches, Laboratoire de Spectrographie, O.R.S.T.O.M.,

et C. RIANDEY

Ingénieur C.N.A.M.

RÉSUMÉ

Définition de l'effet de matrice dans l'analyse physico-chimique et dans le cas particulier de l'absorption atomique.

Classification des différents effets de matrice en fonction de leurs conséquences sur les dosages : interactions spectrales, absorption moléculaire, réactions chimiques dans la flamme, phénomènes d'ionisation. Les effets de matrice observés dans l'analyse du milieu minéral naturel, en particulier des roches et des sols. Les méthodes de correction : tampon chimique, spectral ou électronique, étalonnages à partir de milieu complexe synthétique, correction graphique, séparation des éléments gênants, extraction de l'élément dosé. Exemples d'application dans quelques cas typiques.

ABSTRACT

Definition of the matrix effect in the physico-chemical analysis and in the particular case of the atomic absorption.

Classification of the different matrix effects as a function of their consequences on the analysis: spectral interaction, molecular absorption, chemical reactions in the flame; ionization phenomena. The matrix effects observed in the analysis of geological materials, especially of rocks and soils. The methods of correction: chemical buffer, standardization from complex synthetic medium, graphic correction, separation of interfering elements, extraction of element. Examples of application in some typical cases.

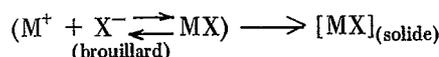
1. INTRODUCTION

D'une façon générale, on peut entendre par « effet de matrice » en chimie analytique l'influence du milieu analysé sur l'élément dosé. En particulier dans les méthodes instrumentales, la mesure des propriétés physico-chimiques : ioniques, électriques, optiques, spectrales, nucléaires..., des éléments à l'état de traces est souvent sensible aux propriétés physiques et chimiques du milieu analysé; cet effet de matrice est particulièrement important dans le dosage des traces et peut conduire à de très fortes erreurs par excès ou par défaut si l'on n'en tient pas compte.

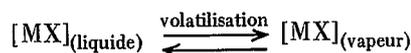
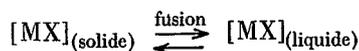
L'analyse par absorption atomique n'échappe pas à la règle : la méthode dans sa pratique courante étant une méthode d'analyse sur solution, l'effet de matrice résulte des propriétés de la solution photométrée, et de ses constituants. Précisons que cet « effet de matrice » est en réalité la résultante de plusieurs effets qui ont leur origine dans les propriétés physiques et chimiques de la solution d'analyse et du comportement de ses constituants chimiques dans la source d'atomisation, généralement la flamme.

Nous nous proposons d'étudier chacun de ces effets, ainsi que leurs conséquences sur le dosage et les moyens d'y remédier. Il faut cependant distinguer ainsi que nous le verrons plus loin, l'effet de matrice des interactions chimiques ou spectrales. Le processus physico-chimique en analyse par absorption atomique peut être décomposé comme suit en une succession de réactions à partir de la solution d'analyse :

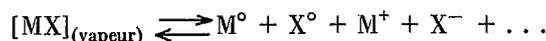
- 1) Vaporisation de la solution : formation d'un brouillard.
- 2) Evaporation du solvant (dans la flamme).



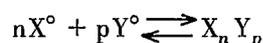
- 3) Fusion puis volatilisation.



- 4) Atomisation et excitation.



- 5) Réaction secondaire dans la flamme entre atomes, radicaux et molécules.



- 6) Mesure spectrale des atomes à déterminer.

Un effet de matrice peut accompagner certaines de ces réactions, nous les étudions successivement de manière à dégager chaque fois les possibilités de correction.

Tout dosage est en fait une mesure comparative de l'absorption des atomes neutres X° obtenus à partir du milieu analysé par rapport à des milieux synthétiques. Pour que l'analyse soit valable, il convient que l'effet de matrice de chaque opération soit semblable dans les échantillons et dans les solutions étalons.

2. VAPORISATION DE LA SOLUTION

La vaporisation 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 vaporisation 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 re-

présente la variation du débit de vaporisation en fonction de quelques-uns des constituants classiques des solutions d'analyse. Certains pulvérisateurs n'acceptent pas les solutions à forte concentration saline (supérieure à 5 g/litre) il peut en résulter des dépôts salins à l'intérieur de l'injecteur de solution, qui 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

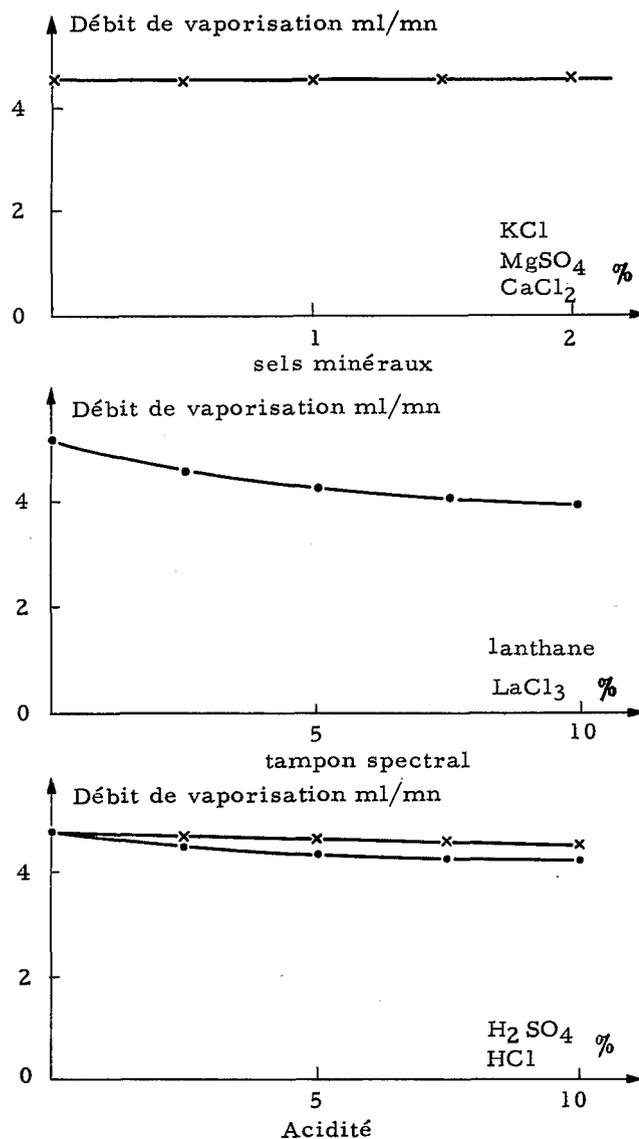


FIG. 1. — Influence des sels minéraux et des acides sur la volatilisation des solutions.

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 vaporisation, en particulier du fait des différences dans les propriétés physiques des solvants organiques. On utilise fré-

quemment des solutions eau-alcool (éthanol, propanol...), eau-acétone... le rapport des constituants influe dans de larges limites sur le débit de vaporisation (figure 2). Il est important d'avoir le même solvant pour les solutions d'échantillons et d'étalons.

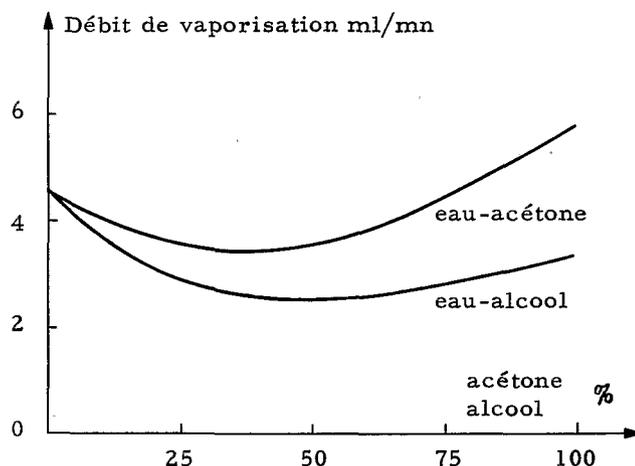


Fig. 2. — Influence des propriétés physiques des solutions sur la vaporisation.

3. RÉACTIONS PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DANS LA FLAMME

EFFET DE MATRICE SUR L'ÉVAPORATION, LA FUSION, LA VOLATILISATION, L'ATOMISATION DE L'ÉLÉMENT DOSÉ

Il s'agit des réactions d'évaporation du solvant, de la fusion et de la volatilisation du composé analysé, enfin 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 entre les composés et éléments présents, du fait de l'énergie limitée de la source, une série d'équilibres définis dans les réactions 2, 3, 4 et 5. Il est bien évident que la concentration des atomes X° 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 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 en uniformisant la salinité des solutions, ou par addition d'un tampon spectral convenable.

4. RÉACTIONS CHIMIQUES, EFFETS DE MATRICE, CORRECTIONS

4.1. INFLUENCE DE L'ACIDITÉ DU MILIEU ET DES ANIONS PRÉSENTS

Dans la plupart des cas, la détermination des traces est faite sur solutions après

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

Considérons pas exemple le dosage des traces de calcium après volatilisation du composé du calcium dans la flamme; il y a dissociation avec en particulier 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 $4 \mu\text{g Ca/ml}$ on ajoute des quantités croissantes d'anions (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , ...) il y a chaque fois réduction de l'absorption atomique

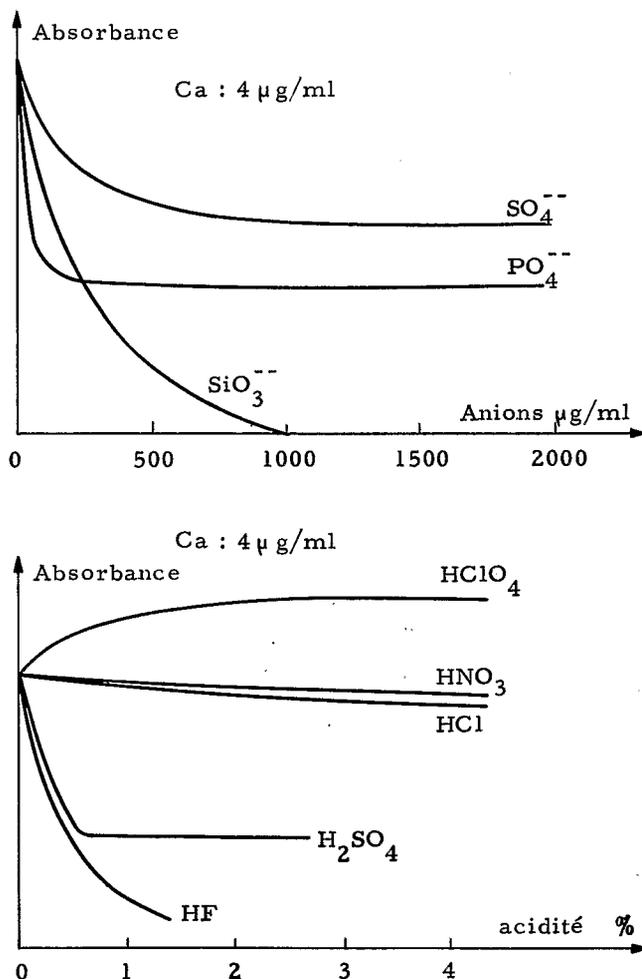
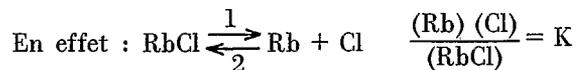


FIG. 3. — Influence des anions et de l'acidité sur l'absorption atomique du calcium.

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).

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 RbCl 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.



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

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 dissociable à 2 000 °K, qu'avec NaF : les constantes de dissociation sont :

$$\text{NaCl } 6,3 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{NaBr } 1,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{NaF } 4 \cdot 10^{-9}$$

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.

Les anions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , 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

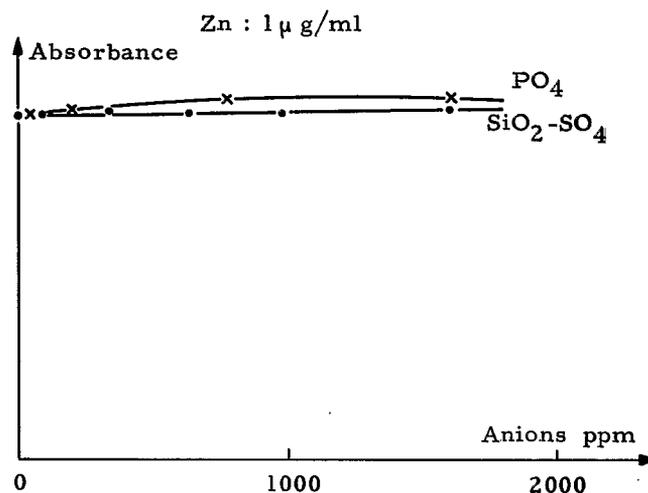


FIG. 4. — Influence des anions sur l'absorption atomique du zinc.

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... (figure 4).

4.2. INFLUENCE DES ÉLÉMENTS DU MILIEU ANALYSÉ SUR L'ÉLÉMENT DOSÉ

La flamme est le siège de nombreuses autres réactions entre éléments; la complexité du milieu analysé se retrouve dans la flamme où l'on a en plus, les éléments et molécules provenant de la combustion; il en résulte de nombreuses interactions entre éléments, principale cause des difficultés en absorption atomique; il convient de connaître au moins sommairement la composition chimique de la matrice. Nous donnons quelques exemples intéressant 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 2 000 et pour une teneur en Mg de 0,5 $\mu\text{g/ml}$ l'absorption atomique du magnésium est réduite d'environ 50 %.

Nous devons admettre avec de nombreux auteurs (Huldt, 1946; Poluektov, 1968) 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-P-O), le strontium (Sr-Al-O), le magnésium (Mg-Al-O, Mg-P-O). Poluektov donne même des formules : CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , CaZrO_3 , CaTiO_3 , CaMoO_4 , $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$... On voit ainsi l'importance de l'effet de matrice sur l'atomisation de Ca, Sr, Mg, Ti, Mo, V... si celle-ci contient des quantités importantes d'aluminium, titane, zirconium... il résulte une diminution importante de l'absorption atomique des élé-

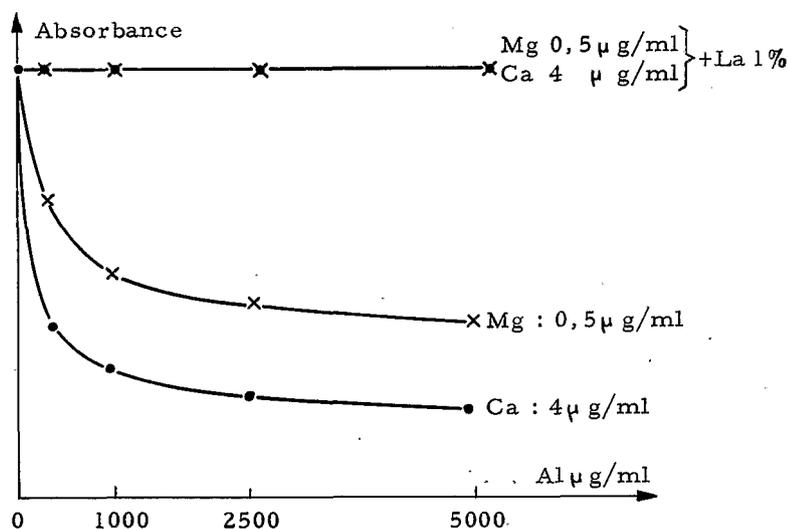


FIG. 5. — Influence de l'aluminium sur le calcium et le magnésium.

ments tels que Ca, Mg, Sr... (figure 5). Précisons encore que les recombinaisons chimiques qui suivent la dissociation de sels métalliques dans la flamme sont influencées par plusieurs facteurs : température, nature et région de la flamme, dimensions des particules dans la flamme, présence de substances organiques...

L'interaction de l'aluminium sur le calcium ou le magnésium perturbe le dosage de ces éléments aussi bien en émission qu'en absorption, par suite de la formation de combinaisons chimiques, on a songé à réduire cet effet de matrice en complexant l'aluminium avec un autre métal en quantité suffisamment importante pour déplacer l'équilibre de manière à libérer les atomes de calcium. C'est ce que l'on obtient en ajoutant à la solution d'analyse une quantité relativement importante de strontium ou de lanthane pour réduire les interactions de l'aluminium, du fer, des phosphates sur le calcium, le magnésium...

Il semble que l'addition d'un tel tampon spectral soit un moyen efficace pour corriger les interactions observées en absorption atomique dans l'analyse des milieux naturels (figure 5). Ainsi dans l'analyse des roches et des sols, on corrige les interactions de Al, Fe, Ca, Ti, PO₄ (en fortes quantités) sur les éléments dosés, tels que K, Na, Sr, Ca, Mg, Cr, Mn, Ni, Zn... lorsqu'ils sont à l'état de traces, en ajoutant à la solution chlorhydrique de l'échantillon du chlorure de lanthane pour avoir 0,5 ou 1 % de lanthane.

La même teneur en lanthane dans les solutions étalons permet souvent l'utilisation de solutions étalons simples, c'est-à-dire ne contenant pas les éléments majeurs; c'est le cas par exemple pour le dosage de Mg, Mn, Zn... s'ils sont dans l'échantillon analysé supérieur à 20 ppm. Pour certains éléments : Co, Cu, Pb... l'effet de matrice dû aux éléments majeurs des roches et des sols est négligeable.

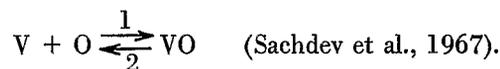
4.3. INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT SUR L'ATOMISATION ET L'ABSORPTION ATOMIQUE DES ÉLÉMENTS

La nature du solvant organique a un rôle complexe en absorption atomique. Il intervient dans l'énergie thermo-chimique de la combustion, il peut modifier le pouvoir oxydant ou réducteur de 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 3 414 Å) peut être augmentée plus de trente fois en choisissant convenablement le solvant : tableau 1. Cet effet « solvant » est largement exploité pour augmenter la sensibilité de certains dosages.

4.4. EFFET DE MATRICE SUR LE DOSAGE 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. Il arrive même que certains éléments : Al, Si, Ti, V, Be, soient oxydés complètement dans les flammes classiques air-acétylène, et partiellement dans la flamme protoxyde d'azote-acétylène.

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



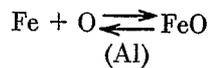
Dans la flamme air-propane ou air-acétylène c'est la réaction 1 qui prédomine, alors que dans la flamme protoxyde d'azote-acétylène il y a un équilibre entre les réactions 1 et 2, ce qui permet la mesure du vanadium par absorption atomique. Mais cet équilibre peut être perturbé par la présence d'éléments étrangers (éléments de la matrice) également oxydables,

TABLEAU 1
Absorption atomique du nickel (raie 3 414 Å) dans divers solvants (valeurs relatives)

Solvant	Absorption
acétone	144
n-pentane	66
méthanol	49
méthylcyclopentane	34
n-hexyléther	54
nitrobenzène	72
toluène	61
éthyl acétate	31
cyclohexane	36
acétylacétone	48
éthylène chlorure	30
monochlorobenzène	36
xylène	30
méthyléthylcétone	48
benzène	42
carbone tétrachlorure	65
éthanol	34
eau	4

tels que l'aluminium : l'absorption du vanadium augmente en présence d'aluminium (figure 6) ; ceci s'explique car l'aluminium plus oxydable que le vanadium déplace l'équilibre dans le sens de la réaction 2. On remarque sur la figure 6 que l'addition d'aluminium conduit à un palier dans l'absorption atomique du vanadium, autrement dit, le dosage de traces de vanadium dans une matrice contenant de l'aluminium exige un étalonnage à partir de solution contenant également de l'aluminium ; pour prévenir tout risque d'erreur, il faut tamponner les solutions (échantillons et étalons) pour avoir entre 500 et 1 000 µg Al/ml pour des teneurs en vanadium de 5 à 100 µg/ml.

Il est à noter que l'addition de sels de lanthane ne corrige pas cette interaction. L'interaction de l'aluminium sur le fer en flamme air-acétylène semble analogue (figure 6) : l'absorption atomique du fer (12 µg Fe/ml) augmente de 50 % en présence de 100 µg/ml d'aluminium ; la perturbation n'étant pas due à des impuretés de fer dans l'aluminium ni à une interaction 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 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 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.

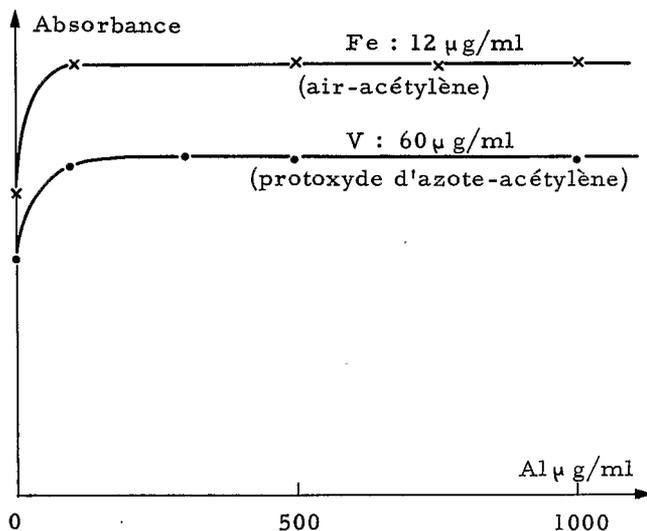


FIG. 6. — Influence des éléments donnant des oxydes réfractaires dans les flammes.

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 2.

TABLEAU 2
Pourcentage d'atomes ionisés dans la flamme

	Potentiel d'ionisation eV	Flamme air-propane 2200°K	Flamme oxygène hydrogène 2450°K	Flamme protoxyde d'azote-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
Caesium	3,87	28,3	69	96
Calcium	6,11	-	1	7
Strontium	5,69	-	2,7	17
Baryum	5,21	-	8,6	42

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 caesium, 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 trace 4 μg Ca/ml en présence de 0 à 5 000 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 caesium.

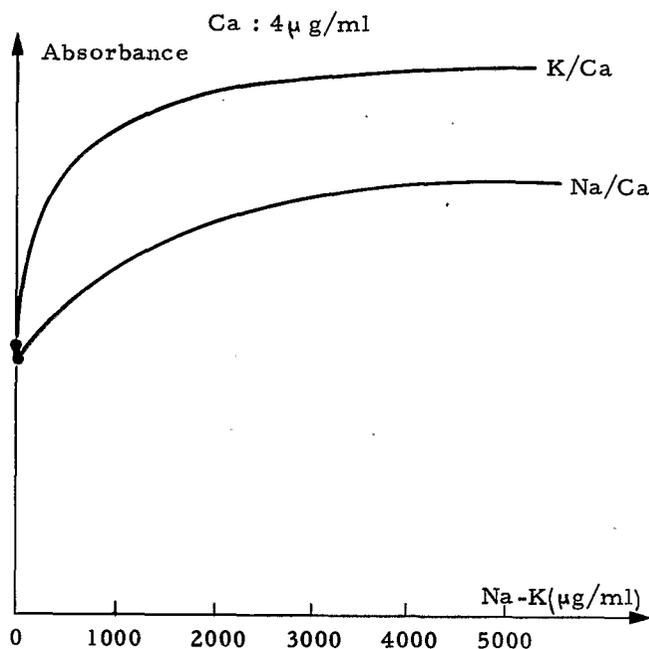


FIG. 7. — Influence des alcalins sur l'absorption atomique des métaux ionisables.

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'absorptions moléculaires résultant de fortes teneurs de sels minéraux. Ce que l'on appelait couramment il y a quelques années « Light Scattering » serait plus exactement le résultat d'absorptions moléculaires par des composés tels que SrO, CaOH... (Koirtyohann, Pickett, 1965, 1966). Les absorptions atomiques du cadmium à 2 288 Å, du bismuth à 2 231 Å du nickel à 2 320 Å seraient perturbées par des absorptions moléculaires de composés de Ca, Mg, Na, K, Fe (Billings, 1965); l'absorption du cuivre (3 247 Å) 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

2 576 Å. On met en évidence ces perturbations par absorptions moléculaires en utilisant dans la mesure du possible une raie de résonance d'un élément différent mais voisine de celui étudié, ou encore en utilisant comme source d'émission une lampe à hydrogène.

L'effet de matrice est corrigé par addition du ou des éléments gênants qui sont le plus souvent les alcalino-terreux.

CONCLUSIONS

Les effets de matrice en absorption atomique sont de plusieurs ordres : la salinité, les propriétés physiques de la solution d'analyse, la nature du solvant modifient la pulvérisation de la solution; les constituants de la matrice déterminent les réactions physiques dans la flamme : évaporation, fusion et volatilisation, et les réactions thermo-chimiques : dissociation des molécules et atomisation, réaction inter-éléments, équilibre atomes-ions; la connaissance de chacun de ces phénomènes permet de déterminer la méthode de correction propre.

Enfin, l'effet de matrice peut se traduire par des perturbations d'ordre spectral qui résultent de la superposition de bandes d'absorption moléculaire sur la raie atomique mesurée.

BIBLIOGRAPHIE

- ANGINO E. E., BILLINGS 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, 357-361.
- BOROVIK-ROMANOVA T. F. (1961). — Effets réciproques des éléments alcalins dans leur détermination par photométrie de flamme. *Zh. Analit. Khim.*, 16, 664-669.
- HULDT L. (1946). — L'influence des éléments étrangers sur l'intensité des spectres de raies en flamme acétylénique. *Arkiv. Mat. Astron. Fysik.*, A33, n° 5, 22.
- KOIRTYOHANN S. R., PICKETT E. E. (1965). — Correction du fond spectral en spectrophotométrie sur grande épaisseur. *Anal. Chem.*, 37, 601-603.
- KOIRTYOHANN S. R., PICKETT E. E. (1966). — Interférences spectrales en spectrométrie d'absorption atomique. *Anal. Chem.*, 38, 585-587.
- MAVRODINEANU R., BOITEUX H. (1965). — *Flame spectroscopy*, p. 196, Ed. John Wiley.
- POLUEKTOV N. S. (1962). — Données complémentaires sur les interactions en photométrie de flamme, dans le livre *Analytical Chemistry*, p. 302-306, West P. W., Ed. Elsevier.
- ROBINSON J. W. (1960). — Effet des solvants organiques et aqueux en photométrie de flamme et en spectrophotométrie d'absorption atomique. *Anal. Chim. Acta*, 23 (5), 479-487.
- SACHDEV S. L., ROBINSON J. W. et WEST P. W. (1967). — Détermination du vanadium par spectrophotométrie d'absorption atomique. *Anal. Chim. Acta*, 37, 12-19.
- SASSOULAS R. (1967). — Dosage de Ba et Pt par absorption atomique. *Réunion GAMS*, 15 mars 1967.

DISCUSSION

M. MARIÉE. — Comment expliquez-vous l'effet exaltateur de HClO_4 sur le dosage du calcium ? En général les anions ont un effet dépresseur par rétrogradation de l'équilibre de dissociation.

M. PINTA. — Cet effet n'est pas encore expliqué. On peut supposer que le perchlorate de calcium se dissocie dans la flamme en cédant de l'énergie thermique aux atomes de calcium.

M. URBAIN. — Pourquoi l'effet anionique est-il moins marqué pour certains cations que pour les alcalino-terreux ?

M. PINTA. — C'est sans doute un problème de constantes d'équilibre (dissociations dans les flammes).

Il y a là d'intéressants sujets de recherche.

M. BLANC. — En ce qui concerne l'influence de la salinité sur la quantité de solution vaporisée, les quantités de solution vaporisée indiquées dans la figure 1 sont-elles les quantités aspirées par le capillaire ou arrivant réellement dans la flamme ? Ceci pour préciser l'influence du solvant sur le rendement d'atomisation. En effet, M. J. L. Giraud, dans une thèse présentée à Lyon a montré que dans certains cas, les variations de sensibilité étaient dues non pas à des variations thermodynamiques de la flamme mais à des variations du rendement de vaporisation.

M. PINTA. — Il y a une influence du solvant sur la vaporisation ainsi que sur la flamme. Les solvants augmentent l'atomisation et modifient la combustion.

M. DUPUY. — L'aluminium est-il déterminé en utilisant une flamme au protoxyde d'azote ? Y a-t-il des interférences avec les autres éléments présents dans les milieux silicatés ?

M. PINTA. — L'aluminium est effectivement dosé en utilisant une flamme au protoxyde d'azote.

D'après des constatations personnelles, une flamme au protoxyde d'azote en émission donne une sensibilité supérieure.

Il n'y a pas de problèmes d'interférence car l'aluminium est en général l'élément le plus concentré dans les solutions que nous dosons par photométrie. Malgré tout, nous préconisons l'utilisation de solutions d'étalonnage en milieu complexe.

M. QUINTIN. — Est-il possible de dégager des méthodes générales dans l'analyse des silico-alumineux, en parallèle avec ce qui se produit en spectrographie ?

M. PINTA. — Oui pour les majeurs, on peut jouer sur la reconstitution du milieu et sur les tampons spectraux.

Pour les traces, le problème reste spécifique.

M. ECREMENT. — Vous recommandez l'emploi de lanthane comme tampon spectral, pourriez-vous indiquer les raisons de ce choix ?

Avez-vous expérimenté d'autres tampons qui se révélant d'une efficacité moindre vous ont conduit à ce choix ?

M. PINTA. — Ce tampon est utilisé par de nombreux auteurs, nous l'avons essayé ainsi que d'autres à base de Sr, Ca, K, EDTA. Il me semble d'une façon générale que le La est préférable pour le dosage des traces dans les sols et les roches.

M. KISFALUDI. — Dans le cas des dosages du magnésium dans les minerais de fer, nous n'avons constaté qu'une très faible influence de la teneur en fer. Qu'en pensez-vous ?

M. PINTA. — La valeur de l'absorption atomique du magnésium varie en présence du fer. Toutefois, entre 30 et 60 % de fer environ, on observe un palier.

COLLOQUES NATIONAUX
DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

N° 923

DOSAGE DES ÉLÉMENTS
A L'ÉTAT DE TRACES
DANS LES ROCHES
ET LES AUTRES SUBSTANCES
MINÉRALES NATURELLES

Nancy
4-6 décembre 1968

EXTRAIT

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, quai Anatole-France — Paris-VII^e
1970

16 JUIN 1970

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

Collection de Référence

n° 14107