

Photométrie de flamme

par Maurice PINTA

Laboratoire de spectrographie de l'O. R. S. O. M.

Quelques aspects analytiques de la spectrophotométrie de flamme, principe du montage de la source d'émission, récepteurs photoélectriques possibles, précautions à prendre dans les analyses en série, applications analytiques de la méthode.

La spectrophotométrie de flamme tient aujourd'hui une place de premier rang parmi les méthodes physicochimiques d'analyse. Les nombreux travaux publiés, ces dernières années, en sont la preuve : ils ouvrent de nouveaux champs d'applications, sans négliger l'amélioration des techniques existantes ni les perfectionnements matériels. Cette méthode qui nécessitait, il y a peu de temps encore, l'élaboration d'un appareillage compliqué et coûteux, seul utilisable par un personnel spécialisé, sera rapidement à la portée des laboratoires de recherches et de contrôle où se pose le problème du dosage rapide et précis d'éléments tels que les métaux alcalins et alcalino-terreux.

Ce rapide exposé a pour but de souligner les applications possibles réalisables avec un appareillage à la fois sensible et précis, et de maniement simple et rapide.

Parmi les sources d'émission, utilisables en spectrographie, les flammes sont celles qui peuvent présenter le maximum de stabilité ; leur alimentation régulière en un élément excitable permet, par photométrie d'une émission caractéristique, un dosage sensible. Cette méthode physique d'analyse, souvent utilisée depuis Lundegardh (1), a pris une vaste extension, ces dernières années, avec l'apparition des spectrophotomètres équipés de flamme comme source d'émission.

Si l'excitation thermique due à la flamme classique air-acétylène est faible, comparée à l'arc électrique (une quarantaine d'éléments ont un spectre de flamme), sa stabilité possible lui confère une qualité essentielle, inexistante dans l'arc, et conforme aux exigences analytiques. Par contre la sensibilité, extrêmement variable, des émissions de flamme contribuera à limiter le nombre des cations dosables. Les métaux alcalins (Na, K, Li, Rb, Cs) et alcalino-terreux (Ca, Sr) sont *les plus sensibles* ; parmi ceux présentant un spectre de flamme susceptible d'application, on peut citer : Cr, Mn, Ga, Sc, Y, La, terres rares, Tl, Ag, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Ru.

Les applications essentielles de la photométrie de flamme concernent l'étude des métaux alcalins et alcalino-terreux ; parmi eux, le *sodium*, le *potassium*, le *calcium*, et plus rarement le *lithium*, le *rubidium*, le *strontium*, pourront faire l'objet de très diverses applications.

PRINCIPE

L'utilisation de la flamme comme source d'excitation en spectrographie remonte à Gouy (2) ; le principe de sa méthode consistait à vaporiser une solution complexe des éléments à étudier, dans une flamme au gaz d'éclairage, dont le spectre était photographié. Lundegardh (1) apporte, par la suite, des aménagements importants à la technique de Gouy ; ses nombreuses applications agronomiques devaient donner une extension importante à la spectrophotométrie de flamme.

Nous avons récemment (3) (4) mis au point un dispositif de spectrophotométrie de flamme où l'émission caractéristique est mesurée par récepteur photo-cellulaire adaptable à un spectrographe classique.

Les diverses possibilités de la spectrographie et de la spectrophotométrie de flamme vont être envisagées : nous indiquerons chaque fois l'appareillage nous semblant le mieux approprié. Celui-ci aura des caractéristiques simplifiées dans le cas du dosage d'un nombre restreint d'éléments : Na, K, Ca...

MONTAGE SPECTRAL

L'appareillage comporte deux parties distinctes qui vont être examinées successivement ; la *source d'excitation* et ses accessoires, et le *dispositif spectrographique* ou *spectrophotométrique* d'analyse.

Source

Les sources les plus commodes d'emploi sont les flammes *air-acétylène* ou *air-butane* ; la solution à analyser y est introduite pulvérisée par l'air comburant, conformément au schéma de la *fig. 1* : la solution *s*, où plonge la tubulure centrale du pulvérisateur, est vaporisée dans le ballon *H* destiné à homogénéiser le mélange air-solution par sélection des plus fines gouttelettes, seules introduites dans le brûleur *B* monté latéralement sur le ballon. Les gouttes les plus grosses, condensées sur la paroi interne du ballon *H* sont éliminées par la

PHOTOMÉTRIE DE FLAMME

tubulure d'évacuation *e*. Les orifices de sortie du pulvérisateur sont suffisamment réduits pour favoriser la production d'un brouillard aussi fin et aussi riche que possible. Les débits des gaz (air et acétylène) sont stabilisés par des détendeurs-régulateurs à grande mem-

de solution sera encore suffisante pour réaliser des *expositions spectrographiques* de dix à quinze minutes; il suffit, dans ce cas, de récupérer dans le cristalliseur contenant la solution, le liquide évacué par la tubulure *e*.

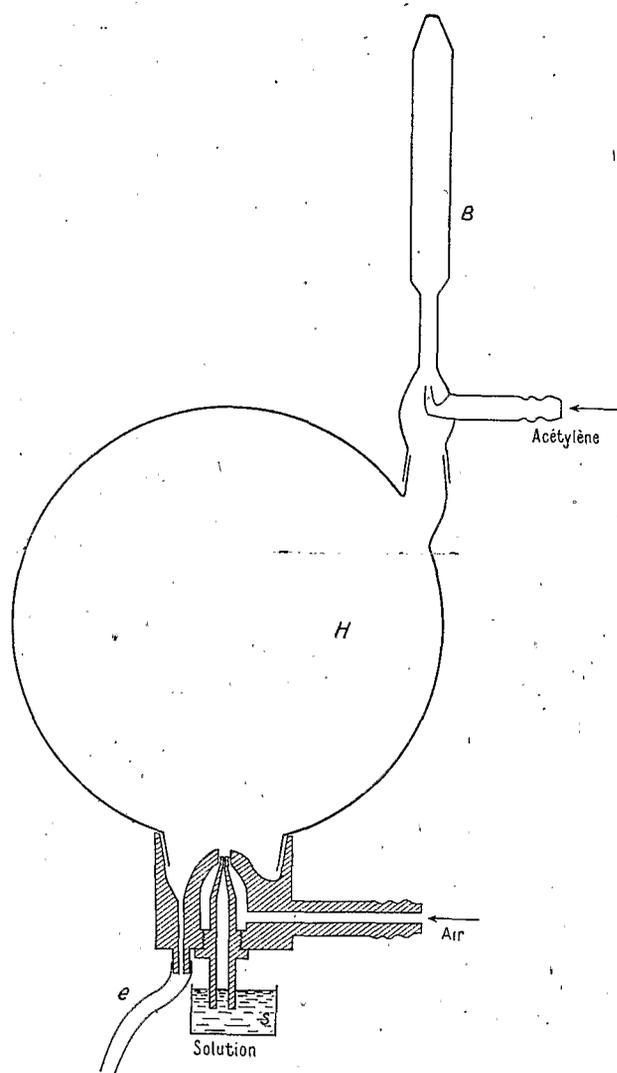


Fig. 1. — Pulvérisateur et brûleur.

brane. Les pressions utiles sont, pour l'air : $2,5 \text{ kg/cm}^2$, détendue et stabilisée à $0,3 \text{ kg/cm}^2$ (pression à l'intérieur du pulvérisateur), et pour l'acétylène $0,8 \text{ kg/cm}^2$, détendue et stabilisée à $0,2 \text{ kg/cm}^2$. Le montage complet est schématiquement représenté sur la *fig. 2*. La consommation de solution est, dans ces conditions, de quelques centimètres cubes à la minute.

Si une quinzaine de centimètres cubes sont suffisants pour effectuer le dosage des éléments : Na, K, Ca, suivant le processus plus loin décrit, cette même quantité

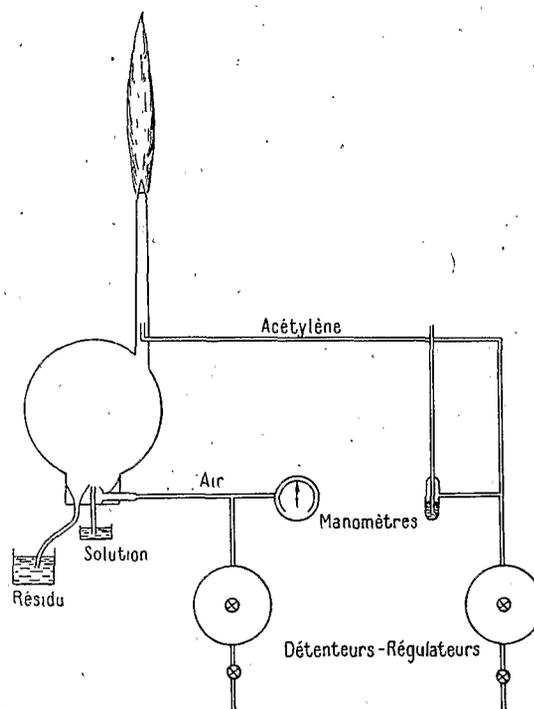


Fig. 2. — Schéma de montage de la flamme.

Dispositif de mesure

L'analyse spectrale doit normalement s'effectuer avec un appareil dispersif approprié, par exemple, le spectrographe visible Huet, type « **A** » pour les éléments alcalins, alcalino-terreux, le chrome, le manganèse, les terres rares, le thallium, et les spectrographes ultraviolet Beaudoin, type « Petit Féry », ou Hilger, type « Medium Quartz », pour les éléments : magnésium, cuivre, fer, nickel, cobalt... L'enregistrement photographique est le procédé de recherche qualitative le plus efficace; le dosage doit être fait comparativement à un étalonnage convenable sur la plaque photographique, à partir de solutions titrées. Une méthode de dosage rapide exige l'emploi d'un récepteur photoélectrique sensible dans la région spectrale utilisée; un récepteur à cellule photoémissive à vide dont le courant cathodique est amplifié par un tube électromètre double peut être utilisé dans la région visible et proche infrarouge du spectre (3); un récepteur muni de cellule à photomultiplicateur d'électrons est préférable pour la région ultra-violette.

PHOTOMÉTRIE DE FLAMME

Un montage plus simple, convient aux dosages de quelques éléments : Na, K, Ca... dont les émissions peuvent être sélectionnées par filtres optiques : filtres « Wratten » ou filtres interférentiels. Knickman (5) a récemment fait une étude de quelques-uns de ces filtres. Il est ainsi possible d'isoler de façon suffisamment sélective les radiations suivantes :

sodium, raies Na 5 892 5 896 Å
 calcium, bande CaO, 6 230 Å
 potassium, raies K 7 664 7 694 Å

Le récepteur est constitué par une cellule photo-voltaïque à couche d'arrêt, branchée aux bornes d'un galvanomètre sensible. Le principe du montage est représenté sur la fig. 3 où sont notés les organes principaux :

- 1 : source flamme,
- 2 : condenseur de lumière,
- 3 : filtre optique,
- 4 : cellule photo-voltaïque,
- 5 : galvanomètre sensible.

Le dosage de plusieurs éléments (Na, K, Ca) s'effectue très rapidement si le dispositif comprend autant de cellules que de filtres sélectifs.

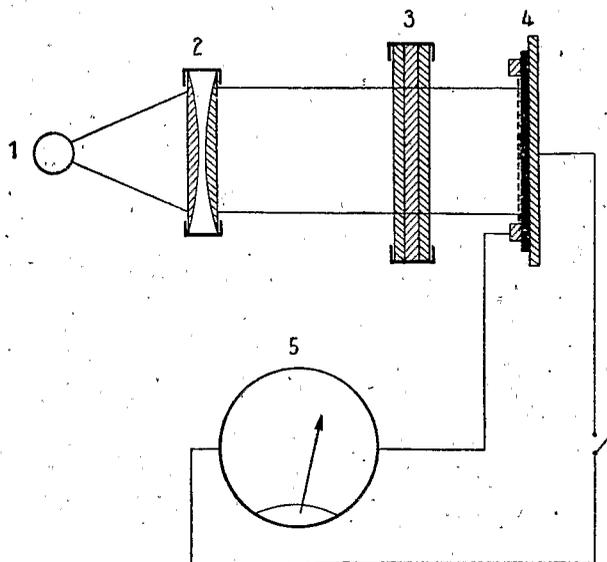


Fig. 3. — Dispositif de mesure.

La flamme étant normalement alimentée avec une solution, les dosages sont effectués successivement par la mise en circuit de chaque cellule, à l'aide d'un interrupteur propre. Cette simplicité de manipulation donne à la méthode photométrique un caractère expéditif conforme aux exigences : les trois dosages (Na, K, Ca) peuvent être exécutés, à partir d'une même solution, en moins d'une minute.

Il est possible de détecter, dans ces conditions, des

concentrations de sodium, calcium et potassium égales à 0,5 µg/cm³.

La sélection spectrale par filtre optique peut encore servir dans bien d'autres cas ; on peut réaliser des écrans dont les largeurs de bandes sont suffisamment étroites pour se prêter au dosage des éléments : Sr, Li, Rb, Cs.

Technique analytique

La technique d'analyse par photométrie de flamme procède par comparaison avec une série de quelques solutions étalons dont les propriétés sont analogues aux solutions inconnues. Cet étalonnage de l'appareil doit être fait lors de chaque série de dosages. S'il est préférable de ne pas avoir, à côté des éléments à doser, de fortes quantités de produits étrangers, il est possible, la plupart du temps, de compenser toute interaction qui pourrait en résulter, en ajoutant aux solutions, ces produits à des concentrations voisines.

Quant aux facteurs susceptibles de perturber les analyses, ils ont trois origines possibles :

1° La présence de produits étrangers peut contribuer à modifier le débit de la pulvérisation, et par suite l'alimentation de la flamme ; ceci peut résulter des propriétés physiques des solutions : tensions superficielles, viscosités..., la présence de matière organique, par exemple, peut en être la cause ; il y a lieu d'en tenir compte, soit en maintenant identiques les propriétés physiques des solutions et des étalons, soit en utilisant un coefficient correctif à déterminer expérimentalement au préalable, et tenant compte de la variable éventuelle ;

2° La sélection des radiations n'est évidemment pas absolue : une forte concentration en calcium peut gêner la mesure du sodium. Cette interaction de fond spectral peut être déterminée expérimentalement, une fois pour toutes, et traduite par une courbe correctrice permettant de remédier à une cause d'erreur qui ne se rencontre d'ailleurs que rarement dans le domaine courant des dosages ;

3° Des interactions moléculaires se rencontrent parfois dans l'excitation même des éléments ; on peut supposer l'existence ou la formation de molécules non dissociées au sein de la source d'excitation. Cette action est typique avec le calcium et le strontium dont l'intensité des émissions de raies ou de bandes sont atténuées par la présence éventuelle, dans la flamme, d'aluminium ou de phosphore. L'erreur qui en résulterait, sur le dosage, est difficile à corriger si l'on ne connaît pas la concentration de la solution en aluminium ou en phosphore ; une séparation chimique préalable pourrait s'imposer (*).

Il résulte de ces remarques qu'une étude systématique devra être précédée d'une mise au point préalable, tenant compte des circonstances particulières et des facteurs pouvant intervenir dans les dosages.

(*) Dans les autres applications analytiques courantes, les interactions sont, en général, négligeables.

APPLICATIONS ANALYTIQUES

Sans envisager une énumération complète des possibilités de la spectrophotométrie de flamme, nous passerons brièvement en revue quelques-unes des principales applications ayant déjà fait l'objet d'études et de travaux. Les auteurs proposent des techniques spécialement adaptées à des problèmes précis.

L'extraction des éléments, accompagnée de leur mise en solution doit s'effectuer suivant des principes assez rigoureux, exigeant la mise au point de méthodes aisément reproductibles et conservant un caractère de simplicité, essentiel à une technique de dosages en série.

Le problème de la mise en solution des éléments sera parfois extrêmement simple : bien des milieux liquides peuvent, en effet, être directement injectés par pulvérisation dans la flamme ; on peut citer les dosages du sodium, du calcium, du potassium dans les eaux (eaux de ville, eaux de mer, eaux minérales...), dans divers milieux biologiques (sang, sérum, urine...), dans certains liquides alimentaires (lait, jus de fruits, vins...). Les milieux organiques liquides se prêtent également à la photométrie de flamme. D'une façon générale, l'analyse peut être commodément effectuée à partir de toute solution et de tout système dispersé, en phase liquide et stable (solutions colloïdales, suspensions...), dans la mesure, toutefois, où leurs propriétés physiques se prêtent à la vaporisation du milieu dans la flamme. Dans chaque cas particulier, la photométrie requiert la mise en œuvre d'une série de solutions étalons spécialement étudiées.

Nous n'analyserons pas en détail les techniques particulières élaborées par les auteurs pour des problèmes précis, nous renverrons aux ouvrages originaux dont quelques-uns vont être mentionnés.

C'est avec Lundegardh (1) que la spectrographie de flamme devient une véritable technique physico-chimique d'analyse ; l'auteur développe la méthode dans de nombreuses applications agronomiques ; ses travaux sont repris par Mitchell (6), Black et Smith (7) qui étudient les *éléments échangeables* dans les sols. Les progrès de la spectrophotométrie photocellulaire contribuent au développement des applications : on peut citer les travaux de Fieldes, King et Richardson (8), de Swindale et Fieldes (9), de Mehlich et Monroe (10), de Demortier et Van Hoeck (11) et ceux de Gammon (12) sur la composition agronomique et pédologique des sols : détermination des capacités d'échanges, cations échangeables et cations totaux des sols et des argiles.

L'étude des mêmes éléments dans les *végétaux* peut commodément être effectuée par photométrie de flamme. Shirley et Benné (13), Servant et Bessuand (14) ont exposé leur méthode ainsi que les résultats de nombreux travaux. En géologie, on trouve les travaux de Holstead et Chaitken (15) sur les sols et les matières siliceuses, et ceux de Lundegardh (16) sur l'analyse des roches.

Les *industries chimiques* et *métallurgiques* offrent de vastes champs d'application : les *minerais* sont étudiés par Mosher, Bird et Boyle (17), les *produits réfractaires* par Biffen (18), les *micas* par Rusanov (19), les *verres* par Broderyck et Zack (20). Conrad et Johnson (21) pro-

posent des méthodes de dosage des *alcalins* dans les huiles de pétrole, tandis que Brewster et Clausen (22) font une étude des *alliages d'aluminium*.

L'analyse des *eaux* peut également constituer une application immédiate de la photométrie de flamme ; à noter les travaux de West, Folse et Montgomery (23) et de Scott, Rarcy et Hronas (24).

Les métaux alcalins et alcalino-terreux ont été déterminés dans les *produits pharmaceutiques* par Brealey, Garrat et Proctor (25) et par Domange et Longuevalle (26), dans les *produits alimentaires* et les *fourrages* par Bills, Mc Donald, Niedermoier et Schwartz (27), et dans les *engrais* par Gelli (28).

En *médecine* et en *biologie*, la photométrie de flamme constitue une méthode presque instantanée de dosage ; l'étude des éléments alcalins et alcalino-terreux fait depuis plusieurs années l'objet de nombreux et importants travaux ; citons ceux de Severinghaws et Ferree (29), et de Warren (30) sur les liquides et tissus biologiques ; ceux de Robinson, Newman et Shoeb (31), et de Noring (32-33) sur le *sang* et le *sérum*, et enfin ceux de Berstein (34) sur l'*urine*, le *plasma*, les *sécrétions intestinales* et les *tissus*.

Nous mentionnerons, pour terminer, la monographie de Mavrodineanu et Boiteux (35) sur la spectrographie et la spectrophotométrie de flamme ; les auteurs y traitent des propriétés analytiques et théoriques de la flamme.

Ces exemples illustrent la diversité des services que l'on peut attendre de la spectrophotométrie de flamme dont les cas d'utilisation se multiplient continuellement.

En conclusion, cette description rapide de la méthode et de ses applications analytiques aux éléments alcalins et alcalino-terreux, permet d'en dégager les caractères essentiels que l'on peut résumer brièvement : simplicité d'appareillage et simplicité opératoire ; sensibilité comparable à celle des procédés chimiques courants, avec une précision souvent meilleure ; enfin extrême rapidité de travail. Ces qualités, parfaitement en accord avec les exigences d'une méthode physico-chimique d'analyse en série, contribueront longtemps encore au développement des applications de la spectrophotométrie de flamme.

RÉFÉRENCES CITÉES

- (1) H. LUNDEGARDH, « Die quantitative Spektral analyse der Elemente », Jena, 1934.
- (2) A. GOUY, *Ann. Chim. Phys.*, 1879, (5), 48, 5.
- (3) M. PINTA, Contribution à l'étude des spectres de flamme. Thèse, Paris, janvier 1953.
- (4) M. PINTA, *J. Rech. C. N. R. S.*, 1952, 4, n° 21, 210.
- (5) E. KNICKMAN, *Z. Pflanzenernähr. u. Düng.*, 1951, 54, 117.
- (6) R. L. MITCHELL, *J. Soc. Ch. Ind.*, 1936, 55, 267.
- (7) I. A. BLACH et E. SMITH, *J. Sc. Ford. Agr.*, 1950, 1, 201.
- (8) M. FIELDER, P. J. KING et J. P. RICHARDSON, *Soil. Sci.*, 1951, 72, 219.
- (9) L. D. SWINDALE et M. FIELDER, *Soil. Sci.*, 1952, 74, 287.
- (10) A. MEHLICH et R. J. MONROE, *J. Ass. off. agric. Chemists, U. S. A.*, 1952, 35, 588.

PHOTOMÉTRIE DE FLAMME

- (11) G. DEMORTIER et G. VAN HOECH, *Bull. Inst. Agr. Sta. Rech. Gembloux*, 1952, t. XX, n° 1-2, 57.
- (12) N. GAMMON, *Soil. Sci.*, 1951, 71, 211.
- (13) R. L. SHIRLEY et E. J. BENNE, *J. Ass. off. agric. Chemists*, 1950, 53, 805.
- (14) M. SERVANT et BESSUAND, *Oléagineux*, 1950, (5), 8-9, 496.
- (15) W. J. HOLSTEAD et B. CHAITKEN, *Public Roads*, 1950, 26, 5, 104.
- (16) H. LUNDEGARDH, *Geol Fören. Stockholm. Förh.*, 1950, 72, 151.
- (17) P. MOSHER, E. BIRD et A. J. BOYLE, *Analyt. Chemistry*, 1950, 22, 5, 715.
- (18) F. M. BIFFEN, *Analyt. Chemistry*, 1950, 22, 8, 1014 ; *Analyt. Chemistry*, 1950, 22, 2, 360.
- (19) A. K. RUSANOV, *Z. anorg. u allg. Chem.*, 1953, 214, 77.
- (20) E. J. BRODERICK et P. G. ZACK, *Analyt. Chemistry*, 1951, 23, 10, 1455.
- (21) A. L. CONRAD et C. J. JOHNSON, *Analyt. Chemistry*, 1950, 22, 12, 1530.
- (22) D. A. BREWSTER et C. J. CLAUSEN, *Iron Age.*, 1950, 166, n° 18, 88.
- (23) W. WEST, P. FOLSE et D. MONTGOMERY, *Analyt. Chemistry*, 1950, 22, 5, 667.
- (24) R. K. SCOTT, V. M. MARCY et J. J. HRONAS, *Amer. Soc. for Test. Mater. Stand.*, 1951, n° 136.
- (25) L. BREALEY, D. C. GARRATT et K. A. PROCTOR, *J. Pharmacol. G. B.*, 1952, 4, n° 10, 719.
- (26) L. DOMANGE et S. LONGUEVALLE, *Ann. pharm. franç.*, 1951, 9, 647.
- (27) C. BILLS, F. G. McDONALD, N. NIEDERMOÏER et M. C. SCHWARTZ, *Analyt. Chemistry*, 1949, 21, 9, 1076.
- (28) P. GELLI, *Ann. Sper. Agrar. Rome*, 1952, 6, 359.
- (29) J. W. SEVERINGHAWES et J. W. FERREBEE, *J. biol. Chem.*, 1950, 187, 621.
- (30) WARREN, *J. sci. Instrum. G. B.*, 1952, 29, n° 9, 284.
- (31) A. R. ROBINSON, R. J. NEWMAN et R. J. SHOEB, *Analyt. Chemistry*, 1950, 22, 8, 1026.
- (32) E. NORINDER, *Thèse*, Upsala, 1939.
- (33) E. NORINDER, *Biochem. Z.*, 1942, 342, 188.
- (34) BERSTEIN, *Biochim. biophys. Acta*, 1952, 9, n° 5, 576.
- (35) R. MAVRODINEANU et H. BOITEUX, Monographie à paraître, Masson, édit., Paris.

