

T H È S E

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

pour l'obtention

DU DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

Spécialité : Chimie Analytique

par

Christine CAILLOT

**ETUDE DES PROCESSUS DE L'ATOMISATION PAR VOIE THERMO-ÉLECTRIQUE
ET DE LEURS PERTURBATIONS
EN SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE**

Soutenue le

devant la Commission composée de :

MM. G. CHARLOT

Président

B. TREMILLON

Examineurs

M. PINTA

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Spectrographie des Services Scientifiques Centraux de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Professeur G. CAMUS, Directeur Général de l'ORSTOM, de m'avoir autorisée à poursuivre ces recherches.

Je suis profondément reconnaissante à Monsieur G. CHARLOT, membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris VI, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma thèse et qui a bien voulu examiner ce travail malgré ses nombreuses occupations.

C'est à Monsieur M. PINTA, Directeur de Recherches à l'ORSTOM, Chef du Laboratoire de Spectrographie qui m'a permis d'entreprendre et de mener à bien cette thèse que je voudrais exprimer ma profonde gratitude. Je le remercie de ses précieux conseils et de la bienveillante attention avec laquelle il a dirigé mes recherches.

Je remercie très vivement Monsieur C. RIANDEY, Docteur-Ingénieur qui a suivi le cheminement de ce travail en ne ménageant jamais ses suggestions, ses encouragements ni ses conseils.

C'est grâce à sa sollicitude de tout moment et à sa grande expérience des problèmes étudiés que ce travail a pu être réalisé.

Ma reconnaissance va également à Monsieur B. TREMILLON, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris VI qui a consenti bien volontiers à faire partie de ce jury.

J'associe à ces remerciements Madame M. L. RICHARD et Mademoiselle J. JUSTIN qui m'ont assistée dans divers travaux, Mademoiselle H. AUBERT qui a bien voulu relire mon manuscrit ainsi que tous les membres du laboratoire de spectrographie pour l'aide dont j'ai pu bénéficier.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat de recherches entre la DGRST et l'ORSTOM sur les méthodes d'analyses par spectrométrie d'absorption atomique à l'aide de sources d'atomisation sans flamme.

PLAN GENERAL

AVANT PROPOS

INTRODUCTION

CHAPITRE I - METHODE et APPAREILLAGE

1°) PRINCIPE et HISTORIQUE.

2°) APPAREILLAGE ET ANALYSE.

21. Appareillage

22. Analyse

23. Enregistrement du signal

3°) PROBLEMES D'INTERFERENCES DANS LES FOURS

31. Interférences optiques : émissions parasites du four

32. Interférences spectrales

321. Superposition d'une bande d'absorption

322. Superposition de raies d'absorption

323. Fluorescence et émission

33. Interférences physiques

34. Interférences chimiques

341. Covolatilisation

342. Etalonnage

35. Correcteur de fond

36. Difficultés particulières.

4°) GAZ VECTEUR

41. Nature et débit

42. Discontinuité du flux gazeux

421. Nacelles de tantale

422. Tubes de graphite

5°) SOURCE D'ATOMISATION

51. Nature de l'élément chauffant

511. Comparaison des températures utilisés dans chacun des deux types de fours.

512. Rôle de l'élément chauffant

513. Impuretés propres aux fours.

514. Remplacement de l'élément chauffant

52. Géométrie de l'élément chauffant

521. Nacelles de tantale

522. Tubes de graphite.

6°) LIMITES DE DETECTION - REPETABILITE

CHAPITRE II - MECANISMES D'ATOMISATION EN MILIEU SIMPLE

1°) PRODUCTION D'ATOMES LIBRES

11. Phases successives par lesquelles passe l'élément au cours de l'analyse.

111. Cycle de séchage : phase solide

112. Cycle de décomposition : phase solide ou liquide

113. Cycle d'atomisation : phase gazeuse

12. Equilibres auxquels participent les éléments dans les fours

121. Equilibres de dissociation - combinaison

122. Equilibres d'oxydation et de réduction

123. Equilibres d'ionisation - désionisation.

2°) ETUDES DES CONDITIONS DE CHAUFFAGE POUR LES ANALYSES FAITES AU MOYEN DU TUBE DE GRAPHITE

21. Variation discontinue de la température

211. Courbe de décomposition (D)

212. Courbe d'atomisation (A)

22. Variation continue de la température

3°) MECANISMES DES REACTIONS PRODUISANT LES ATOMES LIBRES DANS LE FOUR DE GRAPHITE

31. Processus d'atomisation faisant intervenir le sel ou le métal : cas du cadmium
32. Processus d'atomisation faisant intervenir l'oxyde : cas du cadmium en milieu oxydant cas du plomb
33. Processus d'atomisation faisant intervenir plusieurs oxydes : cas du cuivre
34. Processus d'atomisation faisant intervenir le sel et l'oxyde : cas du nickel et du cobalt
35. Cas particuliers : potassium, strontium, molybdène.

4°) CLASSIFICATION ET CONCLUSIONS GENERALES

CHAPITRE III - MECANISMES D'ATOMISATION EN MILIEU COMPLEXE

1°) INFLUENCE DES ANIONS PROVENANT DE DIFFERENTS ACIDES

11. Effet des anions sur l'absorbance
12. Effet des anions sur le mécanisme d'atomisation
 121. Cas où le mécanisme est inchangé.
 122. Cas où le mécanisme est modifié.

2°) INFLUENCE DE CATIONS PROVENANT DE DIVERSES MATRICES

21. Cas d'interférences négligeables
22. Recherche des conditions optimales d'analyse lorsque des effets de matrice sont observés. Etude des courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température.
 221. Etude du cadmium
 222. Etude du plomb
 223. Etude du cobalt
 224. Etude du nickel
 225. Etude du chrome
 226. Cas de l'aluminium

CHAPITRE IV - RECAPITULATION DES RESULTATS

1°) CLASSIFICATION DES ELEMENTES

11. Eléments volatils
12. Eléments peu volatils
13. Eléments réfractaires

2°) CLASSIFICATION DES INTERACTIONS

3°) RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

4°) CONCLUSIONS DE CETTE ETUDE APPLIQUEES AUX ANALYSES

41. Etude du meilleur programme de chauffage
42. Etalonnage
43. Vérification par la méthode des "ajouts dosés"
44. Séparation chimique.

CHAPITRE V - APPLICATIONS ANALYTIQUES

p. 126

1°) ANALYSES DE ROCHES

2°) ANALYSES DE PLANTES

3°) ANALYSE DE L'EAU DE MER

4°) ANALYSES D'HUILES VEGETALES

5°) ANALYSES DE POUDRES SOLIDES

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

La spectrométrie d'absorption atomique de flamme a pris une importance considérable parmi les méthodes d'analyses physico-chimiques et est maintenant bien connue.

Néanmoins la recherche de traces dans des micro-échantillons conduit à améliorer les méthodes d'analyse afin d'accroître les limites de détection.

Ainsi depuis quelques années sont apparues de nouvelles sources d'atomisation sans flamme rendant possible le dosage d'éléments traces à des teneurs inférieures à la ppm. Ces diverses sources thermo-électriques permettent l'analyse directe d'échantillons solides évitant de ce fait des contaminations toujours possibles lors d'une mise en solution préalable. De plus elles ne nécessitent que quelques milligrammes de matière ou quelques microlitres ou dizaines de microlitres de liquide.

L'absorption atomique sans flamme se trouve donc en concurrence avec l'activation neutronique sur le plan sensibilité et précision tout en étant plus rapide et moins coûteuse.

Ici le brûleur d'un spectrophotomètre d'absorption atomique classique est remplacé par un four chauffé électriquement, la vapeur atomique produite à partir de

l'échantillon porté successivement à différentes températures judicieusement choisies permet de mesurer une absorption.

Jusqu'à présent les systèmes d'atomisation sans flamme, préconisés à l'origine par l'VOV, trouvent surtout une application en biologie (HWANG 1971 dose le plomb dans le sang, CERNIK 1973 dose le cadmium dans le sang, SCHALLER 1973 dose le chrome dans l'urine) et servent à doser les métaux à l'origine de la pollution atmosphérique (le dosage du plomb dans l'air a été étudié par OMANG 1971, JANSSENS 1973, MATOUSEK 1973, ROQUES 1973) ainsi que les traces dans les eaux (le dosage des traces dans les eaux a été étudié par FERNANDEZ 1971, PAUS 1971, SEGAR 1972, TESSARI 1972, BARNARD 1973, EDMUNDS 1973, PICKFORD 1973). Mais très peu d'études générales ont été faites pour essayer d'expliquer le mécanisme des réactions successives se produisant au cours de l'analyse.

La plupart des travaux publiés jusqu'à présent se limitent à l'étude d'un élément ou d'une matrice particulière (L'VOV 1970, BAUDIN 1971, 1972, FULLER 1972, PINTA 1973, WELZ 1973).

Ce travail porte plus particulièrement sur les réactions dans les fours en milieu simple, puis en milieu complexe.

Ces recherches nous ont permis d'établir une classification générale des meilleures conditions d'analyse et d'énoncer quelques lois générales de l'atomisation par sources thermo-électriques.

Cette étude qui constitue l'essentiel de notre travail est suivie de quelques applications analytiques.

CHAPITRE I

METHODE ET APPAREILLAGE

1°) PRINCIPE ET HISTORIQUE

Le principe fondamental de l'absorption atomique est fondé sur la loi énoncée par KIRCHOFF en 1859.

"Un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre".

Si les atomes sont excités par une énergie thermique (flamme ou four) leur retour à l'état fondamental donne naissance à un rayonnement lumineux, il s'agit de spectrométrie d'émission.

Si les atomes absorbent un rayonnement lumineux provenant d'une source (cathode creuse), il s'agit de spectrométrie d'absorption atomique.

La configuration électronique d'un atome permet de connaître ces radiations dues aux transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie régies par certaines règles de sélection.

Le spectre de ces radiations est caractéristique de l'élément alors que l'intensité d'une raie spectrale est fonction de la concentration de l'élément considéré.

Le problème expérimental est la production d'atomes libres, c'est-à-dire non engagés dans une combinaison

chimique, au moyen d'une source d'atomisation.

Le premier four utilisé pour la production de vapeurs atomiques est le four KING (1908) construit dans le but de vaporiser le carbone ainsi que d'autres composés réfractaires.

Puis il a fallu attendre L'VOV (1961) pour adapter ce mode de production de vapeurs atomiques à l'absorption atomique.

Très vite sont apparus de nombreux types de fours ayant pour objectif la production d'atomes par volatilisation rapide d'une petite quantité d'échantillon chauffée à haute température :

- Four en carbone MASSMANN (1968) étudié par MANNING et FERNANDEZ (1970)

- Filament de carbone appelé différemment suivant ses dimensions (Carbonrod, baguette de graphite, mini-massmann), étudié par WEST (1969) et MATOUSEK (1971)

- Ruban de tantale placé dans une atmosphère inerte, étudié par TAKEUCHI (1972) et HWANG (1972).

- Plus récemment RENSHAW (1973) a étudié un four de carbone gainé de tantale.

Certaines sources d'atomisation font appel à d'autres modes de volatilisation.

- Plasmas étudiés par WENDT (1966), VEILLON (1968), GREENFIELD (1968).

- Laser étudié par MOSSOTTI (1967).

- Bombardement électronique étudié par ROUSSELET (1968).

2°) APPAREILLAGE ET ANALYSE

21.- Appareillage

L'appareillage utilisé pour cette étude est un spectrophotomètre classique d'absorption atomique mais comportant une "source d'atomisation sans flamme" remplaçant le système nébuliseur-brûleur.

Il s'agit d'un four chauffé par effet joule. Cet élément chauffant sur lequel est déposé l'échantillon liquide ou solide, peut être en divers métaux (tantale, platine, tungstène etc...) en divers graphites ou en carbone vitreux, en graphite gainé de métal ou recouvert d'un dépôt métallique.

22.- Analyse

Après introduction dans le four de l'échantillon solide (quelques milligrammes), ou liquide (quelques dizaines de microlitres) l'analyse qui se fait en atmosphère inerte comporte plusieurs cycles de chauffage programmés en temps et en température.

- Dans un premier temps, un "cycle de séchage" au cours duquel l'échantillon est désolvaté. Ce chauffage, effectué à la température d'ébullition du solvant, permet son évaporation et par suite l'analyse a lieu sur la quantité absolue d'échantillon indépendamment de sa concentration.

- Ensuite un "cycle de décomposition" dont les fonctions sont multiples.

L'un des rôles essentiels de ce cycle consiste en un prétraitement thermique. Ce préchauffage permet de :

- décomposer le sel de l'élément étudié,
- chasser les anions,
- détruire les matières organiques,
- d'extraire plus facilement l'élément du film solide formant un dépôt au fond du four.

Cette étape peut aussi être utilisée comme prétraitement chimique. Dans le cas d'un échantillon solide, l'attaque acide peut se faire "in situ".

Donc cette phase de l'analyse sert à simplifier au maximum la matrice.

La température de ce cycle est maximale pour chaque élément, au-delà il y a perte d'atomes par volatilisation.

- Enfin un "cycle d'atomisation" à haute température au cours duquel le métal ou la combinaison chimique dans laquelle il est engagé (sel, oxyde, composé double) est vaporisé puis dissocié à l'état d'atomes libres qui absorbent leurs radiations de résonance émises par la cathode creuse correspondante.

Une analyse type se présente ainsi :

a) Dépôt de l'échantillon à étudier :

Soit sous forme solide : quelques milligrammes,

Soit sous forme liquide : 10 à 100 μ l.

b) Séchage de l'échantillon.

A 100°C si la solution est aqueuse pendant 1,5 s par μ l de solution.

c) Décomposition à température intermédiaire : entre 100°C et 1800°C pendant 1 à 5 minutes, selon la composition du milieu et la nature de l'élément dosé.

D'où simplification du milieu complexe.

d) Atomisation à haute température. Entre 1800°C et 2600°C pendant 5 à 10 secondes.

L'élément, se trouvant soit à l'état métallique, soit sous forme d'oxyde, de sel ou de combinaison chimique avec un autre élément de la matrice, le four est porté à haute température, l'élément est vaporisé puis libéré sous forme d'atomes neutres qui absorbent le faisceau cathodique.

e) Nettoyage à haute température afin d'éviter les effets de mémoire et refroidissement de l'élément chauffant.

23.- Enregistrement du signal

A l'inverse d'une flamme le temps de séjour des atomes dans le faisceau lumineux est 1000 fois plus long dans l'enceinte thermique du four (10^{-1} seconde au lieu de 10^{-4} seconde, L'VOV (1970)).

Par conséquent les composés réfractaires pourront être décomposés plus facilement.

Le fait d'introduire la totalité de l'échantillon dans le four conduit à mesurer une absorption variable dans le temps. Le signal pouvant être assimilé à un "flash" est extrêmement bref : de l'ordre de quelques dixièmes de seconde à quelques secondes suivant la volati-

lité et la quantité d'élément.

La reproductibilité des mesures est inférieure à celle obtenue avec une flamme. Nos résultats nous conduisent à des valeurs d'écart-type relatif de 5 à 10% (voir le tableau 3). Une partie de ces erreurs est due aux mesures des faibles volumes utilisés dont la contribution est de 1 à 3%.

Cette précision peut être améliorée par l'emploi d'un appareillage beaucoup plus complexe. (L'VOV 1970) et par la mesure de l'aire du pic (BAUDIN 1972).

3°) PROBLEMES D'INTERFERENCES DANS LES FOURS

Le signal mesuré doit être spécifique de l'élément dosé. Toutes les interférences optiques modifiant la transparence du faisceau lumineux doivent être éliminées.

31.- Interférences optiques : émissions parasites du four.

Le rayonnement propre du four de 220 nm à 800 nm essentiellement aux températures d'atomisation, sature facilement le photomultiplicateur.

Le rayonnement cathodique doit donc être très focalisé ou l'optique convenablement diaphragmée (afin que le monochromateur ne reçoive que la partie utile de l'espace d'absorption).

Les appareils d'absorption atomique récents répondent à ces impératifs.

L'alignement du four et la hauteur d'observation doivent être très soigneusement étudiés afin de minimiser l'émission propre des parois du four porté au rouge.

32.- Interférences spectrales.

Les principales difficultés proviennent de la superposition d'absorptions parasites. Ces perturbations peuvent être éliminées dans de nombreux cas par l'emploi de monochromateur à grande dispersion.

321.- Superposition d'une bande d'absorption

Les éléments contenus dans l'échantillon et le carbone du four peuvent être vaporisés sous forme de molécules stables à la température de travail. Ces molécules sont susceptibles d'absorber le faisceau cathodique sous forme de bandes d'absorption moléculaires.

322.- Superposition de raies d'absorption

En milieu complexe les atomes de deux éléments différents peuvent absorber la même radiation. Autrement dit deux éléments distincts peuvent présenter des raies d'absorption à des longueurs d'ondes voisines.

323.- Fluorescence et émission

Les atomes ayant absorbé l'énergie lumineuse $E = h\nu$ émise par la cathode retournent à l'état fondamental en émettant de la lumière.

Il se produit les réactions successives :



Cette réémission de photons est appelée fluorescence.

Bien que cette réémission ait lieu à la fréquence d'accord du détecteur, elle n'est pas mesurable car elle est très faible et se produit dans toutes les directions.

De même l'émission directe des atomes excités thermiquement n'interfère pas sur les mesures.

La population des atomes se trouvant dans un état excité est 1000 fois plus faible que celle des atomes à l'état fondamental. De plus cette émission est continue, par suite, elle n'est pas perçue par le photomultiplicateur.

33.- Interférence physique

Lors de l'atomisation d'un échantillon complexe, il peut se produire des "fumées" dues à des composés non éliminables lors du cycle de décomposition. Une absorption parasite se superpose au signal. Cet effet peut être interprété de façon suivante : les vapeurs atomiques formées dans l'enceinte du four produisent par condensation un nuage de particules qui diffracte le faisceau lumineux.

34.- Interférences chimiques

341.- Covolatilisation

Dans certains cas la matrice de l'échantillon peut avoir une volatilité voisine de celle de l'élément à doser. C'est le problème de la volatilisation sélective de l'analyte .

Un cas de covolatilisation a pu être observé lors de l'analyse du plomb dans l'eau de mer.

L'eau de mer contient 30g/l de chlorure de sodium et de $3 \cdot 10^{-5}$ à $9 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{g/ml}$ de plomb. (RILEY 1965). Le plomb étant un élément volatil, la température maximale de décomposition est insuffisante pour détruire totalement le chlorure de sodium. Il faut alors avoir recours à une séparation chimique.

342.- Etalonnage

Les éléments majeurs de la solution peuvent modifier l'absorbance sans pour autant rendre l'analyse impossible. Il est nécessaire d'étudier les effets de matrice avant d'effectuer un dosage afin de choisir un étalon convenable contenant les principaux éléments perturbateurs ou un "correcteur d'interférence" (cas du lanthane en absorption atomique de flamme).

Quelques exemples d'éléments interférents ou non interférents sont donnés au chapitre III.

35.- Correcteur de fond.

Pour éliminer les absorptions parasites énumérées précédemment un dispositif de correction de fond est indispensable.

Le correcteur de fond est constitué d'un arc au deutérium émettant en fond continu de 190 nm à 325 nm.

Les focalisations de ce fond continu et du rayonnement cathodique coïncident avec des énergies équivalentes au centre du four.

Pendant la mesure, les absorptions non spécifiques diminuent les deux faisceaux lumineux de la lampe au

deutérium et de la cathode creuse de la même façon tandis que l'élément dosé n'absorbe que le faisceau cathodique en raison de son étroite largeur de raie. Par un montage électronique approprié le signal dû à l'élément est mesuré exempt de toute absorption non spécifique (jusqu'à 1 de densité optique dans notre type d'appareillage).

36.- Difficultés particulières

Bien que cette méthode d'atomisation sans flamme possède de nombreux facteurs adaptables aux divers types d'analyse, certains dosages restent impossibles sans séparation chimique préalable.

Il s'agira du dosage d'éléments dont la raie d'analyse n'est pas située dans le domaine de longueur d'onde du correcteur de fond : 190 à 325 nm, et dont la grande volatilité ne permet pas une température de décomposition suffisante.

La figure 1 illustre le cas d'une matrice eau de mer : soit 30 g/l de chlorure de sodium. Les propriétés physiques de l'élément à doser doivent satisfaire certaines conditions impératives.

Les conditions à respecter dans le cas où la lampe deutérium est utilisable sont représentées figure 1 a, tandis que les conditions à respecter lorsque la lampe deutérium n'est pas utilisable sont représentées figure 1 b.

1°) Si $190 \text{ nm} < \lambda < 325 \text{ nm}$

a) Avec la lampe deutérium

La température maximale de décomposition de l'élé-

ment dosé doit être au moins égale à 800°C.

Il faut donc : $\varphi_{\text{max}} = 800^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ mn.}$

ou : $\varphi_{\text{max}} = 1000^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ mn.}$

b) Si l'on ne dispose pas d'une lampe deutérium

Il faut donc :

$\varphi_{\text{max}} = 1000^\circ\text{C}$ $t = 5 \text{ mn.}$

$\varphi_{\text{max}} = 1100^\circ\text{C}$ $t = 1 \text{ mn.}$

2°) Si $\lambda < 190 \text{ nm}$ ou $\lambda > 325 \text{ nm}$

La lampe deutérium n'est pas utilisable :

Il faut donc :

$\varphi_{\text{max}} = 1000^\circ\text{C}$ $t = 5 \text{ mn.}$

$\varphi_{\text{max}} = 1100^\circ\text{C}$ $t = 1 \text{ mn.}$

Lorsque ces conditions ne peuvent être satisfaites il faudra soit :

- faire les mesures à une autre longueur d'onde comprise dans le domaine de longueur d'onde de la lampe deutérium.

- Modifier le milieu de l'échantillon afin d'augmenter la température maximale de décomposition par formation d'une combinaison MX moins volatile.

- Recourir à une séparation chimique préalable.

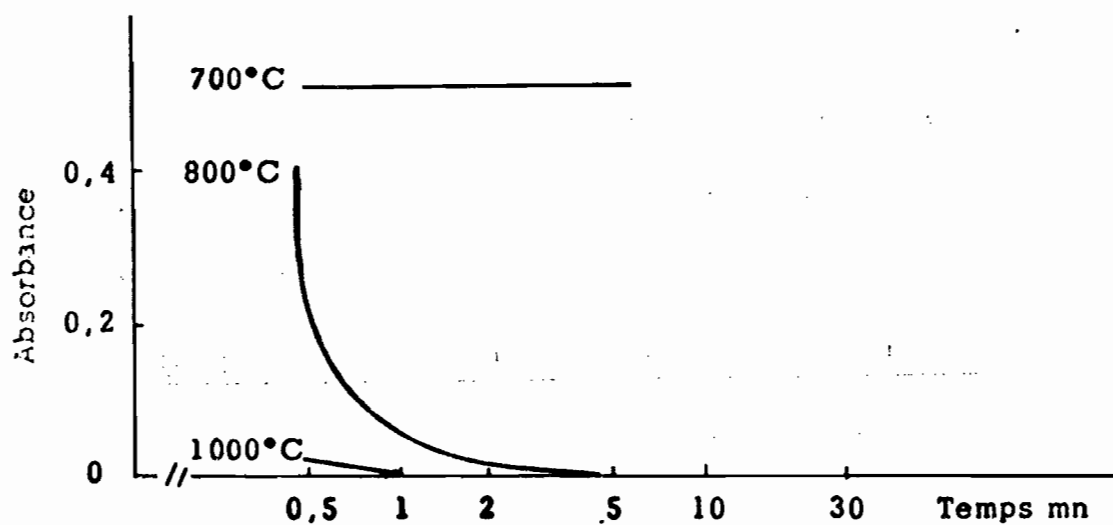


Fig. 1 a - Lampe DEUTERIUM utilisable.

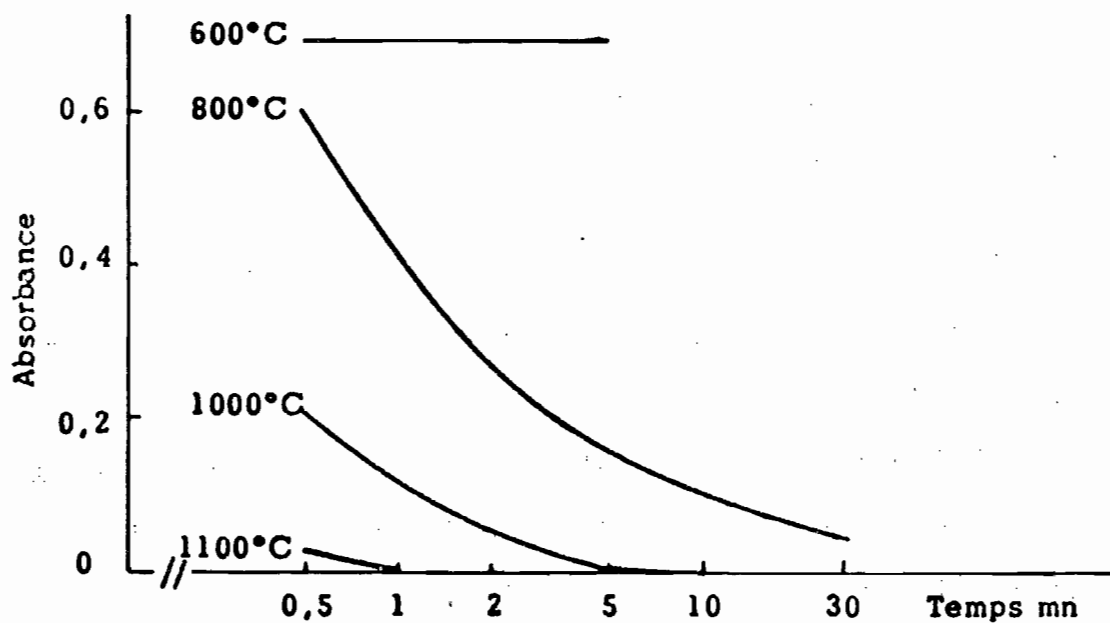


Fig. 1 b - Lampe DEUTERIUM inutilisable.

Fig. 1 - Absorptions non spécifiques.

matrice NaCl 30 g/l (étudiée sur λ Pb = 283,3 nm)

programme	séchage	: 100°C	20 s
de (10 μ l)	décomp.	: °C	s variables
chauffage	atom.	: 2400°C	10 s.

4°) GAZ VECTEUR

41.- Nature et débit

Une atmosphère inerte ou réductrice est indispensable pour éviter une oxydation rapide de l'élément chauffant. Différents gaz vecteurs (argon, azote, hélium, hydrogène) ont été étudiés par HWANG et MOKELER (1972), DONEGA et BURGESS (1970), MANNING et FERNANDEZ (1970) ; leur débit ne semble pas avoir une grande influence. Le débit de gaz n'est pas critique mais il ne doit pas être inférieur à 2 l/mn dans le cas de nacelles de tantale et 1 l/mn dans le cas de tubes de graphite afin que le four ait une durée de vie suffisante (une centaine d'atomisations) (PINTA et RIANDEY 1973).

Par contre leur nature peut avoir une certaine importance. L'hydrogène étant réducteur devrait faciliter la réduction des oxydes mais les expériences (DONEGA et BURGESS (1970) HWANG et MOKELER (1972), TAKEUCHI et al (1973)) montrent qu'au contraire les signaux mesurés sont plus faibles qu'avec un gaz inerte. L'explication de ce phénomène est donnée par l'VOV (1970).

L'VOV a montré que le coefficient de diffusion des atomes dans le gaz vecteur dépend (en dehors de la température) des dimensions et de la masse des molécules de l'atmosphère du four.

Ce coefficient est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse des atomes et au carré du diamè-

tre des molécules de gaz.

Quelques mesures de coefficients de diffusion ont été faites par KITAGAWA et TAKEUCHI (1973), confirmant l'amélioration de l'absorbance par l'emploi d'un gaz inerte dont les molécules ont un diamètre et une masse atomique élevés.

Pour notre étude nous avons utilisé l'argon.

42.- Discontinuité du flux gazeux.

Le flux gazeux peut être interrompu lors du cycle "atomisation". La vapeur atomique n'étant plus entraînée par le balayage d'argon, les atomes restent présents plus longtemps dans le faisceau lumineux. Une augmentation de sensibilité peut alors être observée.

421.- Nacelles de tantale

Cependant les essais effectués sur les nacelles de tantale ne montrent aucune amélioration. Ce fait est probablement dû au trop grand volume de l'enceinte, la dilution de la vapeur atomique y est importante.

422.- Tubes de graphite

Par contre avec le tube de graphite la limite de détection est doublée et quelquefois multipliée par un facteur 5 lors d'une atomisation faite en "gaz stop" par rapport à une atomisation faite en "flux gazeux".

Un exemple est donné figure 2 où avec les mêmes conditions d'atomisation l'absorbance du plomb est multipliée par un facteur 3 par l'emploi du "gaz stop".

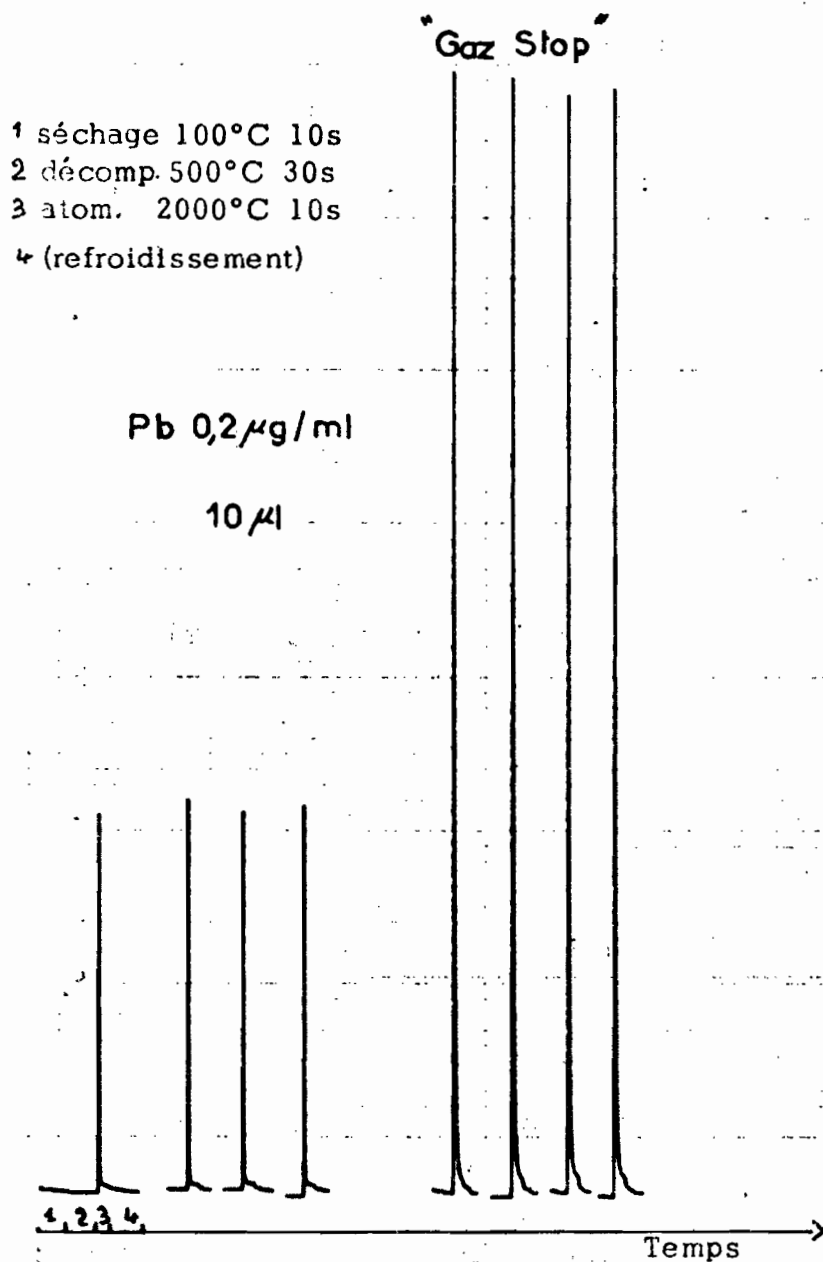


Fig. 2 - Pics caractéristiques du PLOMB.
($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).
(Tube de graphite).

Certains cas particuliers ont pu être observés où l'emploi du "gaz stop" n'apporte aucune amélioration à l'analyse. Ce fait se produit lorsque l'élément à doser est très réfractaire tels : le vanadium, le molybdène. L'atomisation se produisant lentement, la population d'atomes gazeux se renouvelle au cours de l'analyse. Il n'y a donc aucune amélioration apportée par le "gaz stop" qui consiste à stabiliser la population d'atomes dans le faisceau lumineux.

Les limites de détection absolues que nous avons obtenues sont résumées dans le tableau 3. en fin de ce chapitre.

5°) SOURCE D'ATOMISATION

51.- Nature de l'élément chauffant

Tout corps ayant une température de fusion élevée, supérieure à 2600°C, est susceptible d'être employé comme élément chauffant.

Nos essais ont porté sur deux types de fours :

- Soit des nacelles de tantale (Instrumentation Laboratory).
- Soit des tubes de graphite (Perkin-Elmer).

511.- Comparaison des températures utilisées dans chacun des fours.

Le choix des températures de décomposition et

d'atomisation est primordial afin que le rendement d'atomisation soit maximal.

Quelques exemples sont donnés dans le tableau 1.

TABLEAU 1 : Comparaison des températures utilisées dans chacun des deux types de fours

Elément	Type de Four	Température	Température	limite de détection	
		maximale de décomposition °C	optimale d'atomisation °C	absolue g	Gaz stop
Cd	tantale	150	1600	10^{-11}	-
	graphite	250	1800	$3 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
Pb	tantale	400	2000	$2 \cdot 10^{-10}$	-
	graphite	600	2000	$7 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$
Cu	tantale	400	2000	$8 \cdot 10^{-12}$	-
	graphite	900	2300	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$
Cr	tantale	1000	2400	$3 \cdot 10^{-11}$	-
	graphite	1300	2400	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
Al	tantale	1000	2400	$3 \cdot 10^{-9}$	-
	graphite	1600	2400	$6,6 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-12}$
V	tantale	1000	2400	10^{-7}	-
	graphite	1800	2500	$6,6 \cdot 10^{-10}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$
Sr	tantale	800	2400	$3 \cdot 10^{-10}$	-
	graphite	1300	2400	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$1,38 \cdot 10^{-11}$

L'examen de ce tableau montre que les limites de détection sont supérieures dans le cas du tube de graphite. Le graphite peut être porté à des températures plus élevées que le tantale, 2600°C au lieu de 2400°C. Cette supériorité permet une atomisation plus complète des élé-

ments réfractaires qui sont difficilement dosables avec la nacelle de tantale.

Exemples :

Le molybdène a une limite de détection de $8 \cdot 10^{-11}$ g sur le four en graphite alors qu'il n'est pas détectable même en fortes quantités sur le four en tantale.

De même le vanadium a une limite de détection de $7 \cdot 10^{-10}$ g sur le four en graphite tandis que sur le four en tantale il n'est détectable qu'à de fortes doses : 10^{-7} g.

512.- Rôle de l'élément chauffant.

Le graphite, à la différence du tantale, sert de catalyseur réducteur et facilite la réduction des oxydes qui ont pu se former ou en empêche la production.

Par contre il se forme des carbures stables à haute température, ce qui ne se produit pas avec le tantale. C'est le cas d'éléments tels que : le vanadium, le fer, le molybdène, le calcium... La présence de ces carbures nécessite un nettoyage puissant à haute température entre deux analyses pour éviter un effet de mémoire faussant les mesures.

513.- Impuretés propres aux fours

a) Nacelles de tantale

Des difficultés sont apparues lors de l'analyse de certains éléments avec la nacelle de tantale, car ce métal de qualité variable contient des impuretés. Lors de l'analyse de ces éléments il y a atomisation simultanée de ces traces et de l'échantillon ; aucune mesure n'est

alors possible. C'est le cas du chrome, du nickel, du cobalt, et du fer.

L'analyse spectrographique d'arc confirme la présence de ces éléments.

Une "purification" du tantale est possible dans le cas du chrome. Une série de chauffages à haute température élimine le chrome contenu dans le ruban de tantale. Par suite l'analyse du chrome est possible.

b) Tubes de graphite

Le graphite utilisé semble être exempt de toute impureté. Cependant quelques difficultés apparaissent lors du dosage du nickel.

Le nickel pose un problème très particulier. Le four doit être porté à la température maximale au moins une dizaine de fois avant toute analyse afin de supprimer le "pic de four". Toute interruption d'analyse nécessite plusieurs nettoyages afin d'éliminer le pic de four.

Cet effet peut être interprété de la façon suivante : des particules de carbone seraient volatilisées au moment du cycle d'atomisation et absorberaient le faisceau cathodique du nickel à 232 nm suivant une bande moléculaire C_2 .

Cette bande moléculaire a été observée par DIEPERRO et TESSARI (1971) mais cette absorption n'est pas corrigéable avec la lampe deutérium.

514.- Remplacement de l'élément chauffant

Le vieillissement de l'élément chauffant par

oxydation provoque une perte de sensibilité et surtout une mauvaise répétabilité. Le four doit donc être changé périodiquement. Le tantale étant moins réfractaire et plus oxydable que le graphite a une durée de vie plus courte : 50 atomisations au lieu d'une centaine. L'élément chauffant doit donc être renouvelé tous les jours et quelquefois 2 fois par jour.

52.- Géométrie du four

521.- Nacelles de tantale

Le tantale étant malléable la forme de la nacelle peut être modifiée. Une nacelle "Tunnel" de tantale a été imaginée (figure 3).

La comparaison de ces deux modèles de nacelle montre que la nacelle "Tunnel" offre une limite de détection supérieure lors de l'analyse d'éléments volatils et une perte de sensibilité pour des éléments plus réfractaires.

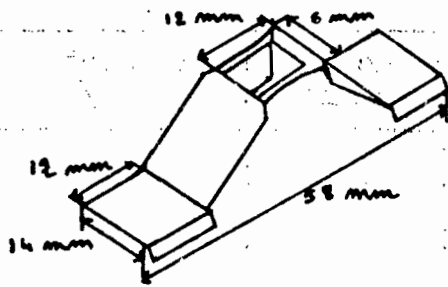
Les résultats obtenus sont classés dans le tableau

2

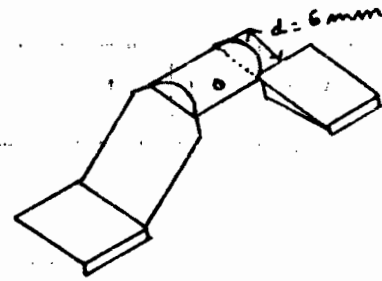
Dans le cas de la nacelle "Tunnel" la vapeur atomique se trouvant moins diluée dans l'enceinte du four, les atomes restent présents dans le faisceau lumineux plus longtemps, et par suite la sensibilité est améliorée dans le cas des éléments volatils.

Cette nouvelle géométrie de la nacelle de tantale est analogue à celle du tube de graphite.

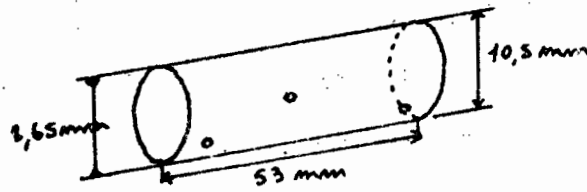
Ce comportement des éléments réfractaires rejoint celui observé lors de l'arrêt du "flux gazeux" dans le cas du tube de graphite (voir paragraphe 42).



Nacelle de tantale "normale".



Nacelle de tantale "tunnel".



Tube de graphite

Fig. 3 - Géométrie de l'élément chauffant.

TABLEAU 2 : Comparaison des deux modèles de nacelle de tantale.

! Elément !	! P.F. °C. !	! P.E. °C. !	! Absorbance !		! Rapport T/N !
			! Tunnel !	! Normale !	
! Cd !	! 320,9 !	! 765 !	! 0,25 !	! 0,08 !	! 3 !
! Pb !	! 327,5 !	! 1744 !	! 0,22 !	! 0,08 !	! 2,7 !
! Mn !	! 1244 !	! 2097 !	! 0,17 !	! 0,076 !	! 2,3 !
! Al !	! 660,2 !	! 2467 !	! 0,028 !	! 0,032 !	! 0,87 !
! Cu !	! 1083 !	! 2595 !	! 0,06 !	! 0,07 !	! 0,85 !
! Cr !	! 1890 !	! 2482 !	! 0,07 !	! 0,2 !	! 0,33 !
! V !	! 1890 !	! 3000 !	! 0 !	! 0,092 !	! 0 !

522.- Tubes de graphite

Les études de MASSMANN (1968) montrent que les dimensions du tube de graphite ont une grande influence sur les limites de détection.

La sensibilité croît en raison inverse du carré du diamètre du tube. Mais le volume que la vapeur de l'échantillon peut occuper diminue proportionnellement au carré du diamètre.

L'allongement du tube, augmentant l'espace d'absorption, permet d'atteindre de plus grandes sensibilités.

Les dimensions du four Massmann que nous utilisons sont un compromis de tous ces divers facteurs.

L'intérieur du tube de graphite peut être tapissé de tantale.

Les essais effectués par RENSHAW (1973) montrent que la sensibilité du baryum est multipliée par un facteur 20.

La présence du tantale évite la formation de carbure de baryum très stable, et empêche la diffusion des atomes gazeux dans les pores du graphite.

Par suite ce nouveau type de four semble améliorer l'analyse des éléments formant des carbures stables.

6°) LIMITES DE DETECTION. RÉPÉTABILITE

L'absorption atomique sans flamme, du fait même de son principe, permet de doser des éléments à des teneurs très inférieures à celles atteintes en absorption atomique classique. L'analyse se fait sur la quantité absolue d'élément présent dans le four indépendamment de sa concentration dans la solution puisque le solvant est évaporé au cours du "cycle de séchage".

Généralement les quantités mesurables sont inférieures au nanogramme.

La dilution par les gaz de combustion de la flamme est alors évitée. L'analyse est très rapide lorsque l'échantillon solide est introduit directement dans le four. Les contaminations au moment de la mise en solution sont éliminées.

Les possibilités de cette méthode sont donc importantes mais il ne faut pas oublier que dans l'étude de traces il se pose toujours des problèmes de contamination et d'homogénéité d'échantillon.

L'analyse s'effectuant sur quelques microlitres ou quelques milligrammes, les résultats peuvent être connus avec un écart-type relatif de 5 à 10%.

Le tableau 3 rassemble les résultats obtenus lors de l'analyse de solutions synthétiques aqueuses avec le tube de graphite.

TABLEAU 3 : Limites de détection et répétabilité (tube de graphite)

! Elément (sel)	! Volume (μ l)	! Concen- ! tration (μ g/ml)	! Nombre ! de ! mesures	! Absorbance ! moyenne	! %	! limites de détection ! absolues g ! gaz stop !	
! Pb(NO ₃) ₂	! 10	! 0,1	! 18	! 0,049	! 5,2	! 7 10 ⁻¹¹	! 2,4 10 ⁻¹¹ !
! CaCl ₂	! 10	! 0,01	! 20	! 0,10	! 2	! 3,3 10 ⁻¹²	! 1,5 10 ⁻¹² !
! Cu(NO ₃) ₂	! 10	! 0,08	! 20	! 0,076	! 7,8	! 5,5 10 ⁻¹¹	! 3 10 ⁻¹¹ !
! AlCl ₃	! 10	! 0,1	! 25	! 0,033	! 10	! 6,6 10 ⁻¹¹	! 9 10 ⁻¹² !
! SrCl ₂	! 10	! 0,05	! 20	! 0,037	! 6,8	! 1,3 10 ⁻¹¹	! 1,38 10 ⁻¹¹ !
! NiCl ₂	! 10	! 0,1	! 20	! 0,049	! 6,8	! 5,8 10 ⁻¹¹	! 4,7 10 ⁻¹¹ !
! CoCl ₂	! 20	! 0,1	! 20	! 0,075	! 3,6	! 5,3 10 ⁻¹¹	! 3,6 10 ⁻¹² !
! K ₂ Cr ₂ O ₇	! 10	! 0,05	! 20	! 0,092	! 4,7	! 2,6 10 ⁻¹¹	! 1,6 10 ⁻¹¹ !
! VCl ₂	! 10	! 2	! 16	! 0,128	! 4,9	! 6,6 10 ⁻¹⁰	! 7,6 10 ⁻¹⁰ !
! FeCl ₃	! 10	! 0,1	! 18	! 0,096	! 6,6	! 4,4 10 ⁻¹¹	! 1,9 10 ⁻¹¹ !
! H ₂ MoO ₄	! 20	! 0,1	! 16	! 0,075	! 4,7	! 8 10 ⁻¹¹	! 7,4 10 ⁻¹¹ !
! KCl	! 20	! 0,001	! 20	! 0,18	! 4,7	! 6 10 ⁻¹³	! 2,4 10 ⁻¹³ !

Les programmes d'analyse choisis sont ceux qui ont été déterminés après étude des meilleures conditions de chauffage (voir tableau 4 chapitre II, § 4).

Bien entendu la répétabilité sera la meilleure si les mesures sont faites avec un tube nouvellement remplacé et avec un choix des températures de chauffage les plus favorables.

CHAPITRE II

MECANISMES D'ATOMISATION EN MILIEU SIMPLE

La première partie de ce chapitre est un rappel des phénomènes qui sont à l'origine de la formation d'atomes libres à partir d'une solution métallique tant au moyen d'un brûleur que par l'intermédiaire d'une source thermo-électrique (GAYDON 1957, DEAN 1969, L'VOV 1970, PINTA 1971). Les deux paragraphes suivants étudient l'influence, sur l'absorption en milieu simple, des différents paramètres de l'analyse et exposent les processus de l'atomisation.

En fin de chapitre nous proposons une classification des lois de l'absorption atomique sans flamme en milieu simple (métal mis en solution par attaque acide).

1°) PRODUCTION D'ATOMES LIBRES

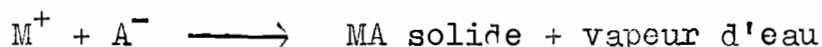
11.- Phases successives par lesquelles passe l'élément au cours de l'analyse.

A la différence de l'absorption atomique de flamme, une analyse au moyen d'une source thermo-électrique comprend plusieurs stades bien distincts. Les conditions de chacune des étapes successives sont choisies indépendamment les unes des autres. La quantité d'échantillon est variable ainsi que le temps et la température de chacun des cycles de chauffage (voir le schéma d'une analyse type chapitre I, § 22).

Après chacun des trois cycles de chauffage l'élément étudié se trouvera sous différents états.

111.- Cycle de séchage : phase solide

Les ions en solution se combinent pour former un sel solide.



112.- Cycle de décomposition : phase solide ou liquide

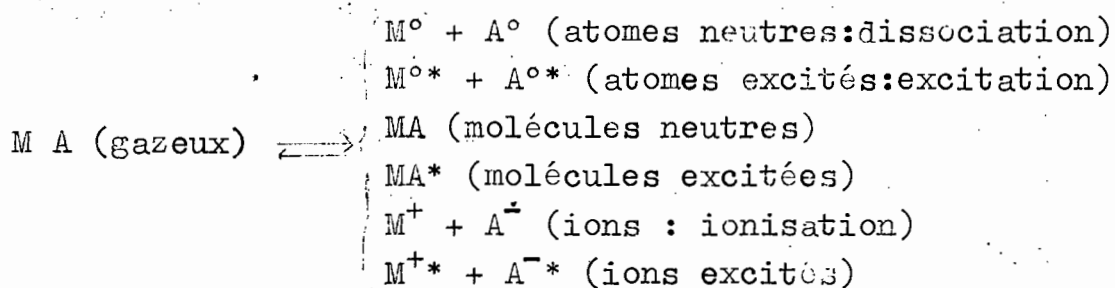
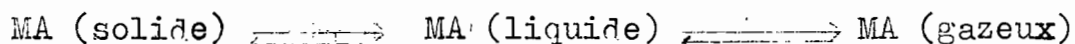
Au cours de ce cycle il y a fusion du sel formé et décomposition des combinaisons chimiques instables à la température de travail.

La température est maximale afin d'éviter la volatilisation de l'élément dosé entraînant une perte de sensibilité.

Donc la phase dans laquelle se trouve l'élément est solide ou liquide mais non gazeuse.

113.- Cycle d'atomisation : phase gazeuse

Au cours de cette montée en température rapide plusieurs réactions peuvent avoir lieu.



Seule la réaction de dissociation produit les atomes neutres capables d'absorber le rayonnement cathodique. Il est donc nécessaire de rechercher les meilleures conditions de dissociation tout en évitant les réactions annexes.

12.- Equilibres auxquels participent les éléments dans les fours.

Pour comprendre les phénomènes qui ont lieu dans la vapeur atomique il est nécessaire d'examiner les lois générales des équilibres réversibles entre les atomes libres et les espèces moléculaires à l'état gazeux.

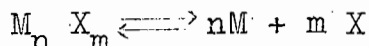
Les réactions à haute température sont rapides et réversibles. Les facteurs cinétiques dans les équilibres ont donc un rôle négligeable.

Les lois générales des équilibres thermodynamiques peuvent être énoncées en phase vapeur.

En milieu simple comme en milieu complexe divers équilibres peuvent se produire.

121.- Equilibre de dissociation-combinaison

Soit l'équilibre à pression constante en phase vapeur :



Les pressions partielles satisfont à la loi d'action de masse

$$(1) \quad K_p = \frac{P_M^n P_X^m}{P_{M_n} P_{X_m}} \quad \text{exprimée en atm.}$$

K_p est fonction de la température et des caractéristiques physiques et chimiques des composés.

L'équation (1) peut s'écrire aussi :

$$(2) \frac{P_M}{P_{M_n X_m}^n} = \left(\frac{K_p}{P_X^m P_{M_n X_m}^{n-1}} \right)^{1/n}$$

La stabilité des composés polyatomiques est très faible, leur présence est peu probable. Seules les molécules diatomiques sont en quantité non négligeable.

L'expression (2) peut se simplifier :

$$(3) \frac{P_M}{P_{MX}} = \frac{K_p}{P_X}$$

Le rapport $\frac{P_M}{P_{MX}}$ des atomes libres et combinés du métal dépend uniquement de la constante d'équilibre et de la pression partielle P_X .

La constante d'équilibre est calculée à partir de la relation : (formule de VAN'T HOFF).

$$(4) \text{Log } K_p = - \frac{\Delta H}{RT} + C^{te}$$

R est la constante universelle des gaz parfaits.

Sa valeur est : 1,987 cal/mole °C

ΔH est la chaleur de vaporisation ou l'enthalpie de la réaction chimique, elle s'exprime en cal/mole.

Dans le cas de molécules diatomiques ΔH est égale à l'énergie de dissociation E_d .

Donc K_p est fonction essentiellement de E_d .

Le processus de dissociation est représenté par le degré de dissociation α .

α_d est défini par le rapport :

$$(5) \quad \alpha_d = \frac{P_M}{P_M + P_{MX}}$$

α_d n'est pas fonction de la quantité totale introduite. Par combinaison des équations (3) et (5) on a la relation (6) :

$$(6) \quad \alpha_d = \frac{1}{1 + \frac{P_X}{K_p}}$$

Le nombre d'atomes libres est directement proportionnel au nombre total de molécules introduites dans la source d'atomisation.

Suivant les valeurs de K_p et P_X le degré de dissociation sera différent.

Lorsque la température augmente K_p augmente et par suite α_d augmente.

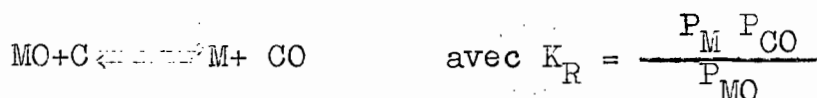
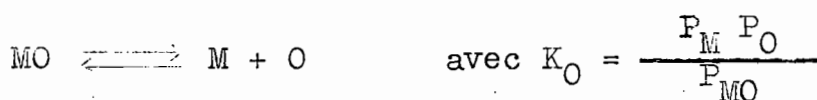
Si P_X est très inférieure à K_p , α_d est voisin de 1, la dissociation est totale.

Si P_X augmente α_d diminue.

Donc un excès d'anions abaisse le degré de dissociation et par conséquent le nombre d'atomes libres est plus faible, par suite l'absorbance décroît.

122.- Equilibres d'oxidation et de réduction

a) Soient les équilibres :



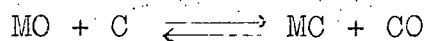
et simultanément : $C + O \rightleftharpoons CO$.

Les atomes d'oxygène proviennent de la dissociation des molécules oxygénées ou hydrolisées contenues dans l'échantillon et de l'oxygène contenu dans l'argon.

Dans le cas d'un four de graphite le carbone, étant en quantité importante, conduit à la dissociation des oxydes.

b) Carburation (dans le cas d'un four en graphite)

Soient les réactions :



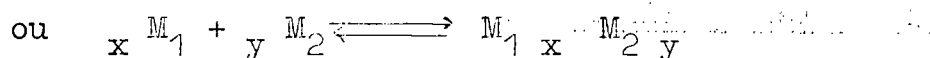
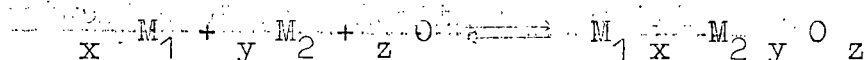
La présence du carbone composant les parois du four graphite conduit à un phénomène de carburation lorsque l'élément analysé est susceptible de former un carbure stable.

Ce processus a été mis en évidence lors de l'analyse de Mo, V, Cr, Fe, Sr.

Plus le carbure est stable, plus la volatilisation sera difficile et incomplète.

c) Formation de composés doubles

Des combinaisons moléculaires peuvent se former entre plusieurs atomes en phase condensée.



Comme nous l'avons vu précédemment le degré de dissociation augmente avec la température. La stabilité des molécules complexes

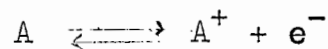
La présence de ces combinaisons polyatomiques n'a pu être détectée dans les fours au moment de l'atomisation car elles sont détruites pendant le cycle de décomposition (à l'inverse des flammes) DEBRAS-GUEDON 1968, RIANDEY 1971.

123.- Equilibres d'ionisation - désionisation.

Par excitation thermique un atome libre peut perdre un ou plusieurs électrons si l'énergie mise en jeu est supérieure au potentiel d'ionisation.

Aux températures utilisées tant dans les flammes que dans les fours, seules les énergies de première ionisation peuvent être atteintes.

La réaction d'ionisation s'écrit :



La loi d'action de masse peut être appliquée à cet équilibre en phase gazeuse.

$$(1) \quad K_i = \frac{P_{e^-} \cdot P_{A^+}}{P_A} \quad \text{exprimée en atm.}$$

Le degré d'ionisation α_i est le rapport :

$$(2) \quad \alpha_i = \frac{P_{A^+}}{P_{A^+} + P_A}$$

L'équilibre d'électroneutralité doit être vérifié.

$$(3) \quad P_{A^+} = P_{e^-}$$

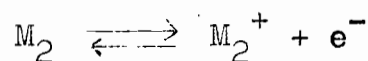
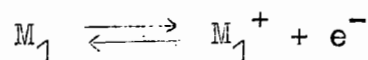
La combinaison de ces trois relations conduit à l'équation (4).

$$(4) \quad \frac{\alpha_i^2}{1 - \alpha_i} = \frac{K_i}{P_A + P_{A^+}}$$

K_i croit avec la température, par suite α_i augmente lorsque la température augmente.

Cet équilibre peut être modifié par la présence d'un autre élément ionisable.

Les réactions suivantes auront lieu simultanément:



L'équilibre d'électroneutralité s'écrit alors :

$$P M_1^+ + P M_2^+ = P e^-$$

Les électrons libérés augmentant la pression électronique diminuent la pression partielle des deux métaux qui retournent à l'état fondamental.

Ces interactions électroniques majorent l'absorbance.

Le processus complet d'une analyse en four est résumé schématiquement figure 4.

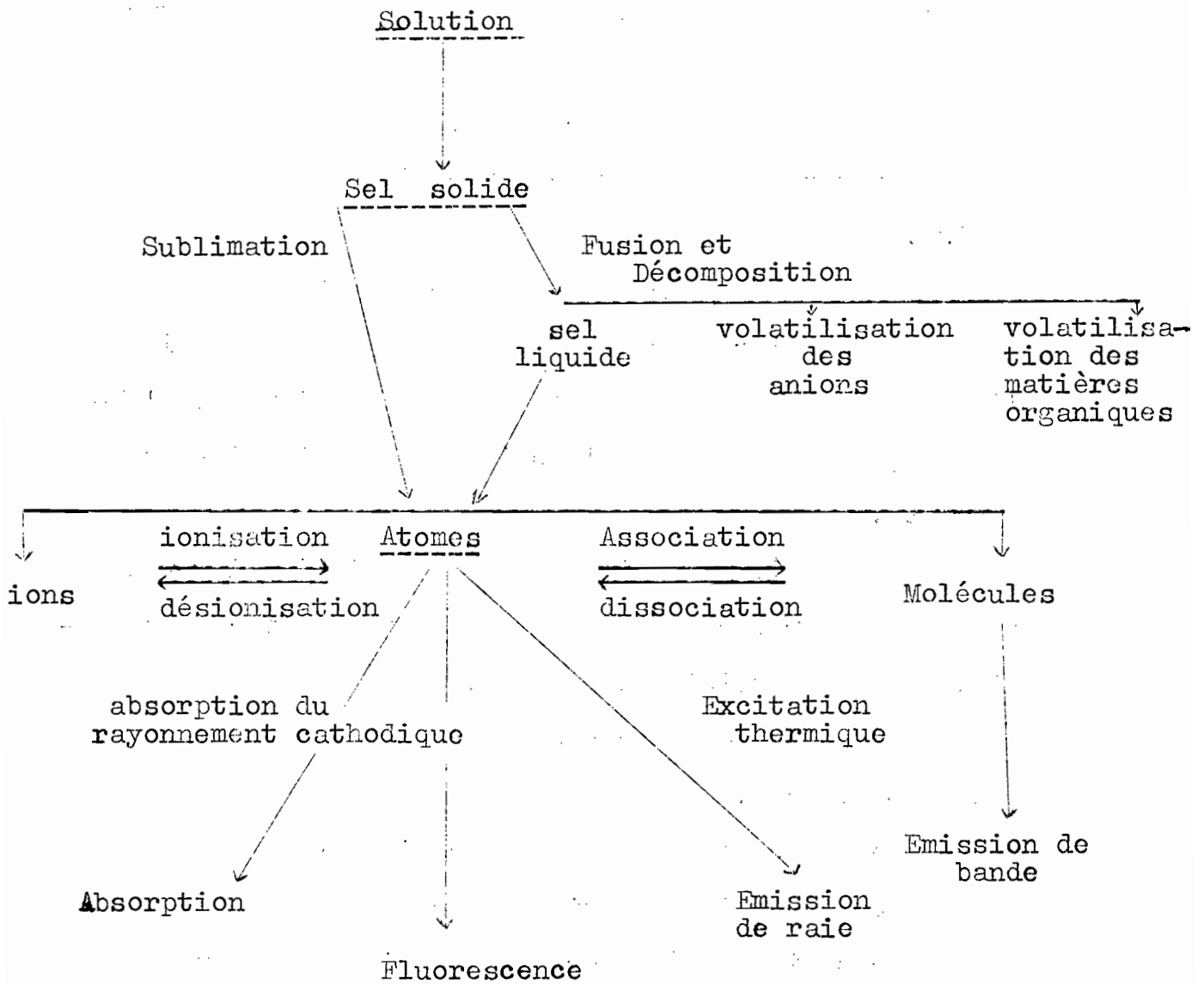


Fig.4 - Schéma général du processus d'atomisation en four.

2°) ETUDE DES CONDITIONS DE CHAUFFAGE POUR LES ANALYSES
FAITES AU MOYEN DU TUBE DE GRAPHITE

21.- Variation discontinue de la température

Cette étude porte sur la variation de l'absorbance en fonction des conditions de chauffage lors de l'analyse d'une même solution. Un même volume d'une solution de concentration donnée est introduit dans le four et analysé à différentes températures.

Le cycle de séchage est identique pour tous les essais :

100°C durant 20 s pour 10 μ l.

La première partie de cette expérience étudie l'influence de la température de décomposition sur l'absorbance, la température d'atomisation étant maintenue constante.

La deuxième partie étudie la variation inverse à savoir : température d'atomisation variable avec la température de décomposition constante.

La durée de ces cycles de chauffage est la même dans tous les cas.

Le temps de décomposition choisi est de 60 secondes

Celui de l'atomisation est de 10 secondes.

Ce choix a été déterminé expérimentalement de telle façon que tous les éléments soient analysables tant en milieu simple qu'en milieu complexe.

La variation de ces deux températures peut être représentée par un graphique comportant deux courbes distinctes.

Un graphique type est donné figure 5.

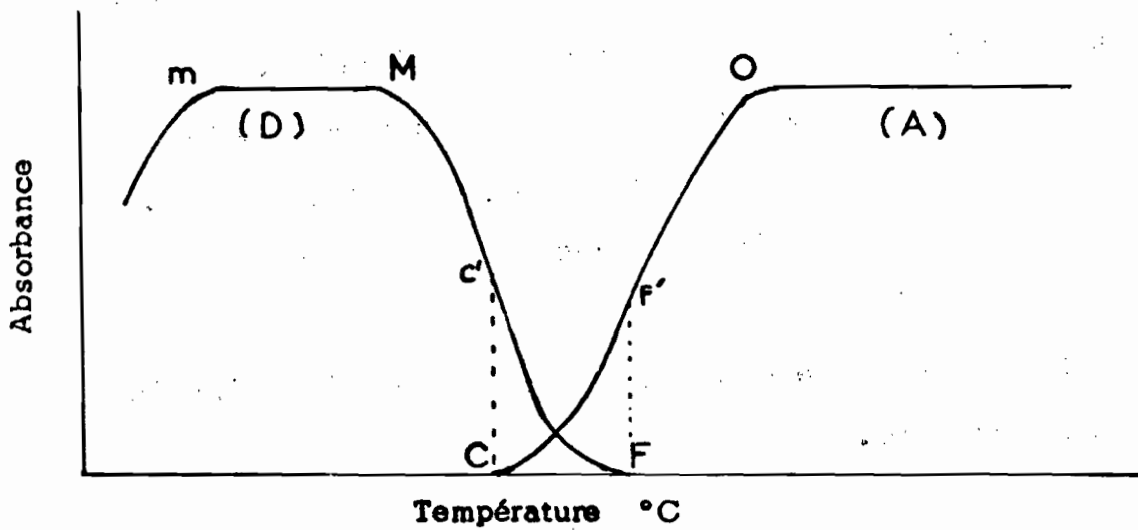


Fig. 5 - Programmation variable. Courbe type.

(D) Température de décomposition variable.
Température d'atomisation constante.

(A) Température d'atomisation variable.
Température de décomposition constante.

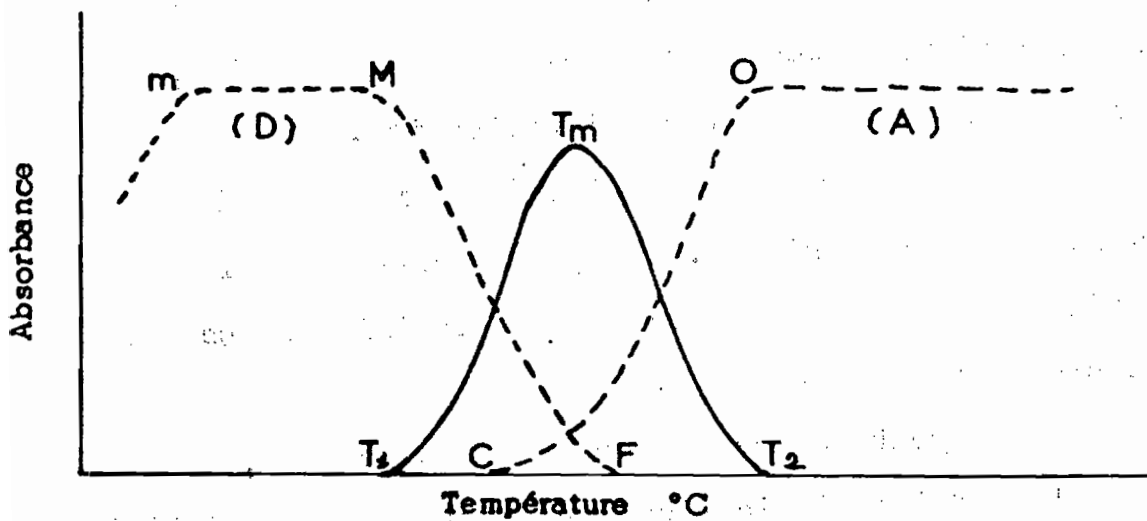


Fig. 6 - Programmation variable. Position relative des deux courbes types.

———— Montée en température continue : $4^{\circ}\text{C}/\text{s}$. Métal en excès.
----- Variation discontinue de la température.

La courbe de gauche (D) représente la variation de l'absorbance en fonction de la température de décomposition, celle de droite (A) la variation de l'absorbance en fonction de la température d'atomisation.

Les points remarquables de ces deux courbes représentent les changements d'état du métal étudié.

La comparaison de ces températures avec les constantes physiques des composés susceptibles d'exister dans le four permet de décrire le mécanisme d'atomisation le plus probable.

211. Courbe de décomposition (D)

(La température d'atomisation choisie étant la température optimale O). La température maximale de décomposition (M) marque le début de la volatilisation de la molécule MX ou MO dans laquelle se trouve engagé l'élément dosé.

Au-delà de cette valeur une partie des molécules est volatilisée pendant le cycle de décomposition, et se trouve perdue au moment de l'atomisation.

La température du point (F) marque la fin de la courbe de décomposition. Au-delà de cette température toutes les molécules se trouvent volatilisées pendant le cycle de décomposition.

La pente de cette portion de courbe (M,F) ne donne qu'une faible indication sur la vitesse de volatilisation, car il se produit deux phénomènes contraires.

La perte de molécules par volatilisation antérieure entraîne une absorbance plus faible mais la limite de

détection est fonction de l'espace d'absorption disponible, c'est-à-dire que lorsque la quantité totale de molécules à volatiliser diminue, le rendement d'atomisation augmente (voir chapitre I, paragraphe 52).

Ces deux phénomènes expliquent la courbure observée.

Le point (m) de début de décomposition noté ici n'a été observé qu'en milieu complexe.

Les sels déposés au fond du four forment un film solide de l'ordre de 1 micromètre d'épaisseur (L'VOV, 1970). Au moment de l'atomisation les molécules doivent s'extraire de ce film puis se décomposer.

L'un des objectifs les plus importants du cycle de décomposition est la dégradation de ce film afin de faciliter le départ des molécules de l'élément étudié.

Au-deçà de cette valeur (m) le chauffage est insuffisant pour détruire cet agrégat de substances. La vitesse de montée en température du cycle d'atomisation est trop rapide pour pallier ce manque de dégradation initiale.

Le choix de la température de décomposition conduit à divers phénomènes présentés dans le résumé suivant.

Soit n le nombre de molécules MX de sel ou d'oxyde métallique se trouvant dans le four après le cycle de séchage.

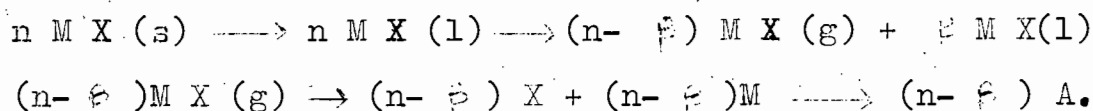
Soit A l'absorbance maximale. La température

d'atomisation étant optimale toutes les molécules volatilisées sont dégradées en atomes libres.

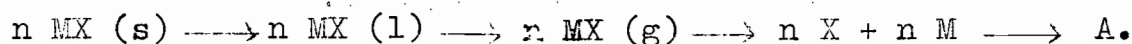
Soit α la proportion de molécules volatilisées pendant le cycle de décomposition.

Soit β la proportion de molécules non volatilisées après le cycle de décomposition.

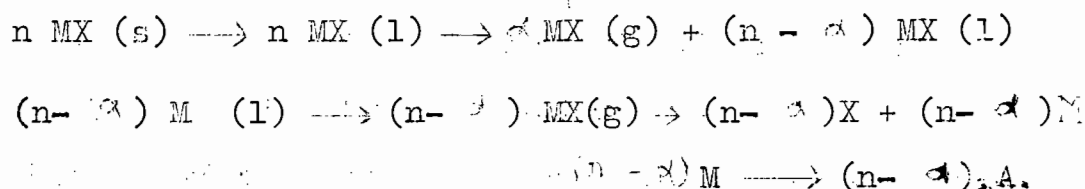
a) Si $\underline{\theta_1} < m$: volatilisation incomplète



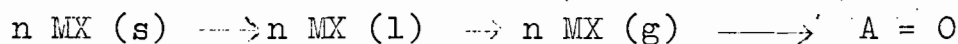
b) si $\underline{\theta_1} < M$: volatilisation et dissociation totales :



c) si $\underline{\theta_1} < F$: perte par volatilisation pendant le cycle de décomposition :



d) si $\underline{\theta_1} > F$: perte totale par volatilisation pendant le cycle de décomposition :



212.- Courbe d'atomisation (A)

(La température de décomposition choisie étant légèrement inférieure à M).

La température optimale d'atomisation (point O) correspond à la destruction totale des molécules MX en atomes libres.

Au-delà de cette valeur tout l'élément est sous forme d'atomes libres. Au-deçà de cette valeur le chauffage est insuffisant pour détruire l'ensemble des molécules gazeuses.

La température du point (C) marque le commencement de la courbe d'atomisation c'est-à-dire le début de la dégradation des molécules gazeuses.

Les températures des points (M) et (C) devraient coïncider ainsi que celles des points (F) et (O) si les molécules gazeuses se décomposaient aussitôt après leur volatilisation.

Deux interprétations peuvent être données pour expliquer les écarts généralement observés.

1°) A partir de la température maximale de décomposition (M) les molécules sont aussitôt décomposées en atomes mais la limite de détection de la méthode est insuffisante pour mettre en évidence le peu d'atomes formés (Retard M-C.).

2°) A la température finale de décomposition (F) il y a volatilisation complète des molécules mais leur dégradation ne se produit totalement qu'à partir d'une température plus élevée (Retard F-O).

En conclusion le nombre d'atomes produits à un instant donné est le résultat de trois phénomènes distincts.

- limite de détection de la méthode. $M \xrightarrow{h\nu} \text{Absorption}$
- chaleur de volatilisation $M X (l) \xrightarrow{\Delta H} M X (g)$
- stabilité de la molécule $M X (g) \xrightarrow{K_d} M (g) + X (g)$

Le choix de la température d'atomisation θ_2 conduit à divers résultats présentés dans le résumé suivant, la température de décomposition choisie étant légèrement inférieure à M.

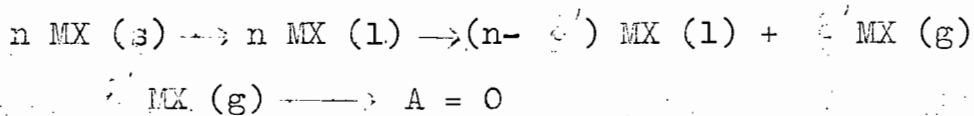
Soit δ ou δ' le nombre de molécules MX non dissociées

si $\theta_2 < 0$ ou $\theta_2 < F$.

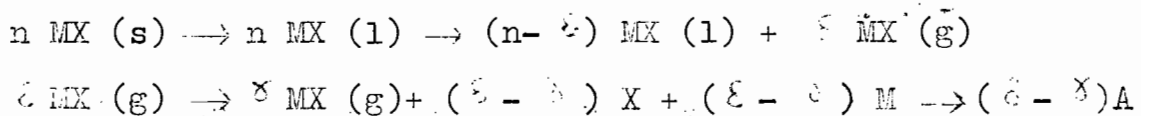
Soit δ ou δ' le nombre de molécules MX non volatilisées

si $\theta_2 < F$ ou $\theta_2 < C$.

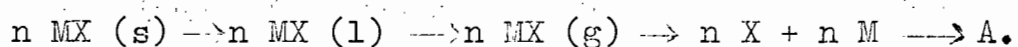
a) Si $\theta_2 < C$: volatilisation incomplète et dissociation nulle :



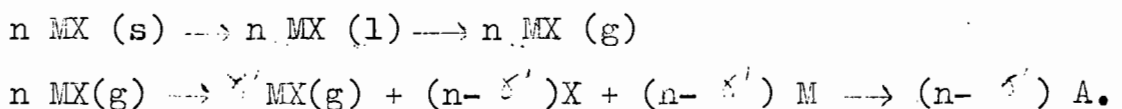
b) Si $C < \theta_2 < F$: volatilisation et dissociation incomplètes :



c) Si $\theta_2 > 0$: volatilisation et dissociation totales



d) Si $F < \theta_2 < 0$: dissociation incomplète :



Le nombre d'atomes produits à un instant donné étant influencé simultanément par les trois paramètres cités précédemment : limite de détection (d en grammes)

chaleur de vaporisation (ΔH_v en cal/mole)

constante de stabilité (K_d en atm).

Seules des lois qualitatives peuvent être établies.

Les positions des points F' et C' respectivement sur les courbes de décomposition et d'atomisation correspondent aux températures des points F et C.

La pente de la courbe MC' est fonction de ΔH_v .

La pente de la courbe C'F est fonction de ΔH_v et de d .

La pente de la courbe CF' est fonction de d et de K_d .

La pente de la courbe F'O est fonction de K_d .

La vitesse de volatilisation est donnée par la pente de la courbe MC'. Plus la pente est élevée plus la volatilisation est facile.

La constante de stabilité est donnée par la pente de la courbe F'O. Plus la pente est élevée moins la molécule est stable.

Les conditions d'analyse les meilleures sont donc :

Séchage 100° C

Décomposition $e_1 \ll M$

atomisation $e_2 \gg 0$

Les temps de ces trois cycles étant fonction du volume, du milieu et de l'élément analysé.

(La vitesse de montée en température du tube est la vitesse maximale permise par l'appareillage : 10 000° C/s).

22.- Variation continue de la température.

L'électronique commandant le chauffage du four de graphite permet de faire varier la vitesse de montée en température du four.

La solution introduite dans le four doit être très concentrée (de l'ordre de 10 à 100 μ g/ml). L'élément étudié est alors en excès.

Après un séchage, puis décomposition à une température inférieure de 200° C à la température maximale de décomposition la température croît régulièrement.

La vitesse choisie est de 4° C/s. Cette valeur permet de parcourir l'axe des températures en 6 minutes au lieu de 1/10 de seconde, soit un temps 1000 à 10 000 fois plus long que précédemment.

Le signal mesuré se présente sous forme d'une "courbe de gauss".

La figure 6 montre les positions relatives des courbes obtenues par les deux modes de variation de la température.

Remarque : Ces courbes ne sont pas à la même échelle puisque dans le premier cas la quantité d'élément est faible (l'absorbance est voisine de 0,05) tandis que dans le cas

de la montée lente de la température l'élément est en excès (l'absorbance est voisine de 1).

La surface de ce pic est fonction de la quantité de matière mais elle ne représente pas la totalité de l'élément car l'excès de métal doit être volatilisé ultérieurement par une atomisation à 2600° C.

La température T_m est indépendante de la quantité introduite. Par contre lorsque cette quantité augmente (ou diminue) la température T_1 diminue (ou augmente), et la température T_2 augmente (ou diminue) généralement de 50° C environ, car la volatilisation est fonction de la quantité mise en jeu.

L'interprétation de cette courbe nous conduit aux mêmes résultats que précédemment.

La température T_1 correspond à la température maximale de décomposition M : la molécule MX commence à se volatiliser et est décomposée au fur et à mesure de sa formation.

Ensuite l'absorbance passe par un maximum T_m qui coïncide le plus souvent avec l'intersection des deux branches (D) et (A) et avec le point de fusion de la molécule MX, L'atmosphère est saturée en vapeur, il y a changement de phase du dépôt se trouvant au fond du four qui devient liquide, le volume du dépôt augmentant, l'espace

d'absorption disponible diminue et par suite l'absorbance décroît.

Enfin le signal s'annule en T_2 : température optimale d'atomisation. Tout le volume du four est occupé par les molécules gazeuses, il y a changement de phase de la combinaison chimique dans laquelle se trouve l'élément qui devient gazeux, la pression partielle des atomes libres M est alors trop faible pour qu'ils soient détectables.

Remarque : La vitesse de 4°C/s est une vitesse moyenne ; lorsque cette montée en température est plus lente, le pic devient beaucoup plus large et l'absorbance est plus faible ; lorsque cette montée en température est plus rapide le pic devient beaucoup plus étroit et l'absorbance est plus élevée mais la température du maximum T_m est la même. A la limite à la vitesse maximale permise par l'appareillage, c'est-à-dire que la vitesse de montée en température du four est celle utilisée pour le tracé point par point des courbes précédentes, la température T_m du maximum est plus élevée car il n'y a pas eu préalablement de décomposition suffisante pour la quantité importante de sel contenue dans le four.

3°) MECANISMES DES REACTIONS PRODUISANT LES ATOMES LIBRES DANS LE TUBE DE GRAPHITE.

Suivant la nature du composé formé les températures des points remarquables énumérés ci-dessus seront différentes.

La température maximale de décomposition (M) et la température optimale d'atomisation (O) sont fonction des températures de fusion et d'ébullition du composé MX.

En conséquence les composés ayant des points de fusion et d'ébullition peu élevés seront plus facilement décomposés en atomes.

Par contre, pour les composés réfractaires ayant des points de fusion et d'ébullition élevés, il faudra recourir à une température d'atomisation élevée mais l'influence du milieu sera plus faible car la température maximale de décomposition permise sera plus élevée.

A partir d'un sel en solution, différents processus peuvent conduire à la formation de vapeurs atomiques.

Les différents cas possibles sont les suivants :

- via le sel qui est volatilisé puis dissocié.
- via l'oxyde qui est volatilisé puis dissocié.
- via le métal qui est volatilisé.
- via le métal et le carbure : le métal est réduit en carbure qui est volatilisé puis décomposé.
- via le sel et l'oxyde : le sel est transformé en oxyde qui est volatilisé puis dissocié.

Parmi les douze éléments étudiés nous allons examiner en détail les processus les plus typiques.

31.- Processus d'atomisation faisant intervenir le sel ou le métal : cas du cadmium
(Chlorure de cadmium).

Solution utilisée : chlorure de cadmium à 100 µg/ml
Dilution par de l'eau biéchangée.

Les deux courbes de température (figure 7) tracées point par point ont été obtenues par les analyses successives de 10 ml d'une solution contenant 0,01 mg/ml de chlorure de cadmium.

La courbe tracée d'une façon continue en augmentant régulièrement la température (4°C/s) (figure 7 courbe en pointillés) a été obtenue par l'analyse de 10 ml d'une solution contenant 1 mg/ml de chlorure de cadmium.

Les températures caractéristiques de chacun des composés susceptibles d'exister dans le four sont portées sur la figure.

! Composés!	P.F. °C	P.E. °C	!
! Cd	! 320,9	! 765	!
! Cd Cl ₂	! 568	! 960	!
! Cd O	! d.900	! Sub. 1559!	

Les températures légèrement différentes jusqu'à 100°C peuvent être comparées car les mesures de températures sont faites à 50°C près.

Il y a correspondance entre les températures des points :

- M, C, T₁ et la fusion du cadmium (300°C)
- T_m et la fusion du chlorure de cadmium (500°C)
- F, O et l'ébullition du cadmium (800°C)
- T₂ et l'ébullition du chlorure de cadmium (950°C).

Ainsi que nous l'avons vu aux paragraphes précédents (21 et 22) la température de M, C, T₁ soit 300°C , correspond à la fusion du cadmium métallique, au dé-

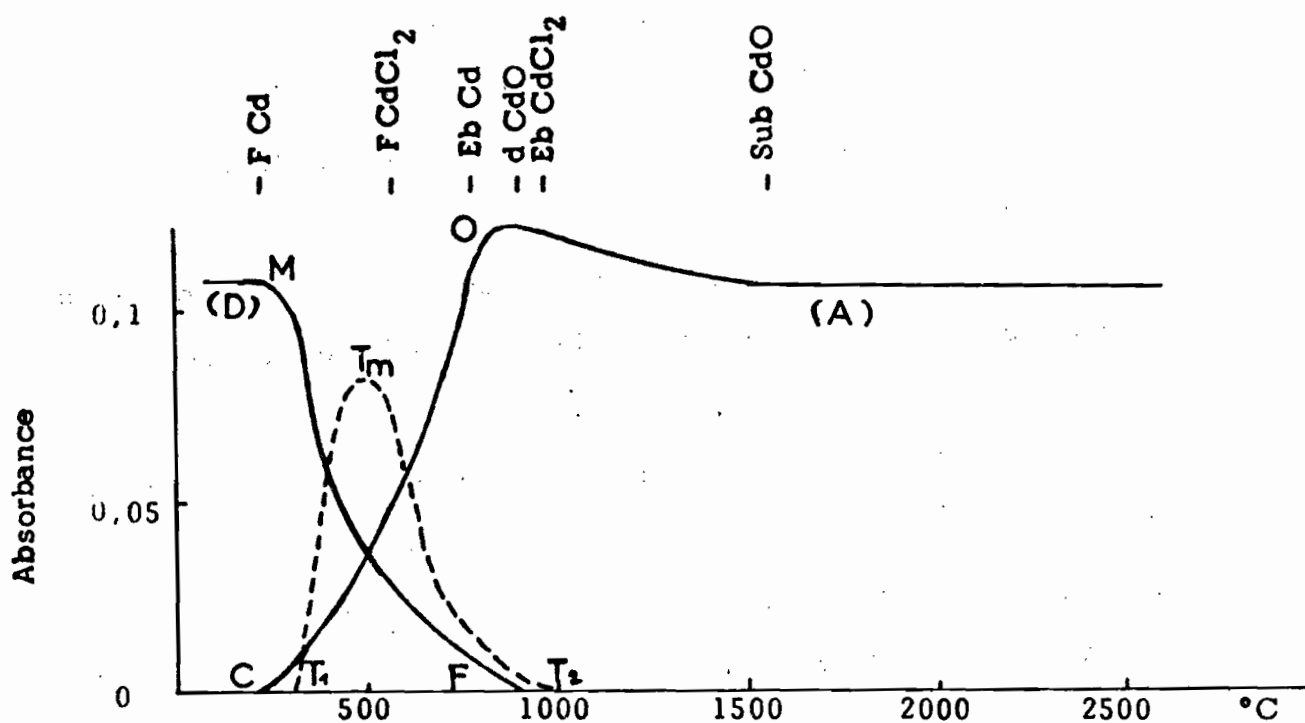


Fig. 7 - Programmation variable.
CADMIUM (CdCl_2 10 μl)

— Cd 0,01 $\mu\text{g/ml}$ décomp. : 150°C 60 s
 atom. : 1800°C 10 s
 - - - Cd 10 $\mu\text{g/ml}$ 150°C 30 s 150°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/s}}$ 1200°C

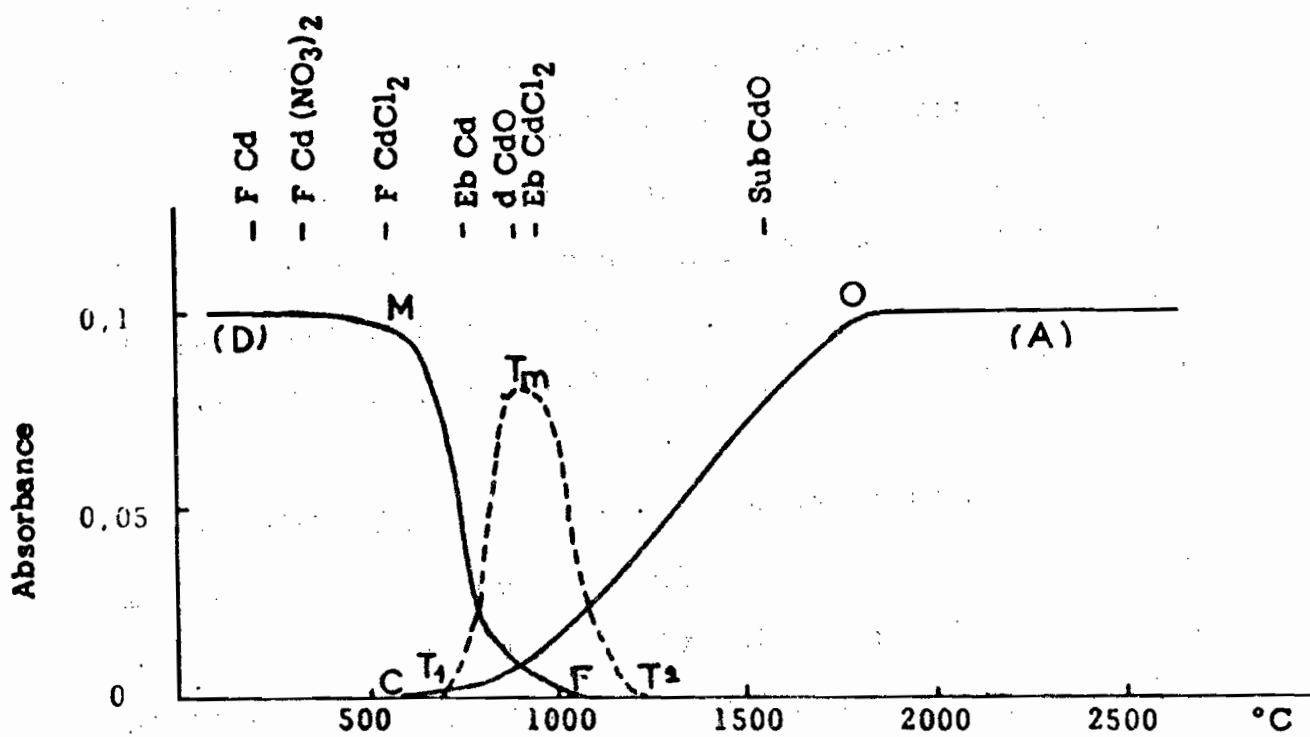


Fig. 8 - Programmation variable. Milieu HNO_3 10 %.
CADMIUM (CdCl_2 10 μl)

— Cd 0,01 $\mu\text{g/ml}$ décomp. : 400°C 60 s
 atom. : 2000°C 10 s
 - - - Cd 10 $\mu\text{g/ml}$ 400°C 30 s 400°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/s}}$ 1200°C

but de la volatilisation du chlorure de cadmium et à sa décomposition presque instantanée en atomes libres de cadmium.

Les pentes élevées des courbes MF et CO montrent que le cadmium est très volatil et que le chlorure de cadmium est peu stable.

La température T_m : 500°C correspond à la fusion complète du sel déposé au fond du four. La pression de vapeur du cadmium métallique est de 1 Torr (1mm de Hg) à cette température T_m . (on remarquera que cette pression se retrouve pour quelques éléments étudiés voir tableau 4 en fin de chapitre. MARGRAVE (1967)).

La température T_2 (950°C) correspond à l'ébullition du chlorure de cadmium, le volume du four est entièrement occupé de molécules gazeuses Cd Cl_2 et par suite la pression partielle des atomes de cadmium est trop faible pour qu'ils soient détectables.

Les températures F et O : 800°C correspondent à l'ébullition du cadmium, la pression de vapeur du cadmium est égale à 760 mm de Hg, l'absorbance est optimale, toutes les molécules de Cd Cl_2 sont décomposées en atomes.

Donc l'atomisation du cadmium a lieu via le sel qui est fondu puis volatilisé et décomposé en atomes libres de cadmium ; ou bien via le métal : le sel est réduit en cadmium métallique qui est fondu puis volatilisé en atomes libres.

Il est difficile de conclure pour l'une ou l'autre de ces deux voies car un excès d'acide chlorhydrique

(chapitre III) ne modifie pas les courbes obtenues, alors qu'au contraire un excès d'acide nitrique modifie les courbes de température et le mécanisme d'atomisation qui met alors en jeu l'oxyde CdO.

Remarque : la légère exaltation entre 800°C et 1500°C est difficilement explicable. Elle est peut-être due à la décomposition de l'oxyde de cadmium qui a pu se former à partir du chlorure de cadmium. Cette décomposition de l'oxyde CdO étant lente (voir la pente faible de la courbe CO figure 8), au-delà de 1500°C la volatilisation du chlorure de cadmium étant très rapide, les molécules de CdO sont entraînées par la vapeur sans être décomposées.

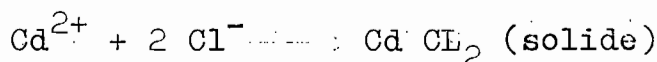
Les meilleures conditions d'analyse d'une solution de chlorure de cadmium sont donc :

- séchage : 100°C
- décomposition : 150°C
- atomisation : 1800°C

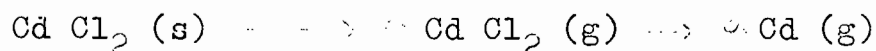
La durée de ces cycles dépend du volume de la solution et de la quantité de métal introduits dans le four.

Le processus d'atomisation peut se résumer schématiquement :

100°C désolvation du sel :

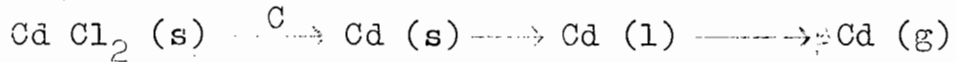


300°C début de la volatilisation et de la décomposition du sel.

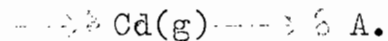
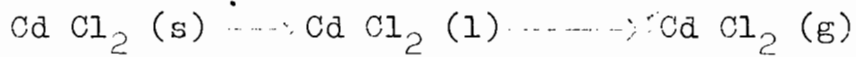


ou bien réduction du sel, fusion du métal et début de la

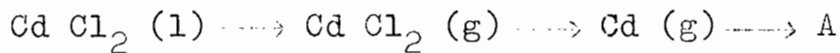
volatilisation du cadmium



500°C fusion totale du sel, mais décomposition incomplète.



800°C volatilisation et décomposition totales.



ou $\text{Cd} (\text{l}) \longrightarrow \text{Cd} (\text{g}) \longrightarrow \text{A}$

Entre 800°C et 1500°C : la légère exaltation de l'absorbance (mais avec une répétabilité très mauvaise) est peut-être due à la décomposition de quelques molécules d'oxyde de cadmium présentes dans le four.

Au-delà de 1500° C : sublimation de l'oxyde qui est entraîné par le flux gazeux sans être décomposé.

Remarque générale :

Une atomisation à une température supérieure à la température optimale d'atomisation n'apporte aucune modification aux mesures. Les atomes gazeux absorbent le faisceau cathodique au moment de leur formation c'est-à-dire pendant les 1/10 à 2/10 de secondes de montée en température du four. Lorsque la température finale d'atomisation est atteinte il ne reste plus d'atomes neutres à analyser.

32.- Processus d'atomisation faisant intervenir l'oxyde

a) Chlorure de cadmium en milieu HNO_3 concentré.

La courbe tracée point par point a été obtenue par les analyses successives de 10 ml d'une solution de chlorure de cadmium à 0,01 g/ml en milieu HNO_3 10% (figure 8)

La courbe tracée d'une façon continue en augmentant régulièrement la température a été obtenue par l'analyse de 10 ml d'une solution de chlorure de cadmium à 10 g/ml auxquels ont été ajoutés 20 ml d'acide nitrique à 25% (figure 8 courbe en pointillé).

Il y a correspondance entre les températures des points :

- M, C et T_1 et le début de la volatilisation de l'oxyde de cadmium (600°C à 700°C)
- T_m et la décomposition de l'oxyde de cadmium (900°C).
- O et la sublimation de l'oxyde de cadmium (1600°C)

Les températures F (1000°C) et T_2 (1200°C) ne correspondent à aucune constante physique connue de composés du cadmium.

Les températures des points caractéristiques de ces deux courbes (figure 8) sont supérieures à celles observées en milieu aqueux (figure 7).

Les processus d'atomisation sont donc différents en milieu aqueux et en milieu oxydant.

La volatilisation de l'oxyde de cadmium débute à 600°C (point M) et sa décomposition à 700°C (points T_1 et C).

La pente élevée de la courbe MF indique une volatilisation rapide de CdO tandis que la pente faible de la courbe CO montre une décomposition lente de CdO.

La température Tm (900°C) correspond à la fusion totale de CdO.

La température O (1800°C) correspond à la décomposition totale de CdO qui nécessite une température supérieure de 300°C à sa température de sublimation.

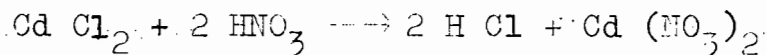
Donc l'atomisation du cadmium en milieu oxydant a lieu à partir de l'oxyde de cadmium qui est volatilisé sans passer par le stade liquide, puis scindé en atomes libres.

Les meilleures conditions d'analyse d'une solution de cadmium en milieu oxydant sont donc :

- séchage : 100°C
- décomposition : 400°C
- atomisation : 2000°C

Le processus d'atomisation peut se résumer schématiquement de la façon suivante :

100°C désolvatation et déplacement de l'équilibre :

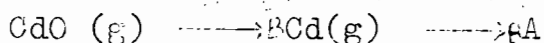


et formation d'oxyde : $\text{Cd} (\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{Cd O} (\text{s}) + 2 \overset{\uparrow}{\text{NO}_2} + \overset{\uparrow}{\text{O}}$

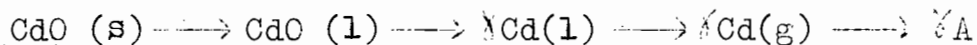
600°C début de la volatilisation de l'oxyde CdO



700°C Début de la décomposition de l'oxyde CdO (g)

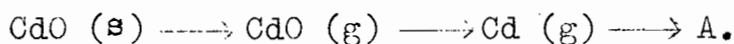


900°C Fusion totale de l'oxyde CdO, mais décomposition incomplète :



1600°C Sublimation de l'oxyde CdO mais la décomposition totale est retardée par l'excès d'oxydant.

1800°C Décomposition totale de l'oxyde CdO.



b) Cas du plomb;

Solution utilisée : Attaque nitrique de 1g de plomb métallique. Dilution par de l'eau biéchangée.

La courbe de température tracée point par point a été obtenue par les analyses successives de 10 μ l d'une solution contenant 0,2 μ g/ml de nitrate de plomb (figure 9)

La courbe, tracée d'une façon continue en augmentant régulièrement la température (4°C/s) a été obtenue par l'analyse de 10 μ l d'une solution contenant 10 μ g/ml de nitrate de plomb (figure 9 courbe en pointillés).

Les températures caractéristiques de chacun des composés susceptibles d'exister dans le four sont portées sur la figure.

Composés	P.F. °C	P.E. °C
Pb	327,5	1744
Pb(NO ₃) ₂	d. 470	
PbO	888	1472

Les températures M et T₁ (600°C) correspondent au début de la volatilisation de l'oxyde de plomb PbO.

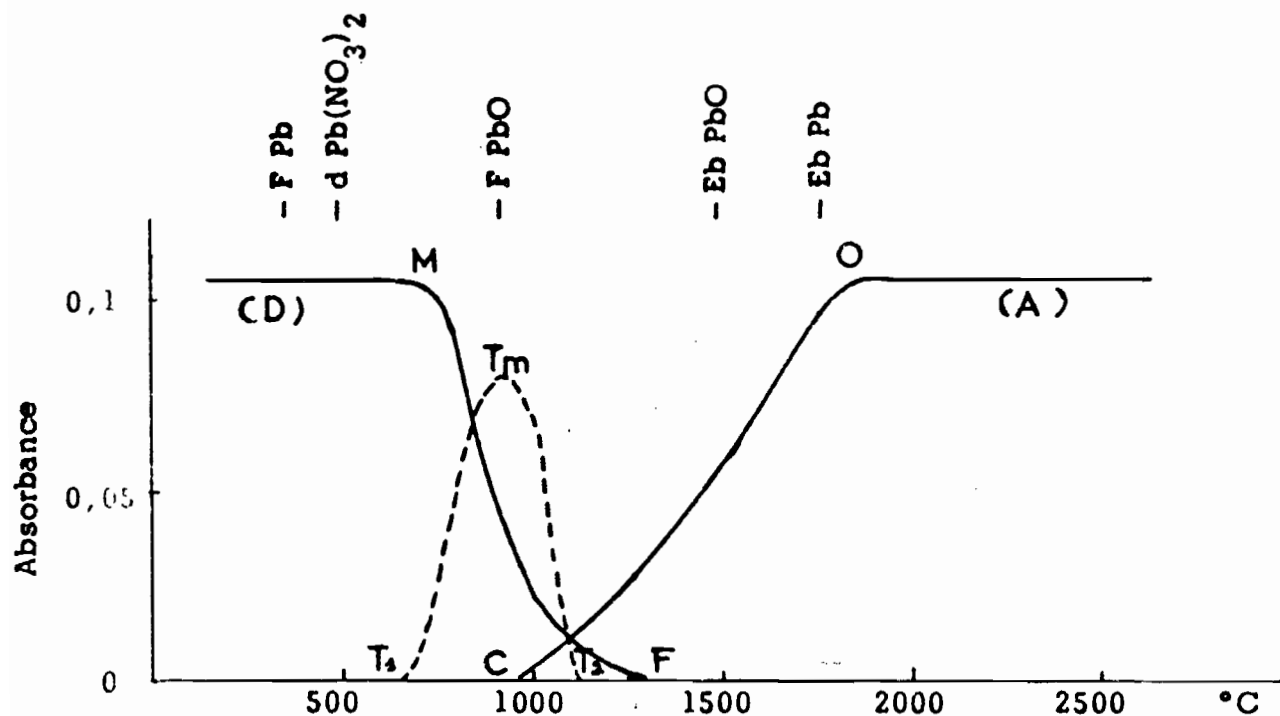


Fig. 9 - Programmation variable.

PLOMB ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10 μl)— Pb 0,2 $\mu\text{g/ml}$

décomp. : 500°C 60 s

atom. : 2000°C 10 s

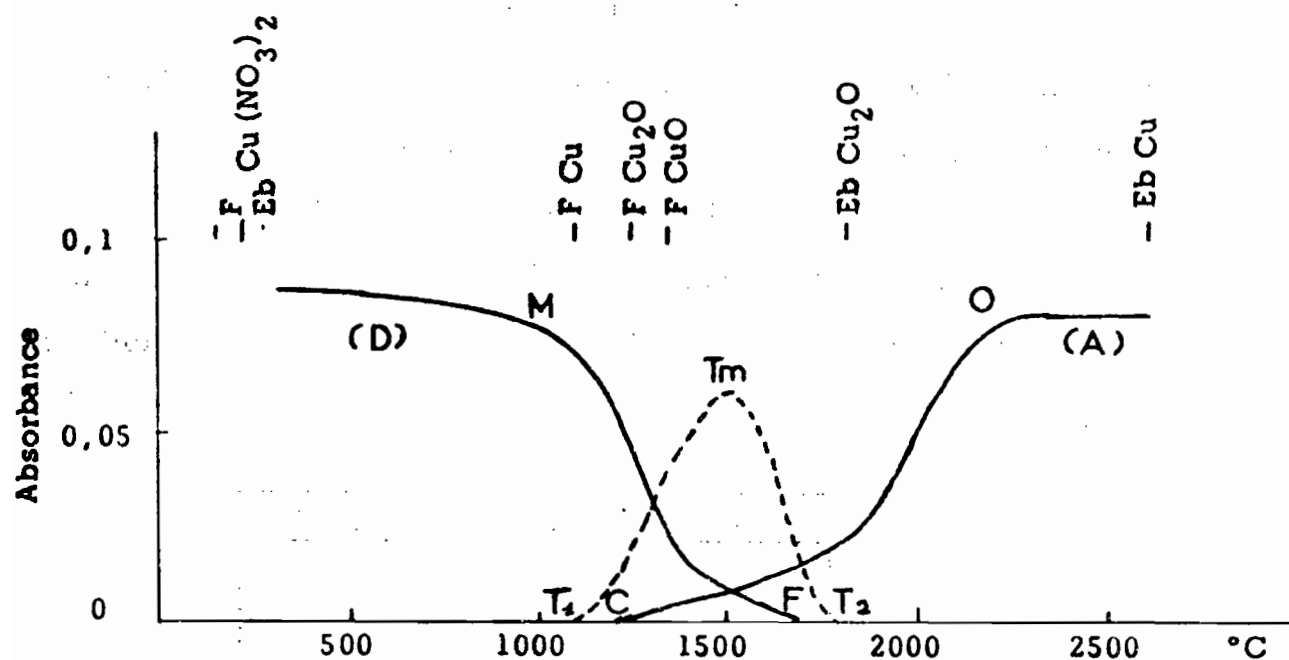
- - - Pb 10 $\mu\text{g/ml}$ 500°C 30 s 500°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/s}}$ 1400°C

Fig. 10 - Programmation variable.

CUIVRE ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10 μl)— Cu 0,08 $\mu\text{g/ml}$

décomp. : 900°C 60 s

atom. : 2400°C 10 s

- - - Cu 10 $\mu\text{g/ml}$ 900°C 30 s 900°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/s}}$ 1900°C

Les températures T_m et C (900°C) correspondent à la fusion complète de l'oxyde de PbO et au début de sa décomposition. La pression de vapeur du plomb métallique est de 1 Torr à cette température : 900°C .

La pente élevée de la courbe MF indique une volatilisation rapide des molécules PbO , tandis que le retard $M-C$ (300°C) ainsi que la pente faible de la courbe CO montrent que la décomposition de l'oxyde PbO est lente. Cette décomposition difficile explique aussi la différence entre la température O (1800°C) et la température d'ébullition de PbO (1472°C).

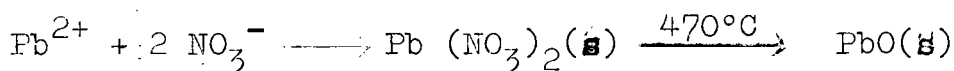
Donc l'atomisation du plomb a lieu par l'intermédiaire de l'oxyde, qui est fondu puis volatilisé et décomposé en atomes de plomb.

Les meilleures conditions d'analyse d'une solution de nitrate de plomb sont :

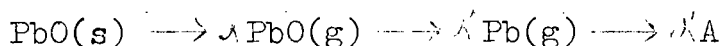
- séchage : 100°C
- décomposition : 500°C
- atomisation : 2000°C

Le processus d'atomisation peut donc se résumer suivant le schéma :

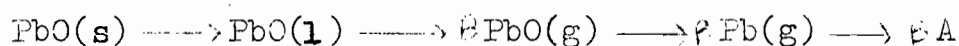
100°C désolvatation et formation d'oxyde.



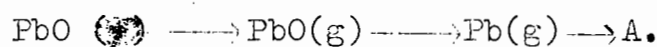
600°C début de la volatilisation et de la décomposition de l'oxyde PbO .



900°C Fusion totale de l'oxyde PbO



1800°C Volatilisation et décomposition totales.



33.- Processus d'atomisation faisant intervenir plusieurs oxydes : cas du cuivre

Solution utilisée : Attaque nitrique de 1g de cuivre métallique. Dilution par de l'eau biéchangée.

La courbe de température tracée point par point a été obtenue par les analyses successives de 10 µl d'une solution contenant 0,08 µg/ml de nitrate de cuivre (figure 10).

La courbe tracée d'une façon continue en augmentant régulièrement la température a été obtenue par l'analyse de 10 µl d'une solution contenant 10 µg/ml de nitrate de cuivre (figure 10 courbe en pointillés).

Les températures caractéristiques de chacun des composés susceptibles d'exister dans le four sont portées sur la figure.

Composés	P.F. °C	P.E. °C
Cu	1083	2595
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	114,5	-HNO ₃ 170
CuO	1326	-
Cu ₂ O	1235	-0 1800

Les températures M, T₁ et C correspondent au début de la volatilisation des oxydes CuO et Cu₂O (1000°C à

1200°C) elles sont voisines des températures de fusion de ces deux oxydes.

Les températures T_2 et F correspondent à la température d'ébullition de Cu_2O (1800°C).

Les températures T_m et O (1500°C et 2200°C) ne correspondent à aucune température caractéristique d'un composé du cuivre. Mais la pression de vapeur du cuivre métallique à 1500°C est de 1 Torr.

La température d'ébullition de CuO n'est pas connue, elle est probablement voisine de 2200°C d'après les courbes que nous avons obtenues.

Deux ruptures de pente sont à remarquer sur les deux courbes de décomposition MF et d'atomisation CO à 1350°C et 1800°C. Ces deux valeurs correspondent aux températures de fusion des deux oxydes et à la température d'ébullition de Cu_2O .

Donc le processus d'atomisation du cuivre met en jeu successivement les deux oxydes qui sont volatilisés puis décomposés en atomes de cuivre.

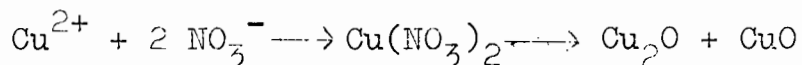
L'oxyde cuivrique CuO est réduit en oxyde cuivreux Cu_2O qui est lui-même décomposé en atomes de cuivre.

Les meilleures conditions d'analyse d'une solution de nitrate de cuivre sont donc :

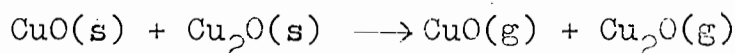
- séchage : 100°C
- décomposition : 900°C
- atomisation: 2400°C

Le processus d'atomisation peut se résumer schématiquement de la façon suivante :

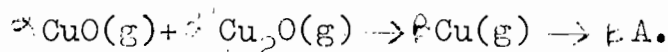
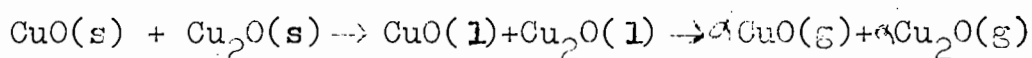
100°C désolvatation et formation d'oxydes



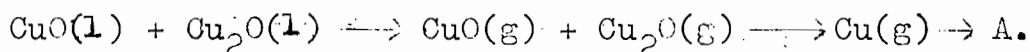
1000°C début de la volatilisation des oxydes de cuivre.



1500°C fusion complète du mélange des deux oxydes.



2200°C volatilisation et décomposition totales des oxydes.



Cette volatilisation totale avant que la température d'ébullition du cuivre ne soit atteinte s'explique par la volatilisation et la décomposition des oxydes de cuivre moins réfractaires que le cuivre métallique.

Ce processus d'atomisation est confirmé par la non influence des acides (HCl , HNO_3) ou des matrices (Al Cl_3 , Ca Cl_2 , Fe Cl_3) sur les courbes de variation de la température (chapitre III).

34.- Processus d'atomisation faisant intervenir le sel et l'oxyde : cas du nickel (et du cobalt)

Solution utilisée : Attaque chlorhydrique de 1g de métal. Dilution par de l'eau biéchangée.

La courbe de température tracée point par point a été obtenue par l'analyse de 10 μ l d'une solution contenant 0,1 μ g/ml de chlorure de nickel (figure 11).

La courbe tracée d'une façon continue en augmen-

tant régulièrement la température a été obtenue par l'analyse de 10 μ l d'une solution contenant 100 μ g/ml de chlorure de nickel (figure 11 courbe en pointillés).

Les températures caractéristiques de chacun des composés susceptibles d'exister dans le four sont portées sur la figure.

Composés	P.F. °C	P.E. °C
Ni	1453	2732
Ni Cl ₂	1001	Sub. 973
NiO	1990	-

Les températures des points M et T₁ (1200°C) sont voisines du point de fusion de Ni Cl₂ et correspondent au début de sa volatilisation.

Les températures des points T₂ et F (2000°C) correspondent à la fusion de l'oxyde de nickel.

Les températures des points T_m et C (1700°C) doivent correspondre à la transformation totale du chlorure de nickel en oxyde de nickel.

Donc le processus d'atomisation d'une solution de chlorure de nickel met en jeu la volatilisation du chlorure qui est transformé en oxyde NiO, puis cet oxyde se dissocie en atomes libres vers 2400°C.

Les meilleures conditions d'analyse d'une solution de chlorure de nickel sont donc :

- séchage : 100°C
- décomposition : 1000°C
- atomisation : 2500°C

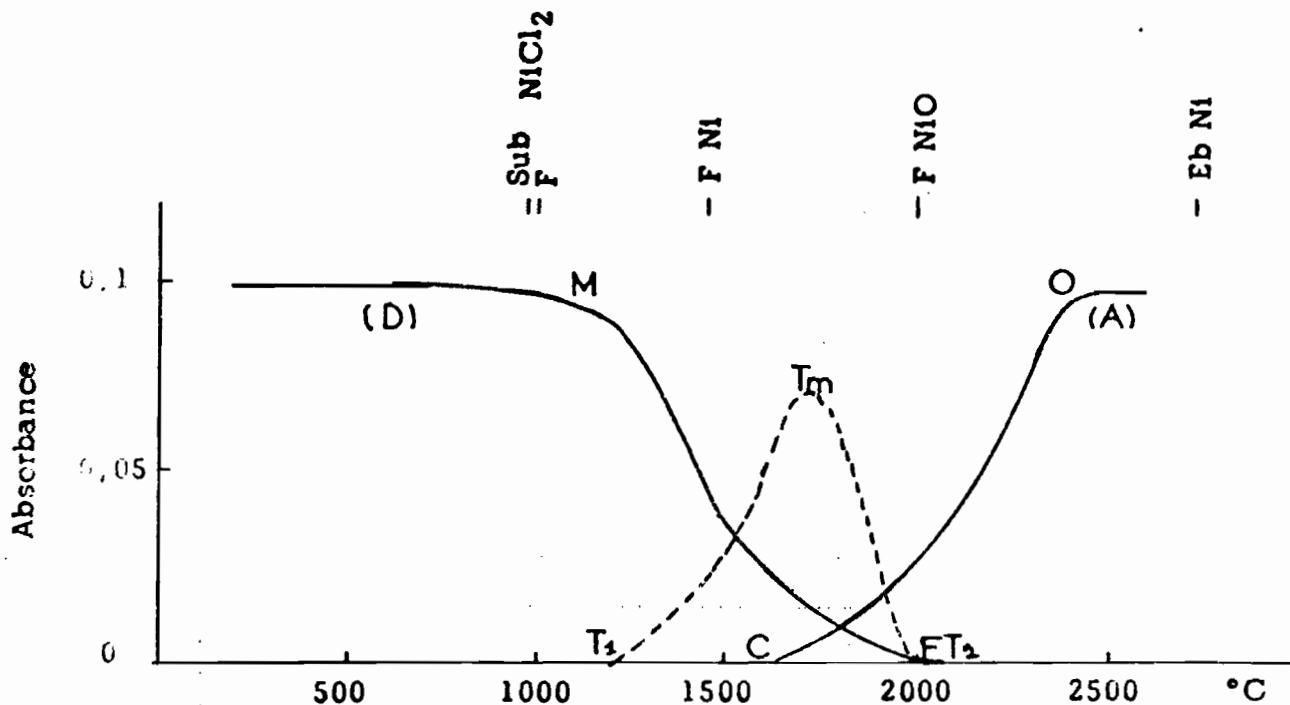


Fig. 11 - Programmation variable.
NICKEL (NiCl_2 10 μl)

— Ni 0,1 $\mu\text{g/ml}$ décomp. : 1000°C 60 s
atom. : 2500°C 10 s
- - - - Ni 100 $\mu\text{g/ml}$ 1000°C 30 s 1000°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/s}}$ 2200°C

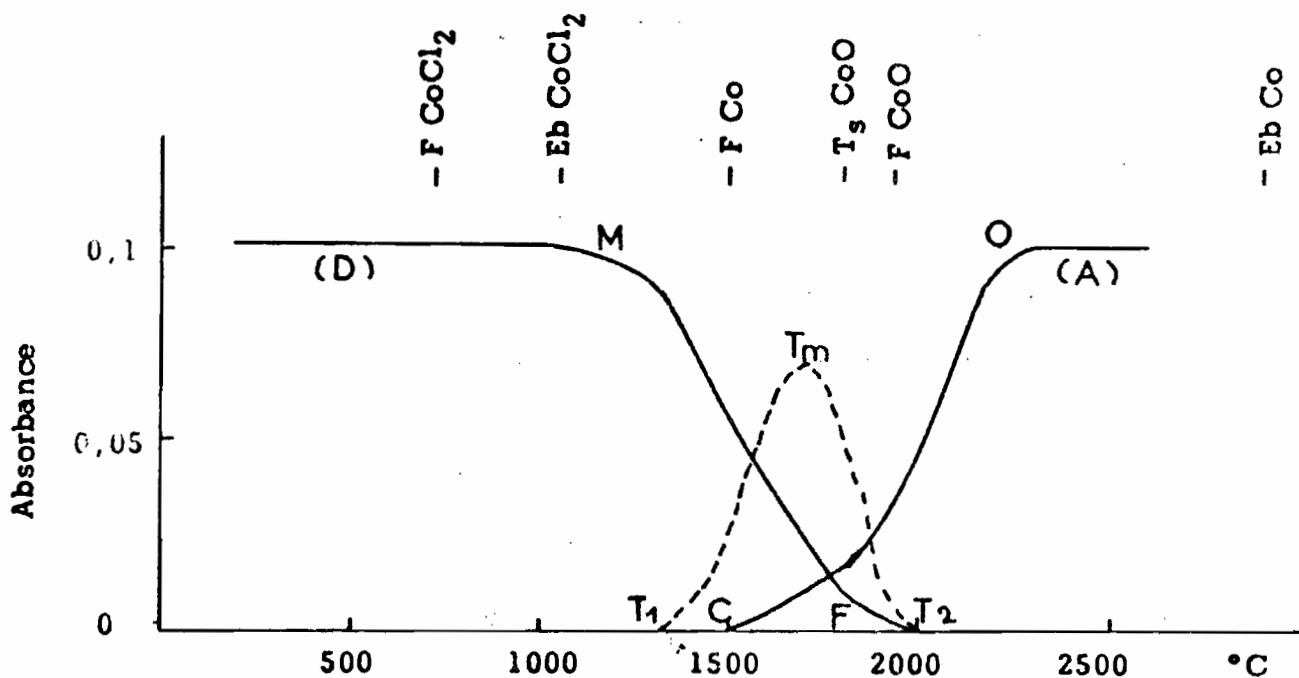


Fig. 12 - Programmation variable.
COBALT (CoCl_2 10 μl)

— Co 0,1 $\mu\text{g/ml}$ décomp. : 1200°C 60 s
atom. : 2400°C 10 s
- - - - Co 100 $\mu\text{g/ml}$ 1000°C 30 s 1000°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/s}}$ 2200°C

Le chlorure de cobalt présente exactement les mêmes courbes que le nickel et le processus d'atomisation est identique à celui du nickel (figure 12).

35.- Cas particuliers

Ce paragraphe est consacré aux éléments particuliers dont les processus d'atomisation n'entrent dans aucune des catégories citées précédemment.

C'est le cas notamment des alcalins et des alcalino-terreux.

Nos essais ont porté sur l'étude du potassium et du strontium. Ces deux métaux ayant des températures de fusion et d'ébullition relativement basses leurs températures d'atomisation devraient être peu élevées. Mais les expériences montrent qu'au contraire les températures de décomposition et d'atomisation sont très supérieures à celles d'éléments volatils comme le cadmium et le plomb (figures 13 et 14).

a) Cas du potassium

Solution de chlorure de potassium. Dilution par de l'eau biéchangée.

La courbe de température tracée point par point a été obtenue par les analyses successives de $10\mu\text{l}$ d'une solution contenant $0,001\mu\text{g/ml}$ de chlorure de potassium (figure 13).

La courbe tracée de façon continue en augmentant régulièrement la température a été obtenue par l'analyse de $10\mu\text{l}$ d'une solution contenant $2\mu\text{g/ml}$ de chlorure

de potassium (figure 13 courbe en pointillés).

Les températures caractéristiques de chacun des composés susceptibles d'exister dans le four sont portées sur la figure.

Composés	P.F. °C	P.E. °C
K	63,65	774
KCl	776	Sub. 1500

Les températures des points M et T_1 (300° à 900°C) sont voisines du point de fusion du chlorure de potassium et correspondent au début de sa volatilisation.

La température du point T_m (1350°C) correspond à celle du point C et à la sublimation du chlorure de potassium. Tout le chlorure de potassium est gazeux à cette température, mais sa vapeur n'est pas constituée essentiellement de molécules simples KCl mais aussi de dimères $(KCl)_2$ (MARGRAVE 1967).

La présence de ces molécules complexes explique les retards observés entre C et M et entre O et T_2 , ces molécules seraient plus difficiles à décomposer en atomes libres que les molécules simples de KCl.

Il faut remarquer qu'à la différence des autres éléments étudiés la pression de vapeur du potassium métallique est supérieure à 10^3 Torr (ou mm de Hg) dès 700°C.

Donc le processus d'atomisation d'une solution de chlorure de potassium met en jeu la volatilisation du chlorure de potassium qui est vaporisé en molécules simples et complexes dissociées à haute température.

Les meilleures conditions d'analyse d'une solution de chlorure de potassium sont donc :

- séchage : 100°C
- décomposition : 600°C
- atomisation : 2400°C

Les courbes de températures ne mettent pas en évidence le phénomène d'ionisation généralement cité comme perturbation (L'VOV 1970, PINTA 1971, BAUDIN 1972) alors que dans le cas de l'absorption atomique de flamme il est indispensable d'utiliser un désioniseur lors de l'analyse du potassium ($E_i = 4,34$ eV).

b) Cas du strontium

Solution utilisée : carbonate de strontium dilué en milieu chlorhydrique.

La courbe de température tracée point par point a été obtenue par les analyses successives de 10 μ l d'une solution contenant 0,05 μ g/ml de chlorure de strontium (figure 14).

La courbe tracée de façon continue en augmentant régulièrement la température a été obtenue par l'analyse de 10 μ l d'une solution contenant 10 μ g/ml de chlorure de strontium (figure 14 courbe en pointillés).

Les températures caractéristiques de chacun des composés susceptibles d'exister dans le four sont portées sur la figure.

Composés	P.F. °C	P.E. °C
Sr	769	1384
Sr Cl ₂	873	1250
SrO	2430	3000
Sr C ₂	> 1700	-

Les températures des points remarquables des deux courbes obtenues ne correspondent à aucune des constantes physiques des composés du strontium.

Donc un processus mettant en jeu le chlorure de strontium est à écarter car les températures de fusion et d'ébullition de ce sel sont basses et ne coïncident pas avec les températures des courbes (voir plus haut le cas du chlorure de cadmium figure 7).

La température des points M et T₁ (1400°C) est voisine de la température d'ébullition du strontium. La fusion du carbure Sr₂C₂ est atteinte à partir de 1700°C: cette température est voisine de celle du point C :1800°C.

Donc l'atomisation du strontium met en jeu probablement la réduction du chlorure en métal puis en carbure qui est décomposé ensuite en atomes libres à haute température (2400°C).

La température des points Tm et C (2000°C) correspond à la fusion complète du carbure de strontium qui ne se décompose totalement qu'à la température des points O et T₂ : 2400°C.

Les meilleures conditions d'analyse d'une solution de chlorure de strontium sont donc :

- séchage : 100°C
- décomposition : 1100°C
- atonisation:2500°C

Remarque : Comme dans le cas du potassium le phénomène d'ionisation semble ne jouer aucun rôle dans l'atomisation du strontium ($E_1 = 5,7$ eV).

La carburation du strontium rend difficile son atomisation complète, il est indispensable de procéder à un nettoyage du four par un ou plusieurs chauffages à haute température afin d'éviter les effets de mémoire.

c) Cas du molybdène.

Solution utilisée : Attaque par l'eau régale de molybdène métallique. Dilution par de l'eau biéchangée.

La courbe de température tracée point par point a été obtenue par les analyses successives de 10 μ l d'une solution contenant 0,2 μ g/ml d'acide molybdique (figure 15).

La courbe tracée d'une façon continue en augmentant régulièrement la température a été obtenue par l'analyse de 10 μ l d'une solution contenant 100 μ g/ml d'acide molybdique (figure 15 courbe en pointillés).

Les températures caractéristiques de chacun des composés susceptibles d'exister dans le four sont portées sur la figure.

! Composés	! P.F. °C	! P.E. °C	!
! Mc	! 2610	! 5560	!
! Mc O ₂	! Id. 1950	! -	!
! McC	! 2692	!	!

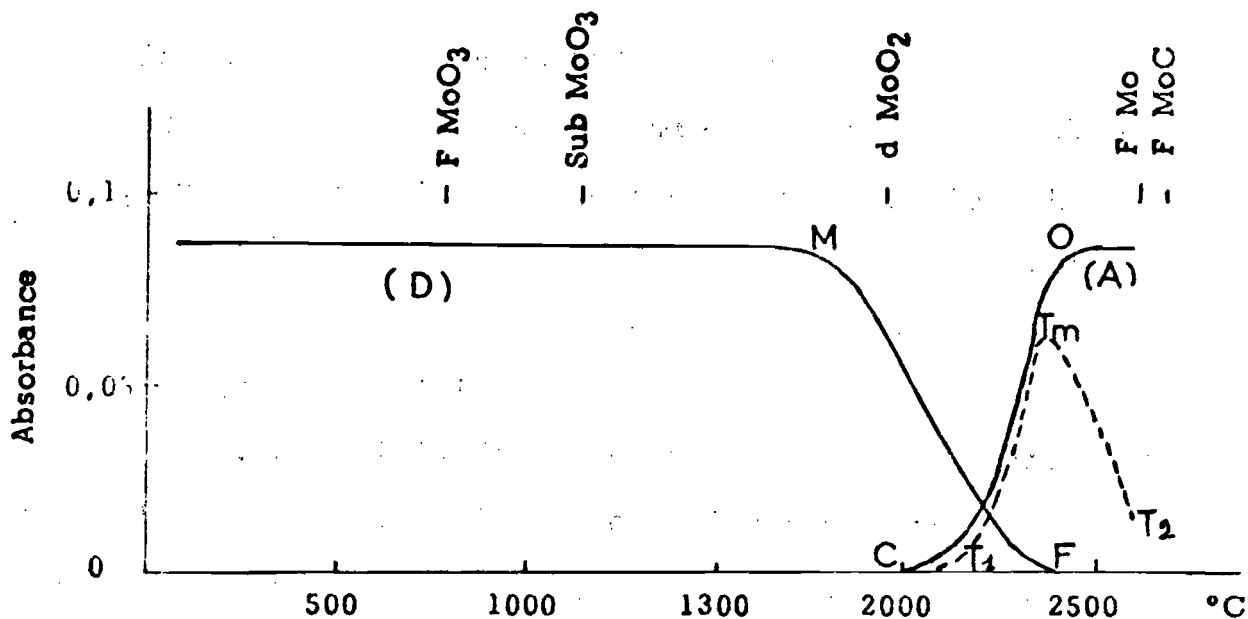


Fig. 15 - Programmation variable.
MOLYBDENE (MoO_4H_2 20 μl)

— Mo 0,1 $\mu\text{g/ml}$ décomp. : 1800°C 60 s
 atom. : 2600°C 10 s
 - - - Mo 100 $\mu\text{g/ml}$ 1800°C 30 s 1800°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/s}}$ 2600°C

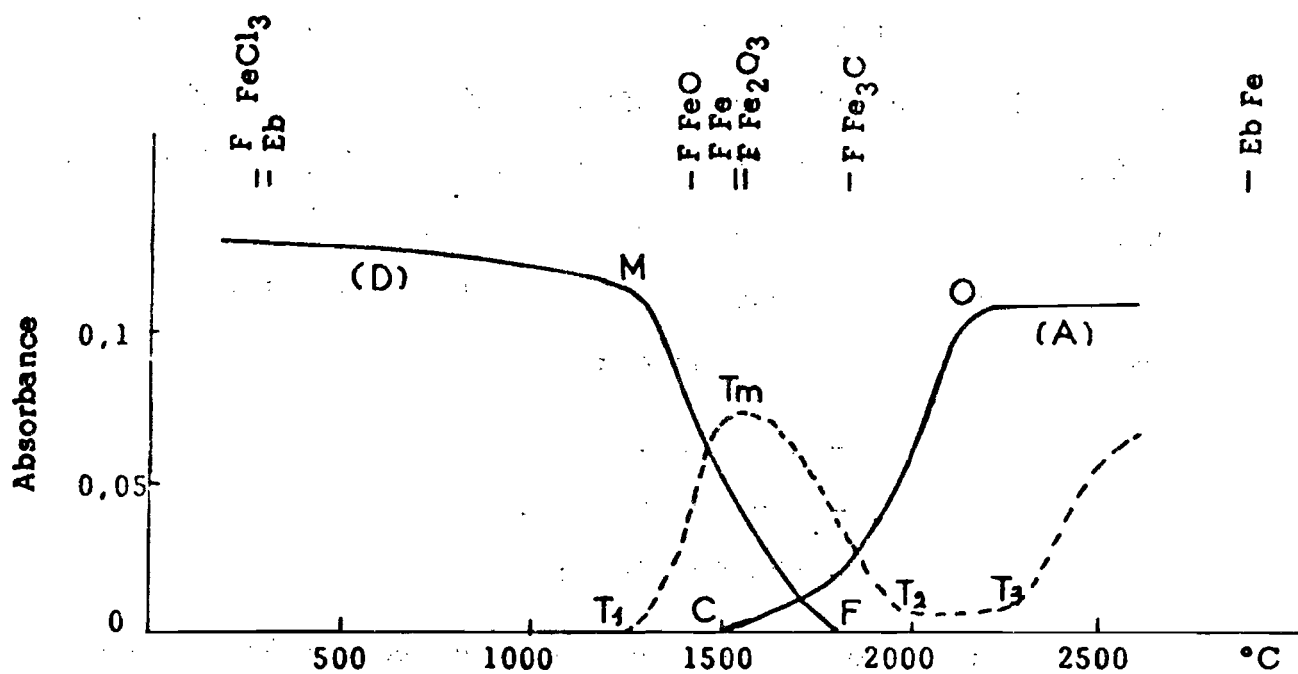


Fig. 16 - Programmation variable.
FER (FeCl_3 10 μl)

— Fe 0,1 $\mu\text{g/ml}$ décomp. : 1200°C 60 s
 atom. : 2500°C 10 s
 - - - Fe 10 $\mu\text{g/ml}$ 1100°C 30 s 1100°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/s}}$ 2600°C

Le molybdène à la différence des éléments cités précédemment est très réfractaire et le four ne permet pas d'atteindre sa température de fusion très élevée, 2610°C.

Les températures de M et de C (1800°C) sont voisines de la température de décomposition du dioxyde MoO_2 et correspondent au début de sa volatilisation.

La vapeur du dioxyde de MoO_2 est composée d'oxydes supérieurs MoO_2 , MoO_3 , $(\text{MoO}_3)_2$ (MARGRAVE 1967) peu stables. Leur réduction successive conduit à la formation du monoxyde M_2O dont les constantes physiques ne sont pas connues, mais d'après les courbes obtenues sa température de fusion doit être voisine de 2400°C (température du maximum T_m).

Donc l'atomisation d'une solution d'acide molybdique a lieu par l'intermédiaire du dioxyde M_2O_2 qui se volatilise sous forme d'oxydes complexes qui sont décomposés en monoxyde puis en atomes libres.

Les meilleures conditions d'analyse d'une solution de molybdène sont donc :

- séchage : 100°C
- décomposition : 1700°C
- atomisation : 2600°C

Remarque : le molybdène forme un carbure stable qui rend difficile son atomisation complète ; il est indispensable de procéder à un nettoyage du four (par un ou plusieurs chauffages à haute température) afin d'éviter les effets de mémoire.

4°) CLASSIFICATION ET CONCLUSIONS GENERALES

Les mêmes études de variation de la température ont été faites pour d'autres éléments : Al, Fe, Cr, V (figures 16 à 19).

D'une façon générale le composé à l'origine de l'atomisation est celui dont la température de fusion correspond au maximum T_m de la courbe de variation continue de la température ou à la température maximale de décomposition.

D'après les résultats obtenus un essai de classification des processus d'atomisation peut être fait.

3 processus d'atomisation différents (qui peuvent comporter des subdivisions) peuvent intervenir dans la production d'atomes libres.

1) via le sel métallique qui est volatilisé puis dissocié.

Cas des éléments volatils : cadmium ($CdCl_2$)

: potassium (K Cl)

- Ce groupe comprend aussi le processus plus complexe faisant intervenir le sel qui est transformé en oxyde, lui-même volatilisé puis dissocié.

Cas du nickel ($NiCl_2 - NiO$)

du cobalt ($CoCl_2 - CoO$)

2) Via l'oxyde métallique qui est volatilisé puis dissocié.

Cas du cadmium en milieu oxydant (Cd^+)

du plomb. (PbO)

du vanadium (VO)

Ce groupe comprend aussi le processus faisant intervenir plusieurs oxydes métalliques.

Cas du cuivre ($\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$)

du molybdène ($(\text{Mo}_2\text{C}_3)_2$, MoO_3 , MoO_2 , MoO)

de l'aluminium (Al_2O_3 , AlO , ...)

3) via le métal et le carbure : le métal est réduit en carbure qui est volatilisé puis décomposé.

Cas du strontium ($\text{Sr} - \text{SrC}_2$)

du chrome ($\text{Cr} - \text{Cr}_3\text{C}_2$)

Un quatrième processus doit être envisagé dans le cas du fer. Il y a succession de tous les composés possibles : le sel, les oxydes, le métal, le carbure.

Les résultats obtenus dans le cas du fer (figure 16) montrent que divers composés interviennent dans la production d'atomes libres.

Une partie des chlorures FeCl_3 et FeCl_2 est volatilisée pendant le cycle de décomposition car le palier de cette courbe décroît régulièrement, puis les chlorures sont transformés en oxydes Fe_2O_3 et FeO qui sont ensuite réduits en fer métallique qui est lui-même réduit en carbure Fe_3C .

La formation de carbure de fer rend difficile son atomisation complète il est nécessaire de procéder à un nettoyage du four.

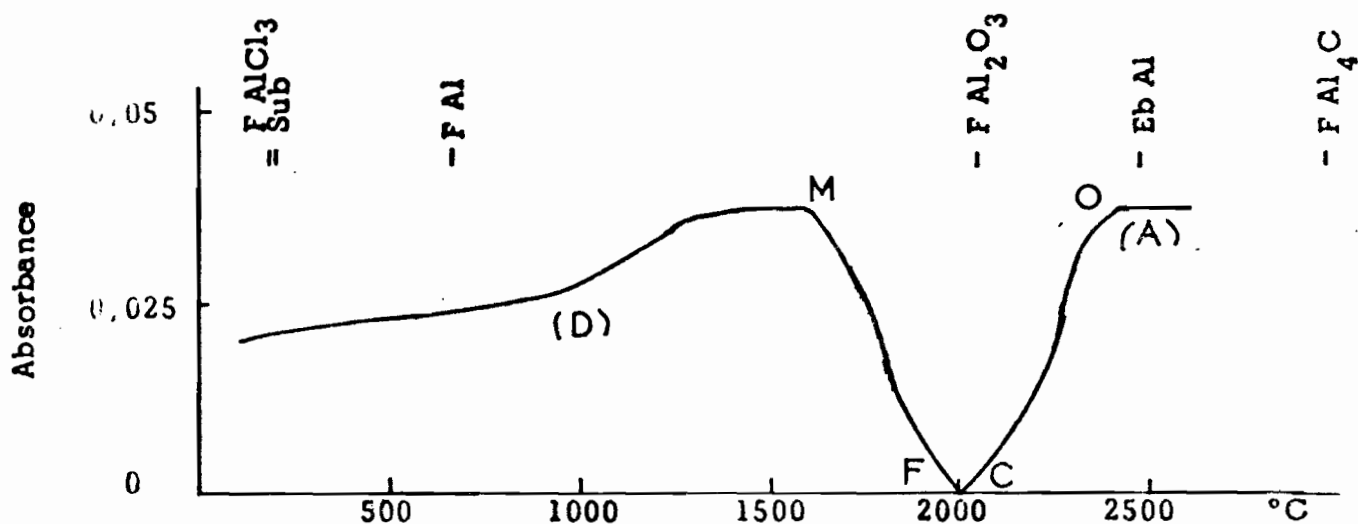


Fig. 17 - Programmation variable.
ALUMINIUM (AlCl_3 10 μl)

— Al 0,1 $\mu\text{g/ml}$

décomp. : 1500°C 60 s

atom. : 2500°C 15 s

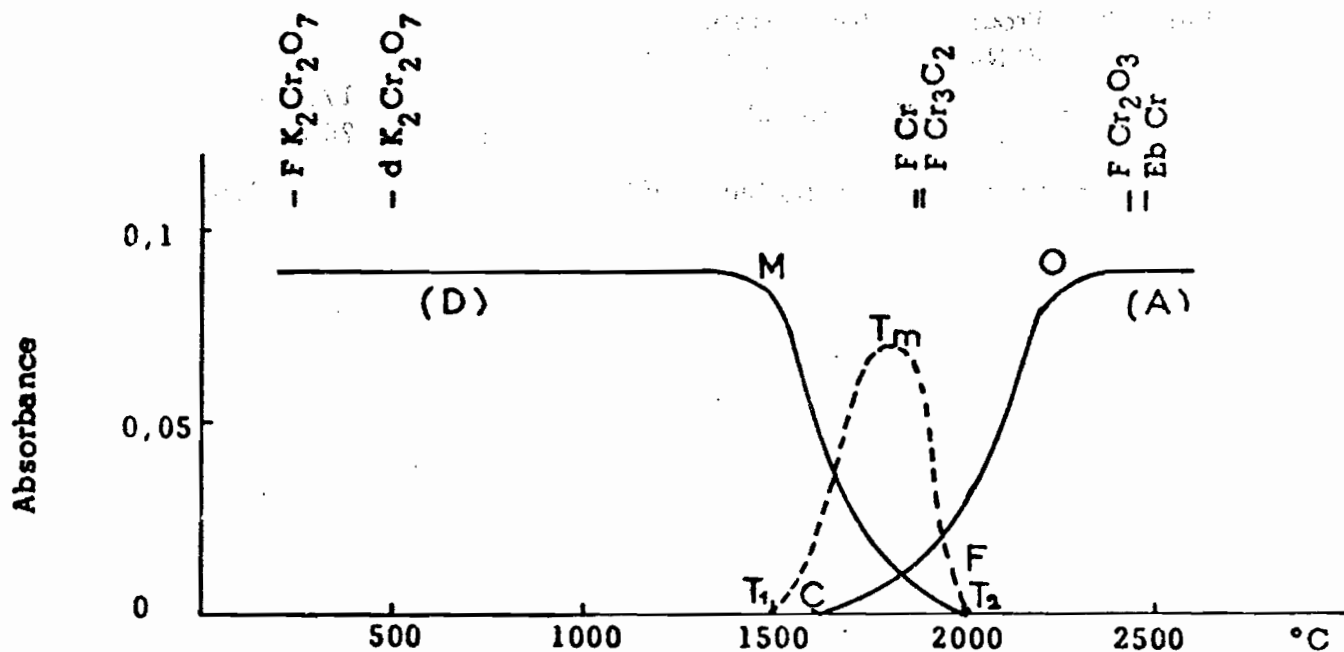


Fig. 18 - Programmation variable.
CHROME ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10 μl)

— Cr 0,05 $\mu\text{g/ml}$

décomp. : 1300°C 60 s

atom. : 2500°C 10 s

----- Cr 10 $\mu\text{g/ml}$ 1200°C 30s 1200°C $\frac{4^\circ\text{C}}{\text{s}}$ 2200°C

La deuxième montée de la courbe en pointillé est observée lorsque le tube a été "pollué" par l'introduction d'importantes quantités de fer. Le tube est alors saturé de carbure de fer.

Remarque :

L'aluminium présente un phénomène particulier.

La courbe de variation continue de la température présente plusieurs pics, généralement au nombre de 3, aux températures : 1800°C, 1900°C, 2000°C.

Ces absorptions successives doivent être dues aux différents oxydes d'aluminium.

Au moment de leur transformation en oxyde inférieur une partie doit être décomposée jusqu'à l'état métallique.

Ceci pourrait expliquer la mauvaise répétabilité obtenue pour cet élément (σ % = 10%).

La répétabilité est meilleure lorsque la température de décomposition est plus faible : 900°C mais les analyses en milieu complexe seront plus difficiles.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.

La 1ère colonne indique le sel en solution

La 2ème colonne indique le composé métallique qui est volatilisé puis décomposé lors de l'atomisation.

Les deux colonnes suivantes indiquent les températures à utiliser pour un rendement d'atomisation maximal.

Les 5ème et 6ème colonnes indiquent les limites de détection absolues obtenues en "flux gazeux" et en arrêt

TABLEAU 4 - Récapitulation des processus d'atomisation et des conditions de chauffage.

Element (sel)	Processus	Température °C de décom- position	Limite de détection absolue g	Force d'oscil- lateur	Pres- sion de va- peur à T _m en Torr	λ nm		
CdCl ₂	CdCl ₂ ou Cd	200	1800	3,3 · 10 ⁻¹²	1,5 · 10 ⁻¹²	11,2	1	228,8
Cd(NO ₃) ₂	CdO	400	2000	"	"	"	"	"
KCl	KCl	600	2400	6 · 10 ⁻¹³	2,5 · 10 ⁻¹³	10,69	> 10 ³	766,5
NiCl ₂	NiCl ₂ -NiO	1000	2500	6 · 10 ⁻¹¹	5 · 10 ⁻¹¹	10,095	10 ⁻¹	232
CoCl ₂	CoCl ₂ -CoO	1100	2500	5,5 · 10 ⁻¹¹	3,5 · 10 ⁻¹¹	10,22	10 ⁻¹	240,7
Pb(NO ₃) ₂	PbO	500	1800	7 · 10 ⁻¹¹	2,5 · 10 ⁻¹¹	10,21	1	283,3
NH ₄ VO ₃ HCl	VO	1600	2600	6,5 · 10 ⁻¹⁰	7,5 · 10 ⁻¹⁰	10,66	1	318,4
H ₂ MoO ₄	Mo _x O _y	1700	2600	8 · 10 ⁻¹¹	7,5 · 10 ⁻¹¹	10,2	3 · 10 ³	313,2
AlCl ₃	Al _x O _y	1500	2400	6,5 · 10 ⁻¹¹	9 · 10 ⁻¹²	10,23	100	309,3
Cu(NO ₃) ₂	Cu _x O _y	900	2400	5,5 · 10 ⁻¹¹	3 · 10 ⁻¹¹	10,74	1	324,7
SrCl ₂	Sr-SrC ₂	1100	2500	1,5 · 10 ⁻¹¹	1,5 · 10 ⁻¹¹	11,54	> 10 ³	460,7
K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr-Cr ₃ C ₂	1300	2400	2,5 · 10 ⁻¹¹	1,5 · 10 ⁻¹¹	10,34	1	357,8
FeCl ₃	Fe _x O _y	1200	2300	4,5 · 10 ⁻¹¹	2 · 10 ⁻¹¹	10,34	10 ⁻¹	248,3
	Fe-Fe ₃ C							

du "flux gazeux".

La 7ème colonne indique les forces d'oscillateur (PRICE 1972).

La 8ème colonne indique les pressions de vapeur métallique à la température maximale T_m de la courbe de variation continue de la température (MARGRAVE 1967).

La dernière colonne indique les longueurs d'onde utilisées pour chacun des éléments.

Remarques.

Les températures de fusion et d'ébullition des éléments n'ont pas une grande signification, par contre c'est le point de fusion du composé dans lequel l'élément est engagé qui intervient pour la détermination de la température maximale de décomposition.

Il semble qu'il n'y ait aucune corrélation entre les forces d'oscillateur notées ici et les limites de détection observées.

Les pressions de vapeur du métal au maximum T_m de la courbe de variation de la température sont voisines de 1 Torr (ou mm de Hg) à quelques exceptions près. Cette température correspond au changement d'état physique de la combinaison chimique dans laquelle est engagé l'élément, elle est indépendante de la quantité introduite.

Conclusion.

Les études de variation de la température sont capitales d'une part pour déterminer les programmes de chauffage adéquats, d'autre part pour connaître la combinaison chimique à l'origine de l'atomisation. Nous verrons au chapitre III que le processus d'atomisation dépend non seulement du sel initial mais aussi du milieu de l'échantillon.

CHAPITRE III

MECANISMES D'ATOMISATION EN MILIEU COMPLEXE

Le milieu d'un échantillon est toujours complexe. Il est indispensable avant d'effectuer une analyse d'étudier les effets des éléments contenus dans l'échantillon ainsi que ceux des éléments apportés par le traitement chimique de l'échantillon.

Nous avons étudié divers milieux acides pouvant résulter de différentes mises en solution.

Nous avons testé l'effet de quelques éléments : fer, aluminium, calcium, potassium, sodium, silicium, présents en fortes teneurs dans les matrices de sols, roches, plantes et eaux.

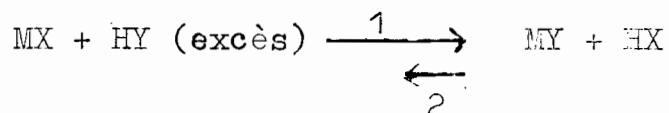
Cette étude porte sur les éléments volatils : cadmium, plomb ; sur les éléments peu volatils : chrome, cuivre, aluminium, nickel, cobalt et sur le vanadium : réfractaire.

1°) INFLUENCE DES ANIONS PROVENANT DE DIFFERENTS ACIDES

La solution mère de métal est diluée soit en milieu aqueux soit en milieu acide : HNO_3 , HCl , HF , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HAc , de telle façon que la concentration du métal analysé soit la même quelque soit l'anion étudié.

L'excès d'acide conduit à la substitution complète de l'anion initial par le nouvel anion (CHARLOT).

L'équilibre est totalement déplacé dans le sens 1 après évaporation du solvant :



Il faut distinguer deux effets perturbateurs.

a) l'absorbance peut être influencée d'une part par la présence d'un excès d'anion modifiant les équilibres chimiques, et d'autre part par la nature du sel en solution.

b) la suite des réactions conduisant à l'atomisation peut être différente suivant la nature du sel en solution.

11.- Effets des anions sur l'absorbance.

L'action d'un certain nombre d'anions a été examinée par comparaison des signaux obtenus lors de l'analyse de deux solutions de deux concentrations différentes en milieu aqueux et en milieu acide.

Aucun effet significatif n'a pu être mis en évidence dans les cas suivants :

- effets des acides : HF, H₃PO₄, H₂SO₄, CH₃COOH en solution à 1% d'acide concentré et HCl, HNO₃ en solution à 1% et 10% d'acide concentré, sur les éléments suivants :

Pb, Cu, Al, V, Ni, Co, Cr (sauf H₂SO₄ voir paragraphe 122).

- effets des acides HCl, HNO₃ en solution à 10% sur le cadmium.

Les programmes de chauffage choisis sont ceux qui ont été déterminés précédemment (voir tableau 4, chapitre II).

Dans le cas des acides sulfurique et phosphorique il est nécessaire de porter à 2 ou 5 minutes la durée du cycle de décomposition et de vérifier au moyen du correcteur de fond qu'il ne subsiste aucune absorption parasite due aux fumées de décomposition de SO_2 et P_2O_5 non totalement éliminés au cours du cycle de décomposition.

Ces résultats montrent que quelque soit le sel en solution l'absorbance n'est pas modifiée lorsque les températures des cycles de chauffage sont judicieusement choisies (voir paragraphe 122).

Ces expériences prouvent soit que l'élimination de l'excès d'anion est complète pendant le cycle de décomposition, soit que les équilibres de dissociation ne sont pas modifiés, ou que la même quantité d'atomes libres est produite, quelle que soit la suite des réactions conduisant à la production d'atomes libres.

12.- Effets des anions sur le mécanisme d'atomisation.

Deux absorbances identiques ne sont pas obligatoirement obtenues par la même suite de réactions.

La comparaison des courbes de variation de l'absorbance en fonction des températures de chauffage en milieu aqueux et en milieu acide concentré montre les différences de mécanisme suivant le sel en solution.

Les résultats obtenus se présentent sous deux aspects différents suivant qu'il y ait ou non influence de l'acide sur le mécanisme.

121.- Cas où le mécanisme est inchangé

Les températures caractéristiques des courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température ainsi que l'absorbance ne sont pas modifiées dans les cas suivants :

Présence d'HCl 1% ou d'HNO₃ 10% dans une solution de cuivre (figure 10).

Présence d'HCl 10% ou d'HNO₃ 10% dans une solution de vanadium (figure 19).

Présence d'HCl 5% ou d'HNO₃ 10% dans une solution de cobalt (figure 12).

Ces résultats montrent que quelle que soit la nature du sel, le mécanisme d'atomisation est le même.

Ces éléments sont volatilisés lentement, leur température optimale d'atomisation est élevée : 2300°C ou 2500°C, dans tous les cas c'est la décomposition de l'oxyde qui est à l'origine de la formation d'atomes libres.

122.- Cas où le mécanisme est modifié

Il se présente deux cas distincts.

Le premier cas est celui du cadmium et du plomb pour lesquels les absorbances sont inchangées mais où les températures caractéristiques des courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température sont différentes.

Le deuxième cas est celui du chrome pour lequel l'absorbance est majorée en présence d'un acide alors que les températures caractéristiques des courbes d'absorbance

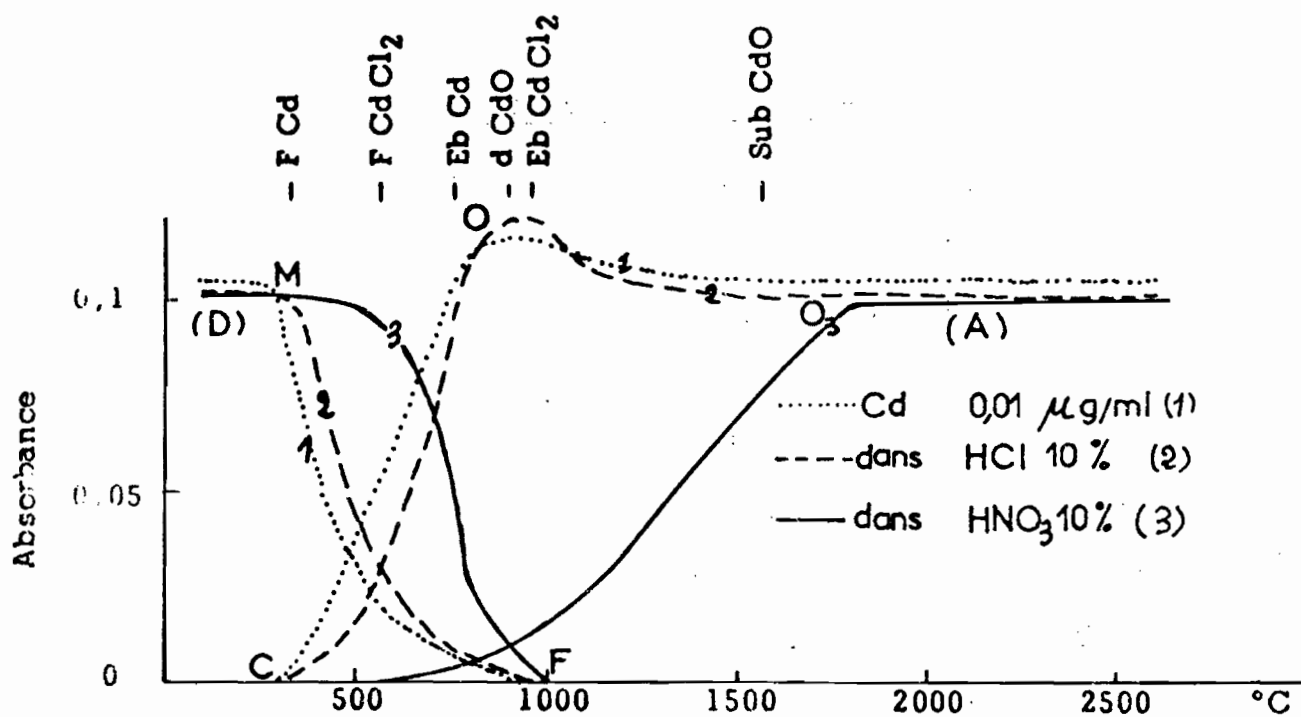


Fig. 20 - Programmation variable en milieu acide.
CADMIUM (CdCl₂ 10 µl)

décomp. : 60 s 200°C

atom. : 10 s 1800°C - 2000°C pour HNO₃.

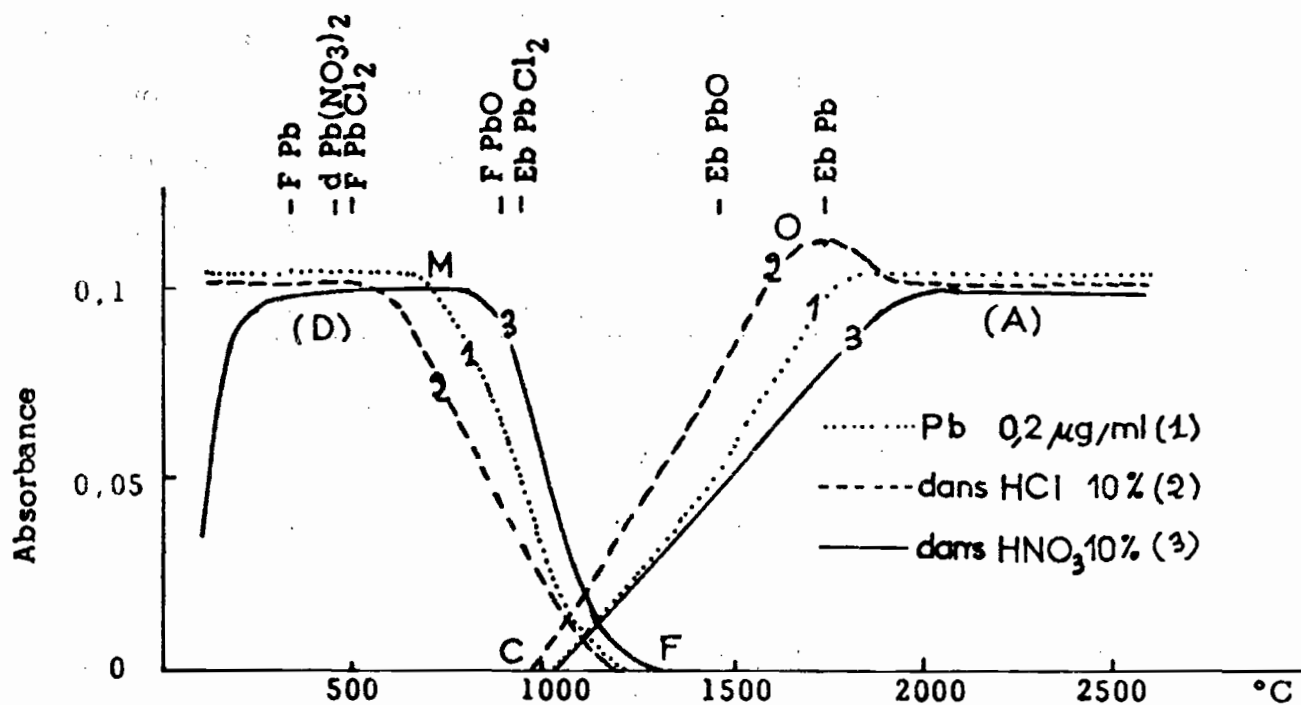


Fig. 21 - Programmation variable en milieu acide.
PLOMB (Pb(NO₃)₂ 10 µl)

décomp. : 500°C 60 s

atom. : 2000°C 10 s.

sont analogues.

a) Etude de la variation de l'absorbance en fonction de la température

Les effets des acides chlorhydrique et nitrique sur le cadmium sont présentés figure 20.

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre II paragraphes 31 et 32 l'atomisation du cadmium en milieu oxydant se fait par l'intermédiaire de l'oxyde, alors qu'en milieu chlorhydrique elle se fait par l'intermédiaire du chlorure.

Le cadmium est vraiment l'exemple type de deux mécanismes d'atomisation différents suivant la nature du milieu.

Les effets des acides chlorhydrique et nitrique sur le plomb sont présentés figure 21 mais ils sont beaucoup moins prononcés que dans le cas du cadmium.

La comparaison des températures caractéristiques des courbes obtenues pour les différentes solutions de plomb (tableau 5) entre elles et avec les températures caractéristiques des composés du plomb montre l'existence de deux mécanismes d'atomisation différents.

TABLEAU 5

Composés	P.F. °C	P.M. °C	Solution de Pb(NO ₃) ₂	Température maximale de décomposition : M °C	Température optimale d'atomisation : O °C
Pb	327,5	1744	ds l'eau	1: 650	1800
PbCl ₂	501	950	HCl 10%	2: 500	1700
Pb(NO ₃) ₂	470	-	HNO ₃ 10%	3: 800	2000
PbO	888	1472			

Dans le cas d'une solution chlorhydrique (HCl en excès) la température du point M correspond à la fusion du chlorure de plomb et la température du point O à l'ébullition du plomb métallique.

Donc l'atomisation d'une solution de chlorure de plomb met en jeu la volatilisation du chlorure de plomb qui est décomposé en atomes libres de plomb absorbant le faisceau cathodique.

Par contre dans le cas d'une solution nitrique (HNO_3 en excès) la température du point M correspond à la fusion de l'oxyde de plomb et la température du point O est supérieure aux températures d'ébullition de l'oxyde de plomb et du plomb métallique.

La décomposition de l'oxyde est lente et difficile, ce que montre la pente faible de la courbe d'atomisation CO_3 (par comparaison avec la pente CO_2 plus élevée ; figure 21), cette décomposition est retardée par la présence d'un excès d'oxydant ce qui explique l'écart entre O_1 et O_3 .

Donc l'atomisation d'une solution de nitrate de plomb met en jeu l'oxyde de plomb qui est volatilisé puis décomposé en atomes libres.

Remarque. La courbe de décomposition de la solution de nitrate de plomb (D_3) présente une température minimale de décomposition : 250°C , alors qu'il n'en est pas de même

pour le nitrate de cadmium (figure 20-(D₃)).

La comparaison des masses atomiques de ces deux éléments permet d'expliquer ce phénomène :

$$M_{\text{Cd}} = 112,4\text{g}$$

$$M_{\text{Pb}} = 207,2\text{g}$$

Les molécules d'oxyde de plomb, étant plus volumineuses que celles d'oxyde de cadmium, ont plus de difficultés à s'extraire du film solide déposé au fond du four.

b) Absorbances différentes : exaltation.

La présence d'acide sulfurique à 1% dans une solution de chrome provoque une exaltation de 10% (figure 22).

Il a été vérifié au moyen d'un "blanc" et du correcteur de fond qu'il ne s'agissait pas de contamination ni d'absorption non spécifique.

A la différence des cas précédents (cadmium et plomb) les courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température sont analogues en milieu aqueux et en milieu acide.

L'observation d'une telle exaltation est peu fréquente et surtout difficile à concevoir car les interactions de matrices sont soit négligeables, soit dépressives.

Parmi les éléments étudiés, seul, le chrome présente ce phénomène particulier qui a été également remarqué dans le cas d'une matrice aluminium (§225).

La littérature ne fait état que d'un seul cas semblable d'exaltation due à la présence d'un acide. CLARK remarque un tel effet dans le cas du zinc en présence

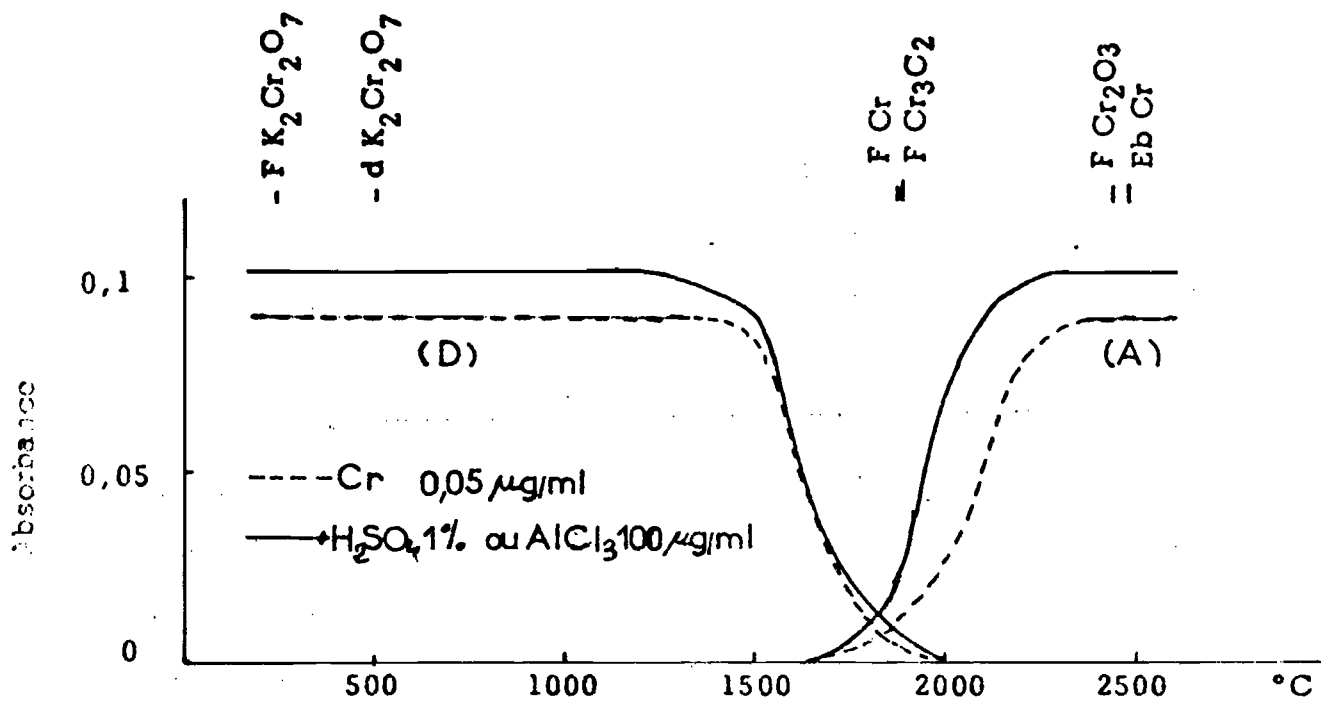


Fig. 22 - Programmation variable en milieu complexe.
 CHROME ($K_2Cr_2O_7$ 10 μl)
 décomp. : 1300°C 60 s
 atom. : 2500°C 10 s

d'acide sulfurique.

Les températures caractéristiques des courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température étant analogues, la seule supposition que l'on puisse faire est que la décomposition du carbure de chrome doit être plus complète.

Conclusions.

Les résultats obtenus montrent que pour la majorité des éléments étudiés les anions n'ont pas d'effet sur les signaux mesurés.

Ces expériences confirment les prévisions théoriques du chapitre II (§ 121) : un excès d'anion abaisse le degré de dissociation, par conséquent le nombre d'atomes libres est plus faible et par suite l'absorbance décroît. Cet effet est bien observé en absorption atomique de flamme (PINTA 1971, RIANDEY 1971) mais ici le préchauffage pendant le cycle de décomposition permet de volatiliser les anions en excès, et de ce fait le degré de dissociation des molécules MX n'est pas modifié, l'absorbance est identique.

Ces essais démontrent la nécessité du choix des températures des deux cycles de chauffage : décomposition et atomisation, principalement dans le cas d'éléments volatils tels que : le cadmium et le plomb.

L'adaptation des températures de chauffage au milieu permet l'élimination des effets d'interférence anionique pour la plupart des éléments (seul le chrome en milieu sulfurique fait exception).

La même quantité d'atomes libres est produite quelque soit le sel en solution.

La présence d'un excès d'anion étranger peut transformer le mécanisme d'atomisation mais ne modifie pas la quantité d'atomes libres produits.

Les comparaisons avec les résultats de la littérature sont groupées dans le Chapitre IV.

2°) INFLUENCE DE CATIONS PROVENANT DE DIVERSES MATRICES

Pour chaque métal étudié, des quantités croissantes d'éléments étrangers sous forme de chlorure sont ajoutées à la solution initiale.

Les effets des cations : Fe, Al, Ca, Si, K, Na, Cs, présents en forte teneur dans les matrices de sols, roches, plantes et eaux se présentent comme pour les anions de plusieurs façons selon que l'absorbance ou le mécanisme d'atomisation sont ou non perturbés.

Lorsque les mesures sont analogues les courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température n'ont pas été étudiées.

Remarque. Généralement dès une concentration de $1 \mu\text{g/ml}$, la présence du cation étranger a été mise en évidence au moment de l'atomisation des éléments étudiés au moyen de la cathode creuse correspondante.

21.- Cas d'interférences négligeables

Aucune exaltation ou dépression supérieure à 5% n'a été observée dans les cas suivants :

Matrices : AlCl_3 , FeCl_3 , CaCl_2 , KCl de $1\mu\text{g/ml}$ à $1000\mu\text{g/ml}$ sur le vanadium (NH_4VO_3 / HCl $2\mu\text{g/ml}$).

Matrices : FeCl_3 , CaCl_2 , AlCl_3 , de $1\mu\text{g/ml}$ à $1000\mu\text{g/ml}$ sur le cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $0,08\mu\text{g/ml}$).

Matrices : FeCl_3 , CaCl_2 , KCl de $1\mu\text{g/ml}$ à $1000\mu\text{g/ml}$ sur le chrome ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,05\mu\text{g/ml}$) (l'aluminium fait exception en provoquant une exaltation § 225).

Matrices : AlCl_3 , FeCl_3 , CaCl_2 de $1\mu\text{g/ml}$ à $300\mu\text{g/ml}$ sur le nickel (NiCl_2 $0,1\mu\text{g/ml}$).

Matrice : KCl de 1 à $1000\mu\text{g/ml}$ sur le cobalt (CoCl_2 $0,1\mu\text{g/ml}$).

Ces résultats montrent que quelle que soit la matrice, l'atomisation du vanadium, du chrome, du nickel, et du cobalt n'est pas modifiée.

Pour ces éléments il n'y a donc pas d'interférence, ni en phase condensée, ni en phase vapeur, puisque comme nous l'avons fait remarquer les atomes de la matrice et ceux de l'élément analysé sont présents simultanément au moment de l'atomisation.

22.- Recherche des conditions optimales d'analyse lorsque des effets de matrice sont observés. Etude des courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température.

Dans les cas où les mesures d'absorbance en milieu

aqueux et en milieu complexe sont différentes, les courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température ont été étudiées afin de rechercher les conditions optimales d'analyse réduisant les interactions.

Des perturbations ont été observées pour les éléments suivants : cadmium, plomb, chrome, nickel, cobalt.

221.- Etude du cadmium

Les solutions de cadmium contenant une matrice aluminium, fer, ou calcium analysées dans les conditions normales de programmation du cadmium (décomposition : 150°C , atomisation: 1800°C) présentant d'importantes dépressions (dès $100\ \mu\text{g/ml}$ d'aluminium ; dès $1\ \mu\text{g/ml}$ de fer) les courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température ont été étudiées pour une concentration constante d'élément interférent.

La figure 23 représente les courbes de variation de l'absorbance du cadmium en fonction de la température, en présence des différentes matrices :

cadmium seul (CdCl_2) à $0,01\ \mu\text{g/ml}$

Matrices : CaCl_2 à $1000\ \mu\text{g/ml}$

AlCl_3 à $1000\ \mu\text{g/ml}$

FeCl_3 à $100\ \mu\text{g/ml}$.

L'examen de ces courbes montre qu'un choix judicieux des températures de décomposition et d'atomisation permet de rendre négligeables les effets de dépression et d'exaltation.

La figure 24 représente la variation de l'absorban-

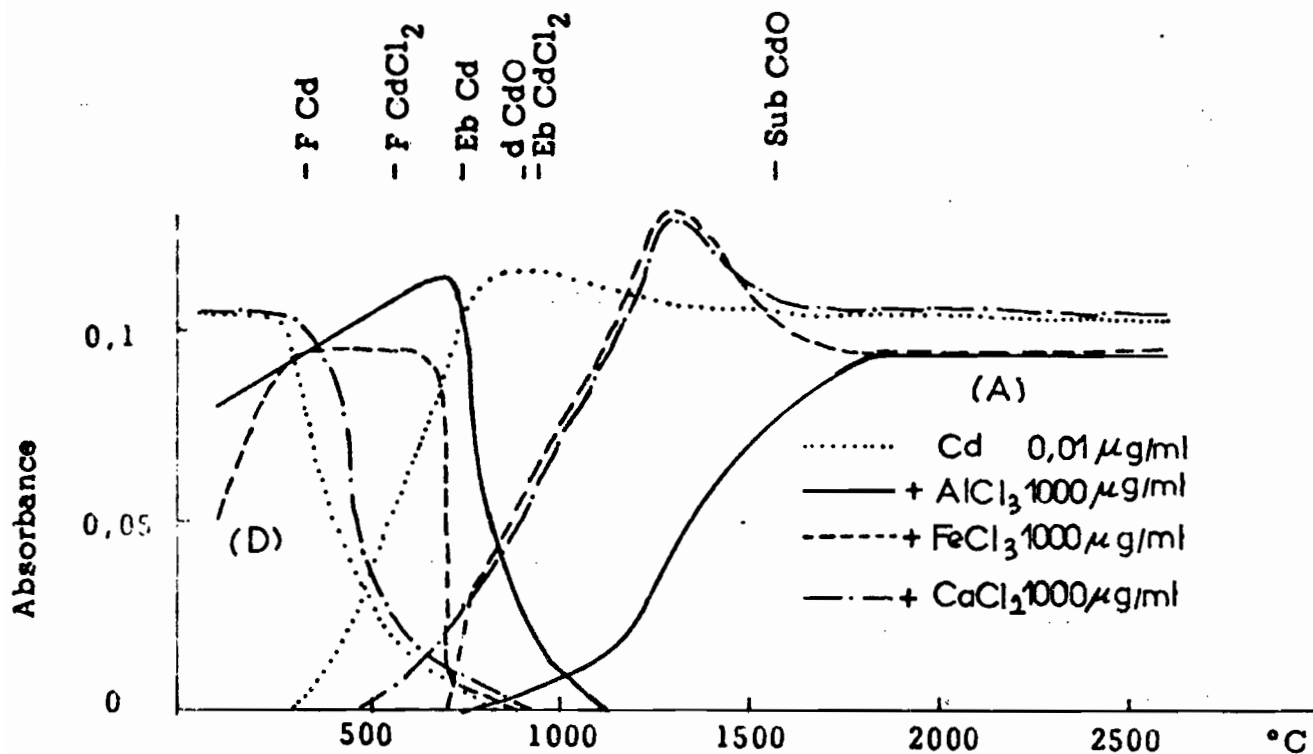


Fig. 23 - Programmation variable en milieu complexe.
CADMIUM (CdCl_2 10 μl)

	150°C pour Cd et Ca
décomp. : 60 s	500°C pour Fe
	600°C pour Al.
atom. : 10 s	1900°C

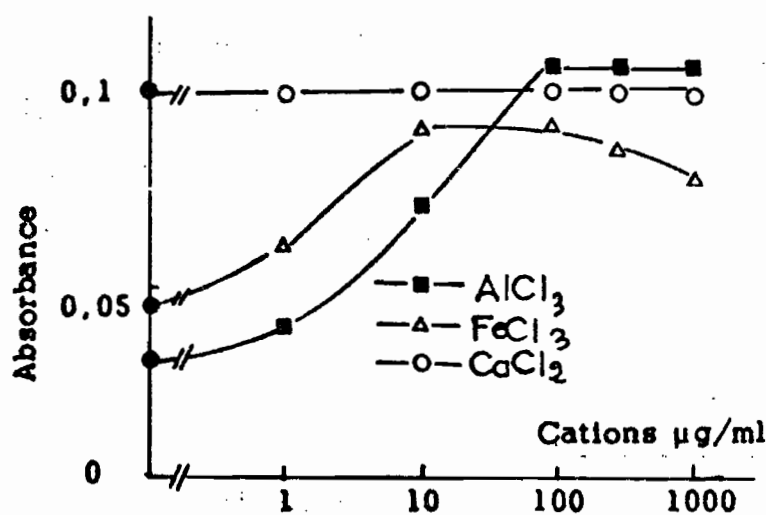


Fig. 24 - Effets de matrices sur le CADMIUM (10 μl CdCl_2 0,01 $\mu\text{g/ml}$)

	600°C pour Al
décomp. : 60 s	500°C pour Fe
	150°C pour Ca
atom. : 10 s	1900°C

ce du cadmium en fonction de la quantité croissante de cation étranger.

La température des trois cycles de décomposition est fonction de chacune des matrices et est donnée par les courbes de la figure 23.

Les températures caractéristiques de ces courbes sont difficiles à expliquer (certaines remarques peuvent être faites par comparaison avec le cas du plomb voir paragraphe 222).

Cas du calcium.

Les conditions optimales d'analyse du cadmium en présence de calcium sont déterminées par les courbes de la figure 23 :

décomposition: 150°C

atomisation : 1800°C

Quelle que soit la quantité de calcium présente en solution il n'y a aucune interférence.

La volatilisation du chlorure de cadmium (donnée par la pente de la courbe de décomposition) est inchangée mais par contre la décomposition en atomes libres est retardée de 400°C (figure 23).

Cas de l'aluminium.

Les conditions optimales d'analyse du cadmium en présence d'aluminium sont déterminées d'après les courbes de la figure 23 :

décomposition : 600°C

atomisation : 1900°C.

La présence de l'aluminium augmente la stabilité du chlorure de cadmium dès que la concentration d'aluminium atteint 1 µg/ml (figure 24) mais d'après les courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température, le mécanisme d'atomisation du cadmium est différent.

Il y a transformation du chlorure de cadmium en oxyde en phase condensée.

Les réactions d'oxydation étant endothermiques la courbe de décomposition présente une pente croissante avec la température jusqu'au début de la volatilisation de l'oxyde de cadmium.

Donc la présence d'aluminium modifie le mécanisme d'atomisation du chlorure de cadmium qui est transformé en oxyde ; l'oxyde est volatilisé puis décomposé en atomes libres.

Les échantillons contenant jusqu'à 100 µg/ml d'aluminium devront être analysés dans les conditions normales du cadmium :

décomposition : 150°C

atomisation : 1800°C.

Mais pour une concentration supérieure à 100 µg/ml d'aluminium soit pour un rapport $\frac{Al}{Cd} > 10\ 000$ les conditions d'analyse doivent être modifiées :

décomposition : 600°C

atomisation : 1900°C

Donc l'interférence de l'aluminium n'a lieu qu'en phase condensée puisque la réaction en jeu est une transformation du chlorure en oxyde pendant le cycle de décomposition.

Cas du fer.

Les conditions optimales d'analyse du cadmium en présence de fer sont déterminées d'après les courbes de la figure 23 :

décomposition : 500°C

atomisation : 1800°C

La présence du fer comme celle de l'aluminium modifie la nature du composé du cadmium, il y a transformation du chlorure en oxyde.

L'oxydation est plus rapide qu'en présence d'aluminium puisqu'elle est totale à 300°C.

La pente de la courbe MF (figure 23) voisine de la verticale montre une volatilisation très rapide de l'oxyde de cadmium.

La décomposition en atomes libres est facilitée par la présence du fer au moment de l'atomisation.

Donc la présence du fer modifie le mécanisme d'atomisation du chlorure de cadmium qui est transformé en oxyde, c'est l'oxyde CdO qui est volatilisé puis décomposé en atomes libres.

Les conditions d'analyse sont difficiles à établir car la courbe de la figure 24 montre qu'il subsiste une interférence variable avec la concentration en fer.

Ainsi l'interaction du fer sur le cadmium se présente de deux façons différentes : en phase condensée il y a oxydation du chlorure.

en phase vapeur la décomposition de l'oxyde est facilitée par la présence du fer.

Remarque. Après les analyses d'interférence d'une matrice de fer, le four s'est trouvé "pollué" par la formation de carbure de fer sans possibilités de nettoyage. Lorsqu'une solution de chlorure de cadmium seul est analysée au moyen de ce four pollué les mesures ne sont pas modifiées malgré la présence d'atomes de fer au moment de l'atomisation.

Ce résultat confirme l'interprétation donnée plus haut à savoir que la transformation du chlorure de cadmium en oxyde a lieu en phase condensée et que la décomposition de l'oxyde gazeux est facilitée par la présence de fer gazeux.

Conclusion.

Lorsque les conditions de programmation sont bien choisies il n'y a pas d'interférence ni du calcium ni de l'aluminium sur le cadmium.

Par contre suivant la quantité de fer présente dans la solution il y a une dépression qui peut aller

jusqu'à 20% du signal.

222.- Etude du plomb.

Les solutions de plomb contenant une matrice aluminium, fer ou calcium analysées dans les conditions normales de programmation du plomb (décomposition : 500°C, atomisation : 2000°C) présentant des dépressions (dès 1 µg/ml, de fer ou de calcium et dès 100 µg/ml d'aluminium), les courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température ont été étudiées pour une concentration déterminée de l'élément interférent.

La figure 25 représente les courbes obtenues lors de l'analyse du plomb en présence des différentes matrices :

plomb seul ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) à 0,2 µg/ml

Matrices : CaCl_2 à 1000 µg/ml

FeCl_3 à 1000 µg/ml

AlCl_3 à 1000 µg/ml.

L'examen de ces courbes montre que par un choix judicieux des températures des deux cycles de chauffage les dépressions sont voisines de 20% alors que dans les conditions normales de programmation du plomb (décomposition : 500°C, atomisation : 2000°C), les dépressions sont plus importantes :

20% dans le cas d'une matrice fer,

30% dans le cas d'une matrice calcium ou aluminium.

La figure 27 représente la variation de l'absorbance du plomb en fonction de la quantité croissante de cation étranger.

La température de chacun des trois cycles de décomposition est fonction de la matrice et est donnée par les courbes de la figure 25.

L'allure de ces courbes peut facilement s'expliquer par analogie avec le cadmium.

Cas du calcium.

Les conditions optimales d'analyse du plomb en présence de calcium sont déterminées par les courbes de la figure 25.

décomposition : 450°C

atomisation : 1800°C.

La présence du calcium augmente la volatilité du plomb puisqu'elle débute à une température inférieure de 200°C à la température habituelle mais d'après les courbes obtenues figure 25, le mécanisme d'atomisation est différent.

Il y a transformation du nitrate de plomb en chlorure en phase condensée puis volatilisation et décomposition du chlorure en atomes libres.

La comparaison avec le cadmium conduit à la même remarque qu'au paragraphe 122 a) pour expliquer le fait que la courbe de décomposition du plomb à l'inverse de celle du cadmium présente une température minimale nécessaire à l'extraction, des molécules volumineuses de chlorure de plomb du film déposé au fond du four.

Donc la présence du calcium modifie le mécanisme d'atomisation du nitrate de plomb qui est transformé en chlorure.

Jusqu'à une concentration de $10 \mu\text{g/ml}$ en calcium les interférences sont négligeables mais au-delà de $100 \mu\text{g/ml}$ les mesures présentent une dépression de 20 % (figure 27).

La courbe 26 représente la variation de l'absorbance en fonction du temps de décomposition lors de l'analyse d'une solution contenant $1000 \mu\text{g/ml}$ de calcium.

L'absorbance augmente avec le temps ce qui confirme l'explication donnée précédemment de la difficulté pour les molécules de plomb de s'extraire du dépôt au fond du four.

A la limite, pour un temps infini les absorbances doivent être égales, en milieu simple et en présence de calcium.

Cas de l'aluminium.

Les conditions optimales d'analyse du plomb en présence d'aluminium sont déterminées d'après les courbes de la figure 25.

décomposition : 800°C

atomisation : 2000°C

La présence de l'aluminium dès la concentration de $1 \mu\text{g/ml}$ augmente la stabilité du nitrate de plomb mais comme pour le cadmium il y a transformation du nitrate en oxyde de plomb.

Cette oxydation n'est totale qu'à 600°C comme pour le cadmium.

Donc la présence d'aluminium modifie le mécanisme d'atomisation du nitrate de plomb qui est transformé en oxyde.

Quelle que soit la concentration en aluminium, de 1 $\mu\text{g/ml}$ à 1000 $\mu\text{g/ml}$, la dépression est constante et de l'ordre de 20%.

Cas du fer.

Les conditions optimales d'analyse du plomb en présence du fer sont déterminées d'après les courbes de la figure 25.

décomposition : 600°C

atomisation : 1900°C.

La présence du fer comme celle de l'aluminium augmente la stabilité du nitrate de plomb mais comme pour le cadmium il y a transformation du nitrate en oxyde de plomb.

Cette oxydation est plus rapide qu'en présence d'aluminium.

Comme pour le cadmium la pente de la courbe de décomposition MF (figure 25) est voisine de la verticale ce qui montre une volatilisation rapide de l'oxyde de plomb.

La décomposition en atomes libres est facilitée par la présence de fer au moment de l'atomisation.

Donc la présence du fer modifie le mécanisme d'atomisation du nitrate de plomb qui est transformé en oxyde.

Comme pour le cadmium les conditions d'analyse sont difficiles à établir car la courbe de la figure 27 montre que l'interaction du fer varie avec sa concentration.

Conclusions.

L'effet dépressif qui peut atteindre et dépasser 30% peut être réduit grâce à un choix judicieux des températures de chauffage : les interactions du calcium et de l'aluminium sur le plomb ont un effet dépressif de 20% au lieu de 30% et plus.

Pour une matrice fer, la dépression varie de 0 à 20% suivant la quantité de fer présente.

Remarque :

Les maxima observés, à 1600°C dans le cas d'une matrice fer sur le plomb, à 1300°C dans le cas d'une matrice fer ou calcium sur le cadmium, n'ont pu trouver d'explication satisfaisante.

223.- Etude du cobalt.

Les solutions de cobalt contenant une matrice fer présentant soit une exaltation soit une dépression, les courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température ont été étudiées pour deux concentrations différentes de fer.

La figure 28 représente les courbes de variation de l'absorbance du cobalt en fonction de la température, en présence de fer :

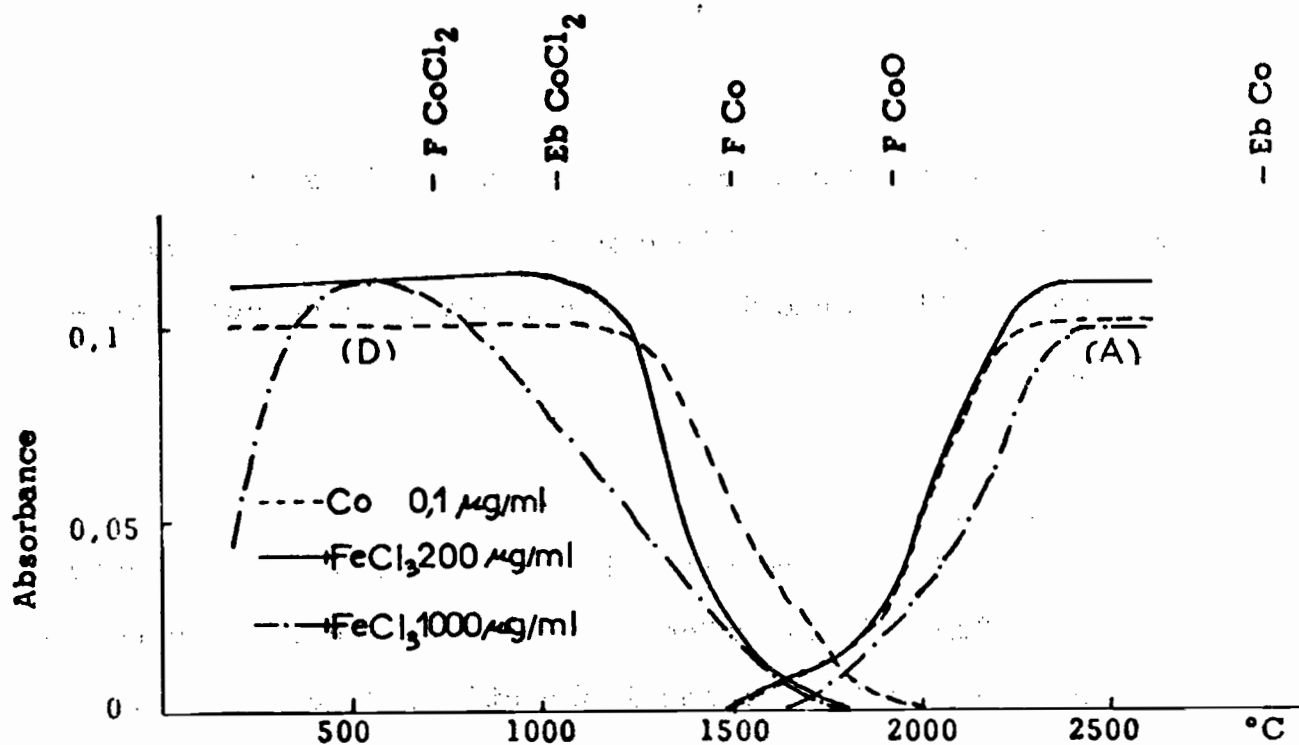


Fig. 28 - Programmation variable en milieu complexe.

COBALT (CoCl_2 10 μl)

décomp. : 60 s 1000°C

800°C pour Fe 1000 $\mu\text{g/ml}$

atom. : 10 s 2400°C.

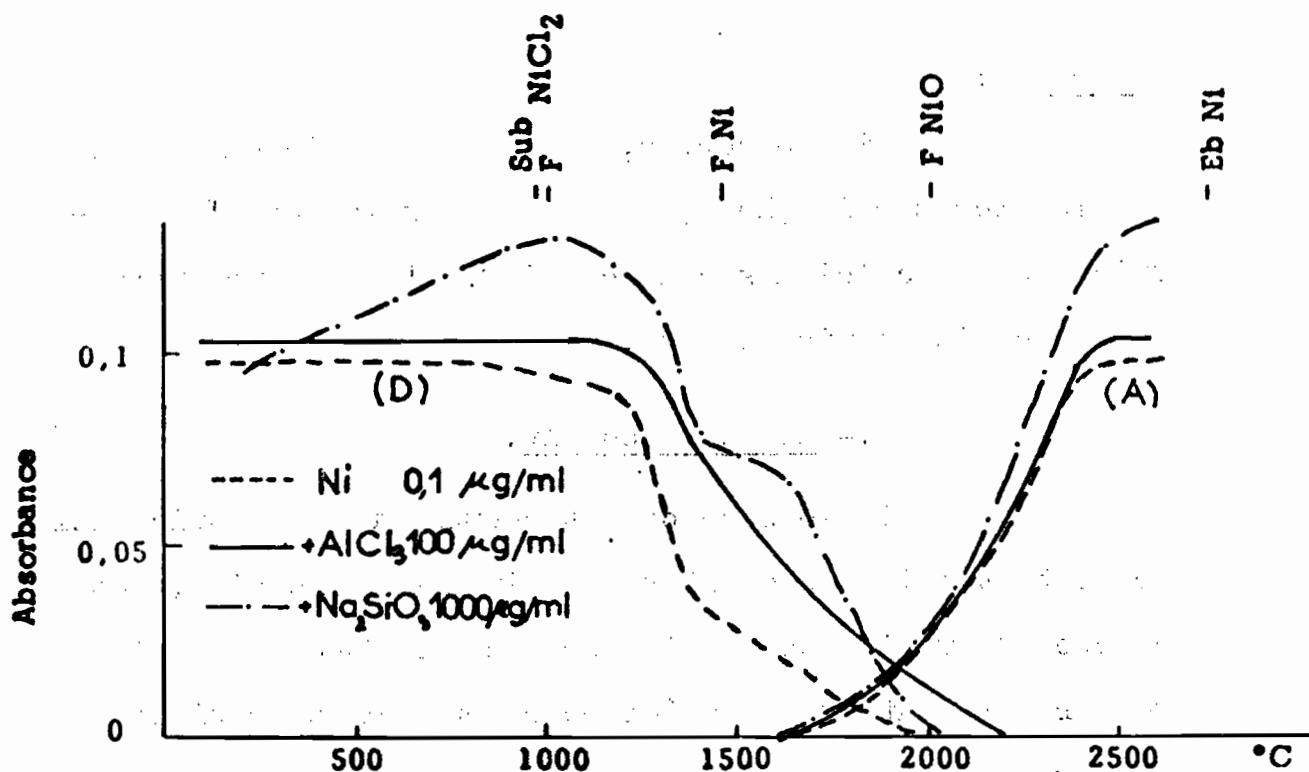


Fig. 29 - Programmation variable en milieu complexe.

NICKEL (NiCl_2 10 μl)

décomp. : 1000°C 60 s

atom. : 2500°C 10 s.

cobalt seul (CoCl_2 0,1 $\mu\text{g/ml}$).

Matrices : FeCl_3 à 200 $\mu\text{g/ml}$

FeCl_3 à 1000 $\mu\text{g/ml}$.

L'examen de ces courbes montre qu'à l'inverse du plomb et du cadmium la matrice fer diminue la stabilité du composé de cobalt cet effet étant fonction de la quantité de fer présente.

La volatilité du chlorure de cobalt est augmentée, mais sa transformation en oxyde est plus complète ce qui explique l'exaltation observée.

Les conditions d'analyse sont fonction de la quantité de fer présente. Les étalons devront contenir de l'ordre de 200 $\mu\text{g/ml}$ de fer de façon à effectuer les analyses aux températures suivantes :

décomposition : 600°C

atomisation : 2500°C.

224.- Etude du nickel

La figure 29 représente les courbes de variation de l'absorbance du nickel en fonction de la température, en présence des matrices :

nickel seul (NiCl_2 0,1 $\mu\text{g/ml}$)

Matrices : AlCl_3 à 1000 $\mu\text{g/ml}$.

Na_2SiO_3 à 1000 $\mu\text{g/ml}$.

Ces courbes montrent que l'influence de l'aluminium est négligeable, le processus d'atomisation est le même qu'en milieu simple.

Par contre la courbe en présence de silicium est

assez particulière.

La volatilisation du composé de nickel se fait en deux étapes : à 1100°C et 1600°C.

La température de 1600°C correspond à la fusion des oxydes de silicium : SiO et SiO_2 .

La volatilisation du chlorure de nickel est augmentée en présence de silicium et sa transformation en oxyde est plus complète.

Les étalons devront contenir du silicium et être analysés aux températures suivantes :

décomposition : 1000°C

atomisation : 2600°C

225.- Etude du chrome.

La figure 22 représente les courbes de variation de l'absorbance du chrome en fonction de la température en milieu complexe :

chrome seul ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 $\mu\text{g/ml}$)

H_2SO_4 1% ou AlCl_3 1000 $\mu\text{g/ml}$.

Ainsi que nous l'avons vu au paragraphe 122 la présence d'acide sulfurique ou d'aluminium provoque une exaltation de l'absorbance sans modifier les courbes de variation de l'absorbance en fonction de la température.

Cette exaltation est probablement due à une volatilisation plus complète du carbure de chrome.

Les étalons devront donc contenir de l'aluminium et seront analysés comme en milieu aqueux.

décomposition : 1200°C

atomisation : 2400°C.

226.- Cas de l'aluminium.

L'aluminium est un élément différent de ceux étudiés précédemment, son potentiel d'ionisation faible : $E_i = 5,93$ eV permet d'envisager un effet d'ionisation.

La présence d'éléments alcalins facilement ionisables, et dont l'ionisation a été démontrée d'autre part par LANGMYHR (1973), permet de mettre en évidence l'ionisation de l'aluminium dans le tube de graphite.

Les alcalins ont des potentiels d'ionisation peu élevés :

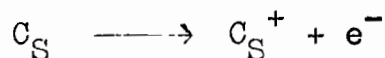
sodium $E_i = 5,14$ eV

potassium $E_i = 4,34$ eV

césium $E_i = 3,89$ eV

La figure 30 représente la variation de l'absorbance de l'aluminium en fonction de la quantité d'alcalin présente. Ces courbes présentent une légère exaltation entre 1 et $10 \mu\text{g/ml}$.

L'ionisation de l'alcalin libère des électrons,



Les électrons libérés font rétrograder l'ionisation de l'aluminium, il y a majoration du signal mesuré.

Mais cette exaltation peut être négligée dans les analyses.

Cette majoration a été attribuée à un phénomène d'ionisation mais cette interprétation n'est pas confirmée par les courbes obtenues car elles ne présentent pas de palier à partir d'une certaine concentration d'alcalin.

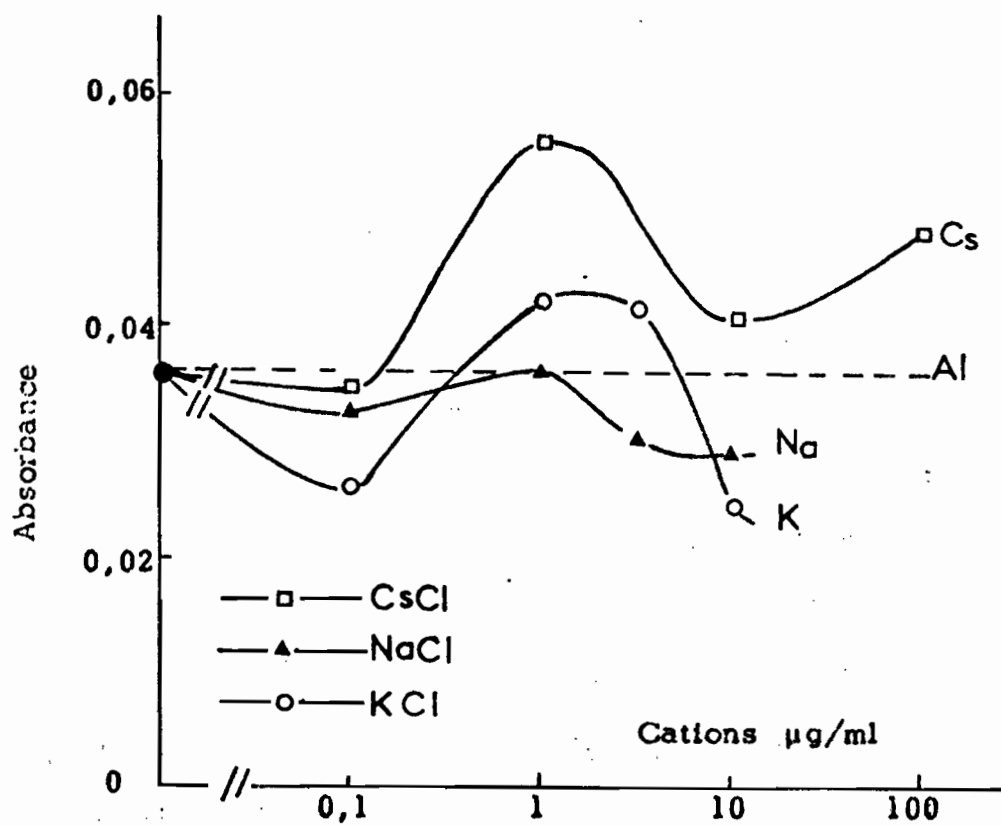


Fig. 30 - Effets de matrices sur l'ALUMINIUM.
(20 µl AlCl_3 0,1 µg/ml).

décomp. : 1700°C 60 s
atom. : 2600°C 15 s.

Certains auteurs signalent le même phénomène d'ionisation. BAUDIN (1972) remarque que le technétium dont le potentiel d'ionisation est supérieur à celui de l'aluminium : $E_i = 7,28$ eV est exalté par la présence de sodium, de même LANGMYHR (1973) signale l'ionisation du césium ($E_i = 3,89$ eV) et du rubidium ($E_i = 4,17$ eV).

Conclusion.

Ces essais montrent que ce sont les éléments volatils qui sont les plus perturbés, surtout du point de vue du mécanisme d'atomisation.

Les perturbations ont surtout lieu en phase condensée puisqu'avec une température de décomposition appropriée les effets des acides ou des matrices sont négligeables bien que les atomes du cation étranger et de l'élément étudié soient présents simultanément au moment de l'atomisation.

Par contre AGGET (1971) et CLARK (1973) concluent que les perturbations ont lieu en phase gazeuse. La solution contenant seulement l'élément étudié est placée sur un filament de graphite alors que la solution contenant l'élément perturbateur est placée sur un autre filament de graphite, les deux filaments sont portés simultanément aux mêmes températures. On observe les mêmes perturbations que dans le cas où les éléments sont contenus dans la même solution.

Ce résultat est différent de ceux que nous avons obtenus. Les conditions de travail différentes peuvent expliquer cette contradiction. La production de vapeur atomique au moyen du tube de graphite se fait en "atmosphère chaude", tandis que dans le cas d'un filament de carbone la vapeur atomique diffuse dans une "atmosphère froide".

Les courbes de décomposition sont souvent plus perturbées que celles d'atomisation et les différences observées sont dues suivant le milieu à des composés différents à l'origine de l'atomisation.

Le chapitre suivant reclasse les résultats obtenus par effet de matrices et prévoit les éléments-traces qui pourront être dosés par cette méthode d'absorption atomique sans flamme à l'aide des résultats obtenus précédemment et de ceux de la littérature.

CHAPITRE IV

RECAPITULATION DES RESULTATS

Ce chapitre résume toutes les conclusions générales des expériences réalisées.

Les conclusions les plus importantes sont les suivantes :

- les cas étudiés ne présentent pratiquement aucun effet de matrice si après une étude préalable, les températures de chauffage sont judicieusement choisies.

- le milieu de l'échantillon peut modifier le mécanisme d'atomisation, mais quelque soit le composé volatilisé puis dissocié il y a production du même nombre d'atomes, et par suite les mesures sont identiques.

1°) CLASSIFICATION DES ELEMENTS

Les éléments peuvent être classés en trois groupes :

- les volatils
- les peu volatils
- les réfractaires.

D'une façon générale les éléments volatils sont ceux pour lesquels la température maximale de décomposition permise est inférieure à 900°C , car les points de fusion de leurs sels ou de leurs oxydes sont peu élevés (inférieurs à 900°C).

La décomposition en atomes libres de la combinaison chimique dans laquelle l'élément se trouve engagé ne nécessite pas une température du cycle d'atomisation supérieure à 2000°C .

Les éléments peu volatils sont ceux pour lesquels la volatilité de leurs sels ou de leurs oxydes nécessite le choix d'une température maximale de décomposition comprise entre 900°C et 1500°C .

La décomposition de leurs composés (sel, oxydes ou carbure) nécessite une température du cycle d'atomisation supérieure à 2000°C .

Les éléments réfractaires sont ceux pour lesquels la température maximale de décomposition permise est supérieure à 1500°C . Le processus d'atomisation met en jeu la volatilisation et la décomposition de leurs oxydes très réfractaires.

Cette température de décomposition élevée permet de simplifier de nombreuses matrices au moyen de ce préchauffage à température élevée.

La température du cycle d'atomisation doit être supérieure à 2500°C pour permettre la décomposition des oxydes ou des carbures très réfractaires en atomes libres.

11.- Eléments volatils

Parmi les éléments étudiés : le cadmium, le plomb et le potassium font partie de ce groupe.

Pour ces éléments, les risques d'interférence sont plus grands.

Un certain nombre d'analyses restent impossibles en raison de la faible température de décomposition permise ne donnant pas le moyen de détruire suffisamment la matrice.

Par exemple le cadmium et le plomb ne sont pas dosables dans l'eau de mer (SEGAR 1972, chapitre I, paragraphe 34).

Les mécanismes d'atomisation sont différents selon la matrice présente en solution (tableau 6).

L'exemple le plus remarquable est celui du cadmium dont le mécanisme d'atomisation en milieu chlorhydrique est très différent de celui en milieu nitrique (voir chapitre III, paragraphe 122).

Des dépressions sont observées dans le cas du plomb, plus difficile à volatiliser en présence de matrices (Al, Fe, Ca tableau 6).

Conclusion.

Les températures de chauffage pour doser ces éléments sont très critiques.

Les conditions optimales d'analyse doivent être recherchées pour chaque milieu étudié.

Remarque.

Ces trois éléments ont une température de fusion et d'ébullition faibles.

<u>Composés</u>	<u>P.F. °C</u>	<u>P.E. °C</u>
K	63,6	774
Cd	320,9	765
Pb	327	1744

Cette remarque permet de classer dans ce groupe d'autres éléments non étudiés :

Cs (P.F. 28,5°C - P.E. 690°C)

Rb (P.F. 39°C - P.E. 688°C)

Li (P.F. 179°C - P.E. 1317°C)

Na (P.F. 97,8°C - P.E. 892°C)

Zn (P.F. 419,4°C - P.E. 907°C)

12.- Eléments peu volatils

Parmi les éléments étudiés, on peut classer l'aluminium, le strontium, le cuivre, le nickel, le cobalt, le fer et le chrome dans cette catégorie.

Pour ces éléments les risques d'interférence sont faibles.

La plupart des analyses peuvent être réalisées même en milieu complexe.

Exemples : chrome dans l'urine (SCHALLER 1973)
 cuivre et fer (SEGARD 1972), chrome, (chapitre
 V, § 3) dans l'eau de mer.

Généralement les mécanismes d'atomisation ne sont pas perturbés (tableau 6).

Ces éléments se situent entre les deux groupes extrêmes : volatils et réfractaires, car, sans que le processus d'atomisation soit différent, les mesures sont quelquefois perturbées, le plus souvent ce sont des exaltations.

Exemples : le chrome est exalté en présence d'acide sulfurique et d'aluminium, de même le cobalt est exalté en présence de fer.

La littérature signale aussi quelques cas d'exaltation (voir tableau 7); par exemple les absorbances du chrome et du germanium sont majorées en présence de diverses matrices (BARNARD 1973, JOHNSON 1973).

Conclusion.

Les températures maximales de décomposition élevées de ces éléments permettent de faire la plupart des analyses.

Les températures de chauffage sont moins critiques que pour les éléments volatils mais néanmoins il subsiste des dépressions ou des exaltations (tableaux 6 et 7).

Remarque.

Ces éléments ont une température de fusion ou d'ébullition élevée.

! Elément	! P.F. °C	! P.E. °C	!
! Al	! 660	! 2467	!
! Sr	! 769	! 1384	!
! Cu	! 1083	! 2595	!
! Ni	! 1453	! 2732	!
! Co	! 1495	! 2900	!
! Fe	! 1536	! 3000	!
! Cr	! 1890	! 2665	!

Cette remarque permet de classer dans ce groupe d'autres éléments non étudiés :

! Elément	! P.F. °C	! P.E. °C	!
! Ge	! 937,4	! 2830	!
! Ag	! 960,8	! 2212	!
! Au	! 1063	! 2966	!
! Mn	! 1244	! 2097	!

13.- Éléments réfractaires

Parmi les éléments étudiés le vanadium et le molybdène font partie de ce groupe.

Ces deux éléments ne présentent aucune interférence et aucune modification de processus d'atomisation.

Cependant SCHRAMMEL (1973) observe des perturbations lors du dosage du vanadium en présence d'une matrice complexe.

Toutes les analyses sont réalisables à condi-

tions que la méthode soit suffisamment sensible.

Exemple : Le vanadium ne peut être analysé que dans l'eau de mer polluée (SEGAR 1972). (La limite de détection du vanadium étant trop faible).

Conclusion.

Les températures maximales de décomposition élevées de ces éléments permettent de faire la plupart des analyses car la matrice est décomposée pendant le cycle de décomposition.

Remarque.

Ces éléments ont une température de fusion et d'ébullition élevées.

! Elément !	! P.F. °C !	! P.E. °C !
! V !	! 1890 !	! 3000 !
! Mo !	! 2632 !	! 4650 !

Cette remarque permet de classer dans ce groupe d'autres éléments non étudiés :

! Elément !	! P.F. °C !	! P.E. °C !
! Pt !	! 1769 !	! 3827 !
! Si !	! 1410 !	! 2355 !

2°) CLASSIFICATION DES INTERACTIONS

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau récapitulatif 6.

interférent	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄ ou HF ou CH ₃ COOH	CaCl ₂	AlCl ₃	FeCl ₃	KCl	Na ₂ SiO ₃
Elément									
Cd	O(M)	O(M)	O	O	O(M)	O(M)	O(M)		
Pb	O(M)	O(M)	O	O	-(M)	-(M)	-(M)		
Cu	O	O	O	O	O	O	O		
Cr	O	O	+	O	O	+	O		
Al	O	O	O	O				+	
V	O	O	O	O	O	O	O	O	
Fe	O	O							
Ni	O	O	O	O	O	O	O		+
Co	O	O	O	O			+-	O	
							(M)		

(O) - indique qu'il n'y a pas d'interférence

(-) - indique qu'il y a une dépression

(+) - indique qu'il y a une exaltation

(M) indique que le mécanisme d'atomisation est perturbé et qu'il faut étudier très soigneusement les températures des deux cycles de décomposition et d'atomisation.

Les températures des cycles de chauffage choisies sont celles qui ont été retenues précédemment au chapitre III.

Remarque.

La répétabilité étant de l'ordre de 5% les effets de matrice sont considérés comme négligeables lorsqu'ils sont inférieurs à 5%.

Les dépressions et les exaltations obtenues sont faibles : de l'ordre de 10 à 20%. Aucune extinction totale n'a été observée.

L'effet du potassium sur l'aluminium est noté ici pour mémoire car il peut être négligé (chapitre III - § 226).

3°) RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

Les résultats de la littérature sont groupés dans le tableau suivant :

TABLEAU 7 - Résultats bibliographiques

Elément	Type de four	Conditions de températures	Eléments interférents	Effet	Auteurs
Ag	HGA 70		eau de mer	infaisable	SEGAR 1972
	Massman		Zn - Pb	-	MASMANN 1968
Al	HGA 70		HCl - HNO ₃	+	BAUDIN 1972
	HGA 72	100°C 20s 900°C 15s 2500°C 5s	Matrice I.B.S. (constituée par : (Ca+K+Na+P+S)	0	SCHRAMMEL 1973
	HGA 70	170°C 40s 400°C 90s 1500°C 25s	Na ₂ SO ₄ NaCl ² , KCl, CaCl ₂ MgCl ₂	+ - --	BARNARD 1973
Cd	HGA 70		eau de mer	infaisable	SEGAR 1972
	HGA 72	100°C 30s 450°C 30s 2500°C 5s	Matrice I.B.S.	0	SCHRAMMEL 1973
	HGA 70	230°C 1250°C 1900°C	eau de mer	-	SEGAR 1972
Cu	HGA 70		NaCl	+	MANNING 1970
	HGA 70	230°C 1250°C 1900°C	Eau de mer	-	SEGAR 1972
	HGA 72	100°C 30s 700°C 10s 2500°C 5s	Matrice I.B.S.	0	SCHRAMMEL 1973
	HGA 70	100°C 20s 490°C 30s 2400°C 5s	HF SiF ₄	0 +	FULLER 1972
	HGA 70	170°C 40s 1000°C 90s 2500°C 20s	KCl, NaCl CaCl ₂ MgCl ₂	0 - +	BARNARD 1873
			Na ₂ SO ₄	--	

Elément	Type de four	Conditions de températures	Eléments interférents	Effet	Auteurs
Cr	HGA 70		NaCl, KCl	0	MANNING 1971
		100°C 40s	CaCl ₂	0	
	HGA 70	1350°C 90s	MgCl ₂ , NaCl	+	BARNARD 1973
		2700°C 20s	KCl, Na ₂ SO ₄	+	
	HGA 72	100°C 30s 1350°C 90s 2500°C 5s	Matrice I.B.S.	0	SCHARMEL 1973
	Carbon-rod		NaCl, NaClO ₄ NaNO ₃ , Na ₂ HPO ₄ Na ₂ SO ₄	0 - +	TESSARI 1972
Fe	HGA 70		Eau de mer	0	SEGAR 1972
		100°C 20s		0	FULLER 1972
	HGA 70	490°C 30s 2400°C 5s	HF Si F ₄	-	
		100°C 30s		0	SCHARMEL 1973
	HGA 72	1000°C 10s 2500°C 5s	Matrice I.B.S.	0	
Ce	tube de graphite	70°C - 80°C 3200°C	NaCl, CaCl ₂ , MgSO ₄ , MnCl ₂ Zn(NO ₃) ₂ CdSO ₄ , Pb(NO ₃) ₂ , H ₂ SO ₄ CoCl ₂ , HgCl ₂ , SnCl ₂ , HCl	fume + 0 -	JOHNSON 1973
Mn	HGA 70		eau de rivière	0	MANNING 1971
		230°C		-	SEGAR 1972
	HGA 70	1250°C 2250°C	eau de mer	-	
		100°C 40s	NaCl, KCl	0	BARNARD 1973
	HGA 70	1100°C 90s 2400°C 20s	Na ₂ SO ₄ , CaCl ₂ , MgCl ₂	-	
	HGA 72	100°C 30s 700°C 15s 2500°C 5s	Matrice I.B.S.	0	SCHARMEL 1973
Ni	HGA 70	230°C		-	SEGARD 1972
		1250°C 2150°C	eau de mer	-	
Pt	HGA 70	100°C 2600°C	Ag, Al, Au, Ba, Ca, Cu, Fe, Ir, K, Li, Mg, Na, Cs, Pb, Pd, Rh, Ru, Sr, Zn. HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HClC ₄ HF	0 0	JANOUSKOVA 1973
Pb	HGA 70		eau de mer	infaisable	SEGAR 1972
			NaHCO ₃	-	MANNING 1970
	HGA 70		eau de rivière, NaCl	-	MANNING 1971

Elément	Type de four	Conditions de températures	Eléments interférents	Effet	Auteurs	
Pb	HGA 70	110°C 40s	Na ₂ SO ₄	--	BARNARD 1973	
		550°C 90s	NaCl, MgCl ₂	-		
		2000°C 20s	CaCl ₂	?		
	HGA 70	100°C				JANSSENS 1973
		490°C 2400°C	HNO ₃	-		
		tube de graphite		NaCl	-	PICKFORD 1973
	HGA 72	100°C 30s 600°C 20s 2500°C 5s	Matrice I.B.S.	-	SCHRAMEL 1973	
Rb	Carbon-rod		Al, Fe, Ca, Mg, Na, K SO ₄ ⁻ alcalins	0 +	LANGMHR 1973	
		HGA 70	150°C 20s 2400°C 8s	K, Na	-	EDIGER 1973
Tc	HGA 70		Na (ionisation)	+	BAUDIN 1972	
Tl	HGA 70	100°C 30s			SIGHI- NOLFI 1973	
		490°C 30s 1800°C 10s	roches	+		
V	HGA 70		FeCl ₃	0	MANNING 1970	
	HGA 70		eau de mer	0	SEGAR 1972	
	HGA 72	100°C 30s 1700°C 10s 2500°C 5s	Matrice I.B.S.	-	SCHRAMEL 1973	
Zn	HGA 70		eau de mer	infai- sable	SEGAR 1972	
	HGA 70	180°C 2040°C	H ₂ SO ₄ HCl, HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , CH ₃ COOH NaCl, KCl, CuSO ₄ , NiCl ₂ , BaCl ₂ , AlCl ₃ , SnCl ₂ , CoCl ₂ , Sb ₂ O ₃ , Na ₂ SiO ₃	+ - - -	CLARK 1973	

(0) interaction négligeable

(-) interaction par défaut, (--) très importante

(+) interaction par excès

(?) interaction variable.

La plupart de ces résultats sont en accord avec ceux que nous avons obtenus.

Les éléments volatils sont les plus difficiles à doser et présentent le plus de perturbations.

Les résultats obtenus sur d'autres modèles de four :

- ruban de tantale (HWANG 1972, MARUTA 1972, TAKEUCHI 1972, PICKFORD 1973, RIANDEY et PINTA 1973).

- filament de carbone (ALGER 1971, AMOS 1971, ANDERSEN 1971, MATOUSEK 1971, EBDON 1972, JACKSON 1972, TALMI 1972, REEVES 1973), ne sont pas classés dans ce tableau car leur géométrie différente ne permet pas de faire des comparaisons.

Il semble que les effets de matrice varient selon la hauteur d'observation, et peuvent être négligeables si la position de l'élément chauffant dans le faisceau lumineux est bien choisie.

4°) CONCLUSIONS DE CETTE ETUDE APPLIQUEES AUX ANALYSES

41.- Etude du meilleur programme de chauffage

Les températures de chauffage sont fonction de l'élément à doser.

Il est nécessaire de rechercher les conditions optimales de chauffage pour chaque élément et ceci en fonction du milieu de l'échantillon.

Pour une série d'échantillons voisins, les conditions optimales peuvent être déterminées sur l'un des

échantillons. Si les conditions de température trouvées sont très différentes de celles de la solution étalon cela permet de conclure qu'il y a un effet de matrice important (voir l'exemple du cadmium en présence de fer ou d'aluminium chapitre III).

42.- Etalonnage

a) Eléments réfractaires

A la suite des études précédentes, il semble que pour les éléments réfractaires il n'y ait aucun effet de matrice. On peut donc utiliser des solutions étalons simples (vanadium, molybdène).

Bien entendu dans tous les cas, les solutions inconnues et étalons contiennent le même acide à la même concentration.

b) Eléments volatils

Par contre pour les éléments volatils le problème est plus délicat.

Cependant les études précédentes montrent que dans le cas du cadmium les perturbations sont faibles lorsque le milieu permet d'augmenter la température maximale de décomposition.

Pour cela les étalons de cadmium devront contenir : de l'aluminium ou du fer à 100 $\mu\text{g/ml}$ ou être en milieu acide nitrique 1%.

Pour le dosage du cadmium il semble donc qu'une mise en solution nitrique des étalons et des échantillons minimise les effets de matrice.

L'oxydation du cadmium permet de choisir la température du cycle de décomposition suffisamment élevée afin de détruire la matrice plus facilement.

Par contre le dosage du plomb en présence de calcium est plus délicat car la température maximale de décomposition est très critique.

Les étalons doivent contenir du calcium à une concentration voisine de celle des échantillons.

Le fer et l'aluminium, comme le calcium, ont un effet dépressif sur le dosage du plomb.

Mais lorsque plusieurs éléments perturbateurs sont présents simultanément dans l'échantillon l'effet global n'est pas égal à la somme des interactions particulières.

Généralement l'élément le plus gênant impose son effet s'il est à une concentration suffisante.

Par conséquent les étalons de plomb devront contenir du calcium de 100 à 1000 $\mu\text{g/ml}$.

c) Éléments peu volatils

Le cas des éléments peu volatils est intermédiaire. Suivant les auteurs les effets de matrices sont variables. (Tableau 7).

Ces éléments peuvent être déterminés le plus souvent par rapport à des étalons simples.

Toutefois le chrome étant exalté par la présence d'acide sulfurique ou d'aluminium il sera bon d'ajouter

de l'acide sulfurique aux étalons et aux échantillons pour augmenter la sensibilité du chrome.

Le dosage du cobalt en présence de fer nécessite un programme de chauffage différent. Il sera donc nécessaire d'ajouter du fer aux étalons lorsque les échantillons contiendront plus de 100 ppm de fer.

43.- Vérification par la méthode des "ajouts dosés".

Lorsque la composition totale des échantillons n'est pas connue ou lorsque les résultats obtenus semblent différents de ceux attendus, l'étalonnage peut être fait par la méthode des "ajouts dosés".

La solution de l'échantillon est diluée puis analysée. Soit A le signal mesuré.

A cette solution sont ajoutées des quantités connues et voisines de celle de l'élément dosé ; deux ajouts au minimum sont nécessaires. Soient A_1 et A_2 les signaux mesurés.

Les points A , A_1 , A_2 , sont alignés sur une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la concentration cherchée (figure 32 chapitre V).

La dilution et les ajouts doivent être choisis de telle sorte que les absorbances se situent dans la partie rectiligne de la courbe d'étalonnage.

Cette méthode est la seule qui donne la valeur exacte recherchée car le milieu étant le même dans les échantillons et les étalons, les effets de matrice se trouvent compensés.

Les avantages de cette méthode sont importants mais elle nécessite la préparation de trois solutions par échantillon..

Bien entendu il est indispensable de vérifier qu'il n'y a pas d'absorptions parasites dues à des fumées non totalement éliminées (voir chapitre I § 3).

44.- Séparation chimique

Malgré ses nombreuses possibilités, l'absorption atomique "sans flamme" ne permet pas de faire toutes les analyses. Il est nécessaire, dans certains cas, de recourir à une séparation chimique.

Exemples : l'eau de mer, contenant de nombreux sels, rend impossible l'analyse des éléments volatils : cadmium, plomb, zinc, argent (SEGAR 1972).

Par contre les éléments peu volatils ou réfractaires peuvent être analysés même en milieu complexe.

Exemples : chrome dans l'urine (SCHALLER 1973)

cuiivre et manganèse dans les huiles (chapitre V).

Conclusion :

L'ensemble de ces expériences montre qu'il est difficile de prévoir le mécanisme d'atomisation et qu'il peut varier avec la complexité du milieu.

Mais un choix judicieux des conditions de chauffage (et une hauteur d'observation bien choisie dans le cas d'un four à filament) permet de minimiser les interférences.

CHAPITRE V

APPLICATIONS ANALYTIQUES

Ce chapitre expose quelques résultats analytiques obtenus par cette méthode d'absorption atomique sans flamme au moyen du tube de graphite (RIANDEY et PINTA (1973) ont obtenu des résultats satisfaisants lors d'analyse de roches au moyen de nacelles de tantale).

Les échantillons sont analysés après mise en solution par attaque acide (annexe II).

Quelques essais d'analyses de poudres solides sont exposés au dernier paragraphe.

1°) ANALYSES DE ROCHES

Afin de contrôler les résultats obtenus par cette nouvelle méthode d'analyse, les roches étudiées sont des étalons naturels de roches du C.R.P.G. de Nancy et de l'U.S. Geological Survey.

La plupart des éléments sont déterminés par étalonnage direct (étalons synthétiques simples du métal en milieu acide chlorhydrique à 5%), car nos expériences ont permis d'établir une programmation des températures pour laquelle les effets des matrices silicatées ont été trouvés négligeables.

Le tableau 8 récapitule les résultats obtenus.

TABEAU 8 - Analyses de roches étalons.

! Valeurs trouvées et de référence (V.R.) en ppm. !						
! échantillons !	! Ni !	! Co !	! V !	! Cd !	! Cu !	!
! Granite GA ! ! (C.R.P.G.) !	! 5,7 ! ! (7) !	! 6,6 ! ! (5) !	! 36 ! ! (36) !	! (< 6) !	! 13,6 ! ! (14) !	!
! Granite GH ! ! (C.R.P.G.) !	! 2,6 ! ! (3) !	! 1,0 ! ! (1,5) !	! non détec- ! table ! ! (5) !	! 0,18(a) ! ! (< 6) !	! 10,3 ! ! (12) !	!
! Biotite-Mica-Fer ! ! (C.R.P.G.) !	! 31,4 ! ! (35) !	! 24 (b) ! ! (20) !	! 102 ! ! (135) !	! (< 6) !	! (4) !	!
! Diorite DR.N. ! ! (C.R.P.G.) !	! 14,6(a) ! ! (16) !	! 40,6 ! ! (35) !	! 213 ! ! (225) !	! - !	! (52) !	!
! AGV.1 !	! 22,8 !	!	!	!	!	!
! Andésite ! ! (U.S.G.S.) !	! 17,7(a) ! ! (17,8) !	! 16,7 ! ! (15,5) !	! 114,5 ! ! (121) !	! (0,017) !	! (63,7) !	!
! Granodiorite GSP ! ! (U.S.G.S.) !	! 10,65 ! ! (10,7) !	! 8,5 ! ! (7,5) !	! 52 ! ! (52,0) !	! (0,016) !	! (35,2) !	!

(a) indique que les résultats ont été obtenus par la méthode des ajouts dosés (chapitre IV - § 43).

(b) indique que ce résultat a été obtenu par comparaison avec des étalons de cobalt contenant 200 µg/ml de fer (cet échantillon est celui qui contient le plus de fer).

Les conditions de température des trois cycles de chauffage sont données dans le tableau 9.

TABEAU 9 - Programmes de chauffage.

	! Ni !	! Co !	! V !	! Cd !	! Cu !
! Séchage 30s !	! 100°C !	! 100°C !	! 100°C !	! 100°C !	! 100°C !
! décomposition 60s !	! 800°C !	! 1200°C !	! 1600°C !	! 600°C !	! 1000°C !
! atomisation 10s !	! 2500°C !	! 2400°C !	! 2500°C !	! 2000°C !	! 2400°C !

La courbe d'étalonnage du nickel est donnée figure 31.

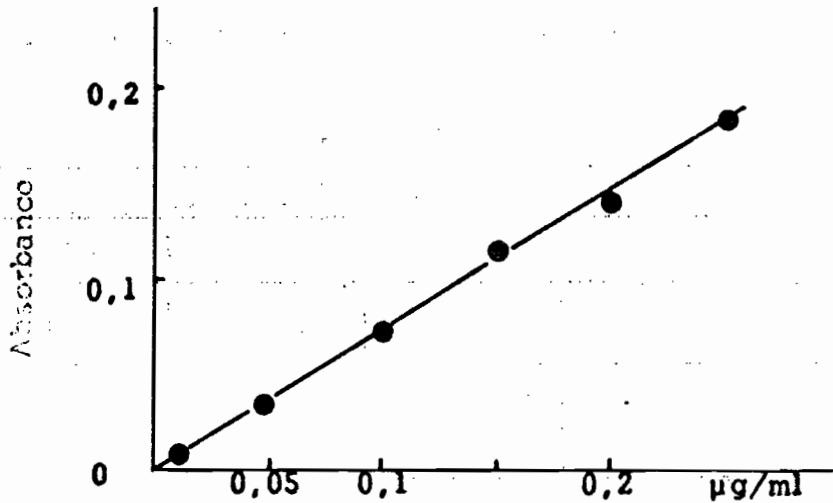


Fig. 31 - Courbe d'étalonnage du NICKEL en milieu HCl 5 %.

20 µl séchage : 100°C 30 s
 décomp. : 800°C 60 s
 atom. : 2500°C 10 s

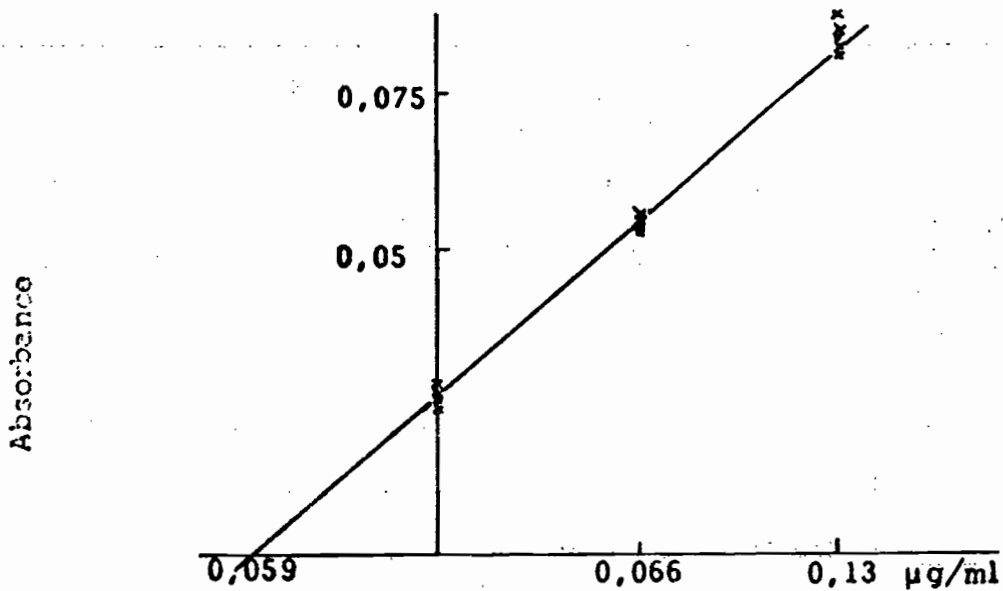


Fig. 32 - NICKEL dans l'andésite AGV. 1 (U.S.G.S.).
 Détermination par les ajouts dosés. Dilution 3 fois.

10 µl séchage : 100°C 20 s
 décomp. : 800°C 60 s
 atom. : 2500°C 10 s

Résultat : Ni = 17,7 ppm valeur recommandée : 17,8 ppm.

Une analyse par la méthode des ajouts dosés est donnée dans le cas du nickel figure 32.

Le dosage du molybdène n'est pas possible par manque de sensibilité de la méthode. Les quantités contenues dans les échantillons sont de l'ordre de 1 à 4 ppm.

Remarques : Aucun des éléments dosés n'a été détecté dans les blancs d'attaque.

Ces analyses ont été faites en utilisant le correcteur de fond afin que les signaux mesurés soient exempts de toute absorption non spécifique.

2°) ANALYSES DE PLANTES

Le cobalt contenu dans deux plantes a été dosé par étalonnage direct en milieu acide chlorhydrique à 2%.

Les conditions d'analyse choisies sont :

séchage : 100°C 30s

décomposition : 1200°C 60s

atomisation : 2400°C 10s

Les résultats sont les suivants :

codia 23ppm (20ppm)

periptegiria 0,78 ppm (0,8ppm)

Les valeurs indiquées entre parenthèses sont celles proposées par les laboratoires membres du Comité Inter-Instituts pour l'étude des techniques d'analyse foliaire (C.I.I.).

3°) ANALYSE D'EAU DE MER

L'eau de mer analysée est une eau de mer synthétique contenant l'élément étudié et 30 g/l de chlorure de sodium.

Le dosage du plomb est impossible même avec l'emploi du correcteur de fond (chapitre I). Les fumées au moment de l'atomisation sont trop importantes pour être corrigées par la lampe deutérium.

Par contre le chrome est analysable par étalonnage direct.

Les conditions d'analyse choisies sont :

séchage : 100°C 20s

décomposition : 1300°C 60s

atomisation : 2400°C 10s

La valeur trouvée est : 0,10 µg/ml.

la valeur mise était : 0,1 µg/ml.

4°) ANALYSES D'HUILES VEGETALES

Ces analyses sont différentes des précédentes car le milieu de l'échantillon est un milieu organique. Les étalons sont préparés dans des huiles et dilués dans la méthylisobutyl-cétone.

a) cuivre

Les conditions de chauffage choisies sont :

séchage: 10 à 20°C 120 s

décomposition : 190°C 180s

atomisation: 2100°C 5s

Une droite d'étalonnage peut être tracée au moyen de ces huiles étalons. La limite de détection est de 0,02ppm.

b) manganèse

Les conditions de chauffage choisies sont :

séchage : 10 à 20°C 120s

décomposition : 400°C 120s

atomisation : 2100°C 5s

De même que dans le cas du cuivre une droite d'étalonnage peut être tracée. La limite de détection est de 0,02ppm.

Remarque : Le tube de graphite utilisé pour ces analyses d'huiles est un tube possédant un creux au centre afin d'éviter l'écoulement de la solution le long de l'élément chauffant.

Pendant le cycle de décomposition il se produit d'importantes fumées ; il est nécessaire d'attendre leur disparition (au bout de 2 à 3 minutes) avant de procéder à l'atomisation.

5°) ANALYSES DE POUDRES SOLIDES

Les échantillons de roches finement broyés peuvent être déposés directement au centre du tube au moyen d'un dispositif d'introduction d'échantillon solide comportant une cuillère en tantale.

Les prises d'essai de 1 à 2 µg sont pesées au moyen d'une balance de torsion.

La plus grosse difficulté provient de la pesée et de l'introduction de la poudre exactement au centre du

tube. Il faut interrompre l'arrivée du gaz vecteur pendant l'introduction de l'échantillon et mouiller la poudre afin d'éviter sa dispersion au moment du rétablissement du gaz vecteur.

Les quelques essais effectués montrent que ces roches solides sont analysables. Nous avons obtenu des pics spécifiques pour les éléments suivants : plomb, cadmium, chrome, vanadium. Les quantités mesurées étant très faibles : de l'ordre d'une ppm soit 10^{-9} g pour une prise d'essai de 1 mg les risques de contamination sont très importants.

L'étalonnage peut se faire soit au moyen de roches étalons solides soit au moyen de solutions synthétiques (LANGMYHR (1972)(1974)).

Les études d'attaque acide "in situ" sont rendues difficiles à cause des impuretés contenues dans les solutions d'acides concentrés. Le but recherché est la mise en solution de l'élément étudié directement dans le four par attaque fluorhydrique puis, après un chauffage à 100°C , d'effectuer une reprise chlorhydrique.

Remarque : Les matrices silicatées ne gênent pas l'atomisation des éléments étudiés. Au moment de l'atomisation les fumées dues à la matrice sont corrigées au moyen du correcteur de fond (lampe d'itérium).

Ces quelques résultats d'analyse directe de poudres solides sont encourageants mais une étude approfondie de cette technique demande encore de longues recherches.

Conclusion.

Ces expériences montrent que cette méthode d'absorption atomique sans flamme donne des résultats en accord avec les valeurs exactes contenues dans les échantillons, et qu'elle permet le dosage d'éléments à des teneurs très faibles.

Ces résultats sont connus avec un écart-type relatif de l'ordre de 10% dans le cas d'analyses ^{(Chapitre I),} sur liquides/ et de l'ordre de 20 à 30% dans le cas d'analyses de poudres solides car la pesée et la difficulté d'introduction de l'échantillon augmentent les causes d'erreurs.

CONCLUSION GENERALE

La spectrométrie d'absorption atomique "sans flamme" est une nouvelle utilisation de l'absorption atomique. Le remplacement du système nébuliseur-brûleur par un four chauffé électriquement donne une orientation nouvelle aux recherches dans le domaine de l'absorption atomique.

La grande liberté de choix des temps et des températures des différentes étapes de l'atomisation permet à l'inverse de la flamme d'adapter les conditions de l'analyse à chaque cas particulier.

Nous avons cherché principalement dans cette étude à préciser les mécanismes d'atomisation de quelques éléments en milieu simple (métal mis en solution par attaque acide) et en milieu complexe (composé d'anions ou de cations étrangers).

La plupart des travaux publiés jusqu'à présent se limitent à l'étude d'un élément ou d'une matrice particuliers mais il y a peu d'essais d'interprétation des phénomènes observés.

Il nous est apparu que la recherche des conditions optimales de travail était d'une importance capitale. Il est maintenant sûr que l'analyse doit comporter trois

cycles de chauffage différents. L'étape la plus importante est celle de la décomposition souvent considérée comme un intermédiaire facultatif.

Un choix défavorable des conditions de programmation conduit à de mauvais résultats.

Une température de décomposition trop élevée entraîne une perte par volatilisation d'une partie de l'élément étudié. Tandis qu'une température de décomposition trop faible entraîne une dégradation insuffisante des sels contenus dans l'échantillon et par suite la volatilisation de l'élément est incomplète.

Une température d'atomisation trop basse conduit à une volatilisation incomplète et par suite à une pollution du four pour la prise d'essai suivante. Par mesure de précaution il vaut mieux choisir une température d'atomisation supérieure de 100°C à 200°C à la température optimale.

Le processus d'atomisation dépend essentiellement de la nature de la molécule dans laquelle se trouve engagé l'élément à doser.

Le milieu de l'échantillon peut transformer la molécule dans laquelle se trouve engagé l'élément en un autre composé, par suite le processus d'atomisation est modifié. Ceci est particulièrement sensible dans le cas des éléments volatils.

Le processus d'atomisation du chlorure de cadmium fait intervenir le sel CdCl_2 en milieu aqueux ou chlorhy-

drique tandis qu'en milieu oxydant (acide nitrique) c'est l'oxyde CdO qui est à l'origine de l'atomisation du cadmium.

La matrice (anions ou cations) n'exerce qu'une influence négligeable sur les éléments peu volatils et réfractaires.

Le choix judicieux de la température du cycle de décomposition permet de minimiser les effets de matrice ; ce prétraitement thermique facilite la décomposition de la combinaison chimique dans laquelle l'élément se trouve engagé ainsi que son extraction de la matrice.

De même le choix de la température du cycle d'atomisation permet d'obtenir la volatilisation totale du composé étudié et sa décomposition en atomes libres ; le rendement d'atomisation est alors optimal.

Nous avons pu montrer aussi que les effets de matrice peuvent être minimiser par un prétraitement chimique. La transformation, de la combinaison chimique dans laquelle l'élément se trouve engagé, en un composé moins volatil (par exemple par oxydation nitrique le chlorure de cadmium est transformé en oxyde) permet de choisir une température de décomposition suffisamment élevée pour supprimer les effets de matrice.

Les expériences montrent que les interactions ont lieu principalement en phase condensée et très peu en phase gazeuse.

Cette nouvelle méthode d'analyse est appelée à avoir de nombreuses applications ;

- dans le domaine de la chimie : dosage de micro-traces en milieu simple et en milieu complexe, étude des propriétés physiques des composés (détermination des points de fusion et d'ébullition, stabilité des molécules), réactions d'oxydo-réduction et de décomposition thermiques,

- dans le domaine de la physique : mesure des coefficients de diffusion des atomes en phase vapeur.

ANNEXE IAPPAREILLAGE UTILISE

- Spectrophotomètre : Hilger et Watts.
- Spectrophotomètre : Perkin-Elmer (modèle 300 SG)
- Four à nacelle de tantale : Instrumentation Laboratory (modèle 353)
- Four à tube de graphite : Perkin-Elmer (modèle HGA 72)
- Micropipettes Ependorff à pointes plastiques de 10 μ l à 100 μ l.
- Cuillère en tantale pour l'introduction des échantillons solides. Perkin-Elmer.

PRODUITS UTILISES

- Eau biéchangée sur résines
- acides : HCl - HNO₃ suprapurs Merck.
HF, H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH Prolabo.
- métaux : en poudres ou en fils métalliques.
suprapurs Johnson Matthey.
- graphite de haute pureté : Ringsdorff.
- tantale de haute pureté : Instrumentation Laboratory.
- étalons naturels de roches du C.R.P.G. de Nancy et de l'U.S. Geological Survey.

ANNEXE IIMISE EN SOLUTION DES ECHANTILLONS DE ROCHES

Peser 500 mg de roche finement broyée dans une capsule de platine - Humecter avec un peu d'eau biéchangée et ajouter 10 ml HF + 5 ml HClO₄. Couvrir et laisser en contact 24 heures.- Chauffer doucement à 40°C (8 heures) puis ajouter 10 ml HF. Chauffer doucement (8 heures). - Ajouter 10 ml HF + 5 ml HClO₄ puis chauffer doucement jusqu'à apparition des fumées blanches (silice) puis chauffer plus fort et amener à sec.- Ajouter 10 ml d'HCl au 1/2 chauffer doucement et amener à sec.

Reprendre par 10 ml d'HCl au 1/2 et transvaser dans une fiole jaugée en filtrant, rincer le filtre et ajuster à 100 ml (Milieu final HCl 5%)

BIBLIOGRAPHIEOUVRAGES GENERAUX

- CHARLOT G. - Les méthodes de la chimie analytique. 1966
(Masson) Paris.
- DEAN J.A. and RAINS T.C. - Flame emission and atomic absorption spectrometry. Vol. 1 Theorie. 1969 (M. Dekker)
London.
- GAYDON A.G. - The Spectroscopy of Flames (Chapman and Hall)
1957. London.
- L'VOV B.V. - Atomic Absorption Spectrochemical Analysis.
1970 (A. Hilger). London.
- MARGRAVE J.L. - The characterization of high temperatures vapors - 1967 (J. Wiley and son) London.
- PINTA M. et al. - Spectrométrie d'Absorption Atomique.
Tome 1. 1971 (Masson). Paris.
- PRICE W.J. - Analytical Atomic Absorption Spectrometry.
1972. (Heyndon and Son) London.

ARTICLES DE REVUES

- AGGET J. and WEST T.S. - *Anal. Chim. Acta* 55 (1971) 349-357.
- ALGER D., ANDERSON R.G., MAINES I.S. and WEST T.S. -
Anal. Chim. Acta 57 (1971) 271-280.
- AMOS M.D., BENETT P.A., BRODIE K.G., LUNG P.W.Y. and
MATOUSEK J. - *Anal. Chem.* 43-2-(1971) 211-215.
- ANDERSON R.G., JOHNSON H.N. and WEST T.S. - *Anal. Chim. Acta*.
57 (1971) 281-288.
- BARNARD W.M. and FISHMAN M.J. - *At. Absorption Newsletter*
12-5(1973) 118-124.
- BAUDIN G. et CHAPUT M. - *Bull. Soc. Fr. Céram.* 96(1972) 39-46.
- BAUDIN G., CHAPUT M. et FEVE L. - *Spectrochim. Acta* 26B (1971)
425.
- BRATZEL J.R. and CHAKKABARTI C.L. - *Anal. Chim. Acta* 63(1973)
1-10.

- CERNIK A.Z. - At. Absorption Newsletter 12-6(1973) 163-164.
- CLARK D., DAGNALL R.M. and WEST T.S. - Anal. Chim. Acta 63(1973)11-18.
- DEBRAS-GUEDON J.M. - Thèse Paris (1968).
- DIPIERRO S. and TESSARI G. - Talanta 18(1971)707-716.
- DONEGA H.M. and BURGESS T.E. - Anal. Chem. 42-13 (1970) 1521-1524.
- EBDON L., KIRKBRIGHT G.F. and WEST T.S. - Anal. Chim. Acta. 58 (1972) 39-46.
- EBDON L., KIRKBRIGHT G.F. and WEST T.S. - Anal. Chim. Acta 61 (1972) 15-24.
- EDIGER R.D. - The Perkin-Elmer Corp. Norwalk Conn. June 8 (1973).
- EDMUNDS W.M., GIDDINGS D.R. and MORGAN M.J. - At. Absorption Newsletter 12-2 (1973) 45.
- FERNANDEZ F.J. and MANNING D.C. - At. Absorption Newsletter 10-3 (1971) 65-69.
- FULLER C.W. - Anal. Chim. Acta. 62 (1972) 261-266.
- FULLER C.W. - Anal. Chim. Acta. 62 (1972) 442-445.
- GREENFIELD S., SMITH P.B., BREEZE A.E., CHILTON N.M.D. - Anal. Chim. Acta 41 (1968) 385.
- HWANG J.Y., ULLUCI P.A., SMITH S.B., MILLENFANT A.L. - Anal. Chem. 43-10 (1971) 1319-1321.
- HWANG J.Y., MOKELER C.J., ULLUCI P.A. - Anal. Chem. - 44-12 (1972) 2018-2021.
- JACKSON K.W. and WEST T.S. - Anal. Chim. Acta 59 (1972) 187-196.
- JANOUSKOVA J., NEHASILOVA M. and SYCHRA V. - At. Absorption Newsletter 12-6(1973) 161-162.
- JANSSENS M. and DAMS R. - Anal. Chim. Acta 65 (1973) 41-47.
- JOHNSON D.J., WEST T.S., DAGNALL R.M. - Anal. Chim. Acta 67 (1973) 79-87.
- KING - Astrophys. J. 27 (1908) 353.
- KITAGAWA K., TAKEUCHI T. - Anal. Chim. Acta 67 (1973) 457 - 459.

- LANGMYHR F.J. and THOMASSEN Y.-Z. Anal. Chem. 364 (1973) 122-127.
- LANGMYHR F.J., SOLBERG R. and WOLD L.T. - Anal. Chim. Acta 69 (1974) 267-273.
- L'VOV B.V. - Spectrochim. Acta 17 (1961) 761.
- MANNING D.G. and FERNANDEZ F.J. - At. Absorption Newsletter 9-3 (1970) 65-70.
- MARUTA T., TAKEUCHI T. - Anal. Chim. Acta 62 (1972) 253-259.
- MASSMANN Dr. H. - Méthodes physiques d'analyses 4-2 (1968) 193-201.
- MATOUSEK J.P. - American Laboratory - June 1971.
- MATOUSEK J.P. and STEVENS B.J. - Clinical Chemistry 17 (1971) 363-368.
- MATOUSEK J.P. and BRODIE T.G. - Anal. Chem. 45-9 (1973) 1607.
- MOSSOTI and al. - Spectrochim. Acta 23 B (1967) 197.
- OMANG S.H. - Anal. Chim. Acta 55 (1971) 439-441.
- PAUS P.E. - At. Absorption Newsletter 10-3 (1971) 69-71.
- PERKIN-ELMER - Corp. Instruction HGA 72. Graphite furnace Norwalk Conn. (1972).
- PICKFORD C.J. and Rossi G. - Analyst. 98 (1973) 329-334.
- PINTA M. et RIANDEY C. - Communication XVIIe C.S.I. Florence (1973).
- PINTA M. et RIANDEY C. - Communication 4a C.I.S.A. Toronto (1973).
- REEVES R.D., PATEL B.M., MOLNAR C.J. and WINEFORDNER J.D. Anal. Chem. 45-2 (1973) 246-249.
- RENSHAW G.D. - At. Absorption Newsletter 12-6 (1973) 158-160.
- RIANDEY C. - Thèse Paris (1971).
- RIANDEY C. et PINTA M. - Analisis 2-3 (1974) 179-185.
- RILEY J.P. and SHIRROW G. - Chemical Oceanography. vol. 2, Acad. Press London (1965) 343.
- ROQUES Y. et MATHIEU J. - Analisis 2-7 (1973) 481-484.

- ROUSSELET F., GIRARD M.L., et AMIEL C. - C.R. Acad. Sci. Paris Ser.C. 266-1682 (1968).
- SCHALLER K.H., ESSING H.G., VALENTIN H. and SCHÄCKE G. - At. Absorption Newsletter 12-6(1973) 147-150.
- SCHRAMMEL P. - Anal. Chim. Acta 67 (1973) 69-77.
- SEGAR D.A., and GONZALEZ J.G. - Anal Chim. Acta 58 (1972) 7-14.
- SIGHINOLFI G.P. - At Absorption Newsletter 12-6 (1973) 136-138.
- TAKIUCHI T., YANAGISAWA M. and SUZUKI M. - Talanta 19 (1972) 465-472.
- TALMI Y. and MORRISON G.H. - Anal. Chem. 44-8 (1972) 1455-1466.
- TESSARI G. and TORSI G. - Talanta 19 (1972) 1059-1065.
- VEILLON C. and MARGOSHES M. - Spectrochim. Acta. 23 B (1968) 503.
- WELZ. - Communication XVIIe C.S.I. - Florence (1973).
- WENDT R.H. and FASSEL V.A. - Anal Chem. 38 (1966) 337.
- WEST T.S. and WILLIAMS X.K. - Anal. Chim. Acta 45 (1969) 27.