

EFFETS DE MATRICE COMPARÉS DANS L'ANALYSE DES SILICATES PAR SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION, D'ABSORPTION ATOMIQUE ET DE FLUORESCENCE X (*)

par M. Quintin (**), C. Riandey (***) , Mme A. M. de Kersabiec (***) et M. Pinta (***)

Les effets de matrice et leurs conséquences sur l'analyse de la matière sont étudiés comparativement dans les trois méthodes : spectroscopie d'émission (spectrographie photographique et lecture directe), spectrométrie d'absorption atomique, spectrométrie de fluorescence X. Pour chaque technique, on distingue les interférences liées aux propriétés physiques de l'analyte (granularité, cristallinité... des échantillons solides, viscosité... des liquides), celles liées à la composition chimique du milieu analysé (interférences chimiques et physico-chimiques), enfin celles d'ordre spectral, c'est-à-dire résultant de la superposition de raies ou de fond. On s'efforce de trouver chaque fois le remède susceptible sinon de corriger, du moins de minimiser les effets de ces perturbations sur les résultats de l'analyse.

INTRODUCTION

Si nous présentons généralement dans cette étude les résultats de travaux personnels, elle constitue aussi une mise au point de ce que l'on sait actuellement sur le sujet.

Parmi les nombreux facteurs responsables des erreurs dans la détermination des éléments majeurs et des éléments traces dans les silicates, certains peuvent être évalués, voire maîtrisés.

La réalisation d'étalons de référence internationaux (U.S. Geological Survey...) et nationaux (C.R.P.G.-A.N.R.T.) a mis en évidence les erreurs commises dans l'analyse des silicates par diverses méthodes dont celles que nous examinons ici. Il apparaît que les performances analytiques actuelles sont les suivantes :

- en ce qui concerne les éléments majeurs, les meilleurs résultats sont à 1 % relatif,
- pour les éléments en traces (< 1 000 ppm), la précision moyenne montre que l'on peut atteindre 10 % relatifs.

Nous sommes donc fixés sur la précision avec laquelle on doit analyser les silicates.

On peut diviser les sources d'erreurs en :

- erreurs dues au hasard : il s'agit en particulier de paramètres instrumentaux,
- erreurs dues à l'échantillon : ces dernières apparaissent comme les plus importantes et responsables des écarts observés entre les méthodes analytiques.

Au cours d'une réunion du GAMS à Cadarache (février 1972), des comparaisons avaient été faites

sur les sensibilités des trois méthodes et leur capacité à résoudre les problèmes posés par l'analyse des éléments habituels dans les silicates. Après avoir précisé les domaines propres à chacune des trois méthodes, dans leur éventail analytique (en concluant à leur complémentarité) et leur seuil de sensibilité, nous avons pensé que l'étude comparative devait se poursuivre. C'est dans cette optique que nous avons entrepris l'étude des interférences dans les trois méthodes (en nous limitant aux milieux silicatés). Autrement dit, ce sont des problèmes touchant l'exactitude des résultats que nous allons débattre. Il restera, pour être complet, à comparer (ultérieurement) l'incidence de la reproductibilité sur la précision finale dans les trois méthodes.

Le but du présent travail est donc de comparer dans les méthodes :

- l'importance de la contribution des effets des matrices silicatées à l'erreur totale,
- la facilité de mise en œuvre et l'efficacité des moyens de correction.

Notre souci constant est de mieux comprendre les phénomènes responsables des divergences entre méthodes et par là, de diminuer l'erreur analytique, souhait de tous les analystes.

Dans les trois méthodes, *émission*, *absorption atomique* et *fluorescence X*, la concentration est déterminée par mesure, respectivement de l'émission, de l'absorption et de la réémission d'une radiation électromagnétique. Néanmoins, dans les deux premiers cas, le phénomène se produit en phase gazeuse alors que dans le dernier, il a lieu en phase condensée, solide ou liquide (la préparation ne subit alors, en principe, aucune transformation, l'analyse étant non destructive). Cette remarque est fondamentale. Les perturbations observables seront donc de nature complètement différentes : elles concernent, en fait, essentiellement soit la granulométrie de l'échantillon, soit les processus de volatilisation qui peuvent d'ailleurs y être liés.

(*) Communication présentée au 9^e Colloque International sur l'Analyse de la Matière, Toulouse, 1972.

(**) Laboratoire de Géologie Appliquée, Université Paris VI.

(***) Laboratoire de Spectrographie, ORSTOM, 93-Bondy.

On distingue généralement des interférences (*) physiques, chimiques (ou physico-chimiques) et spectrales.

1. — INTERFÉRENCES PHYSIQUES

Elles ont leur origine dans les propriétés physiques de l'échantillon analysé, qu'il se trouve sous forme solide (c'est alors sa granulométrie qui conditionne pratiquement tout), ou liquide (dans ce cas, interviennent salinité, viscosité, etc.).

1.1. En spectroscopie d'émission

C'est par le graphite, dans lequel circule le courant électrique, que la particule est chauffée : il est donc évident qu'elle sera d'autant plus facilement volatilisée qu'elle est plus petite. De plus, en spectrométrie à lecture directe (sur pastilles), l'étincelle étant ponctuelle et erratique, le nombre de particules touchées croît avec la division de la matrice. En définitive, l'émission varie avec le diamètre des grains (lorsque ce dernier diminue, il y a augmentation de l'émission globale).

Malgré la fusion, en raison du rebroyage de la perle, des perturbations de cet ordre peuvent subsister. On broie à temps constant et l'on observe qu'après un certain temps de broyage, la poudre forme des amas autour des grains, ce qui a pour effet d'augmenter alors leur diamètre apparent. Par ailleurs, les produits de fusion obtenus sont souvent de dureté différente (par exemple, pour des roches acides et des roches basiques). Il conviendrait donc de déterminer le temps de broyage convenable ou alors il faudrait procéder à des tamisages pour n'utiliser qu'une certaine fourchette granulométrique (dans la mesure où il n'y a pas de discrimination minéralogique), ou encore parvenir à broyer extrêmement fin.

Les figures 1 et 2 (d'après Besnus et Lucas [1]) illustrent les faits ci-dessus : au-delà d'environ 30 secondes, le vibro-broyeur à galets, par exemple, agglomère les particules plus vite qu'il ne les broie. Contre toute attente, apparemment la granulométrie augmente alors avec le temps de broyage (courbes 1). Ces auteurs y remédient très simplement : ils procèdent à un nouveau broyage avec le graphite au lieu de le mélanger manuellement. Les agrégats sont alors assez efficacement détruits comme en témoignent les courbes 2. Néanmoins, entre un broyage de 5 secondes et un

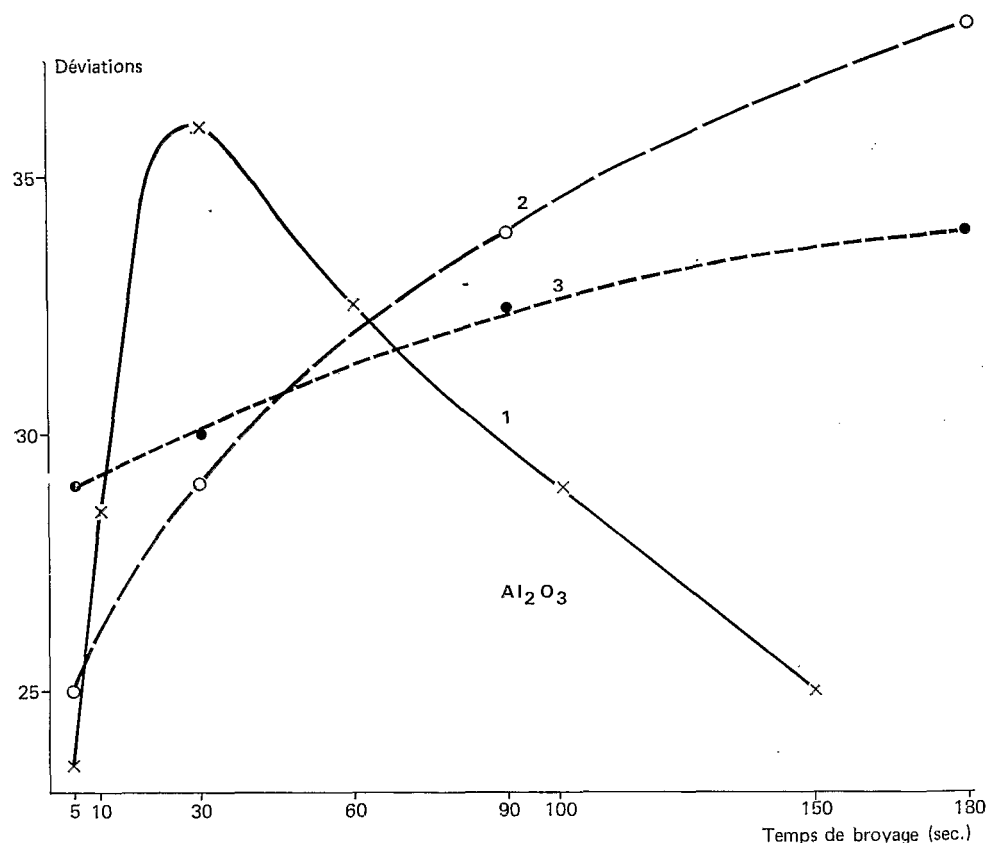


Fig. 1. — Influence du temps de broyage de la perle sur les déviations au quantomètre : alumine.

Courbe 1 : Mélange manuel avec le graphite.
 Courbe 2 : Mélange avec le graphite par nouveau broyage (120 sec).
 Courbe 3 : Mélange avec le graphite par nouveau broyage (120 sec) + étalon interne (Co).

(*) En l'absence de terme homologué, le mot « interférence », consacré par l'usage, a été préféré pour cette étude, aux termes « perturbation » et « interaction », préconisés par ailleurs, mais en absorption atomique (Cf. M. MARIÉE et M. PINTA, Méth. Phys. Anal., 6-4, 1970).

broyage de 3 minutes, la variation de la teneur apparente dépasse encore 50 % pour l'aluminium. Les courbes 3 montrent que l'étalonnage interne (avec réglage de l'intégration) ne corrige pas beaucoup ces variations pour l'aluminium (non plus que pour le silicium et le magnésium) : par contre, il est efficace

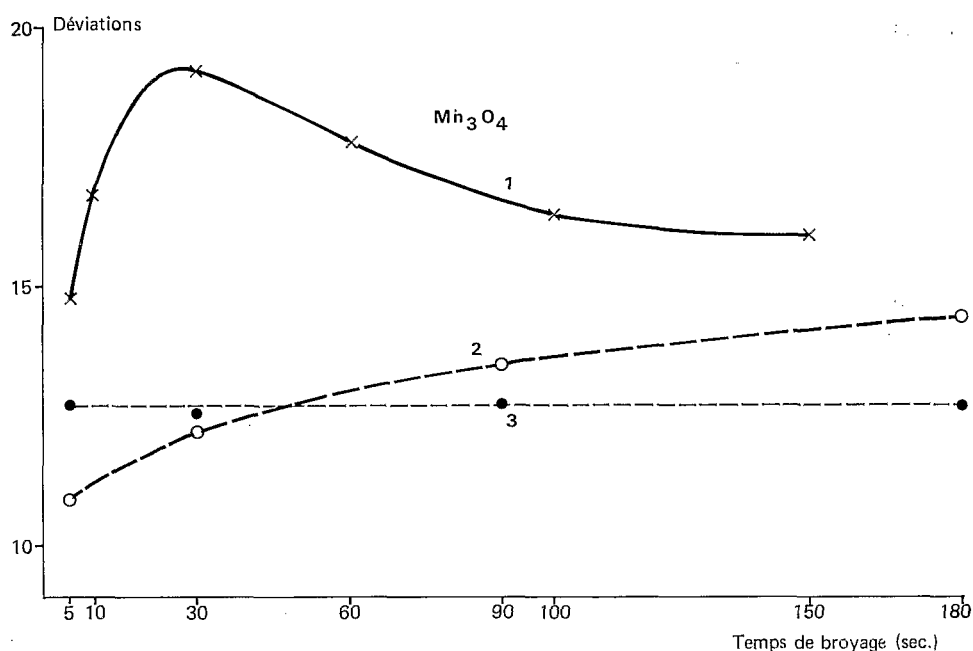


Fig. 2. — Influence du temps de broyage de la perle sur les déviations au quantomètre : oxyde de manganèse.

Courbe 1 : Mélange manuel avec le graphite.
 Courbe 2 : Mélange avec le graphite par nouveau broyage (120 sec).
 Courbe 3 : Mélange avec le graphite par nouveau broyage (120 sec) + étalon interne (Co).

pour le manganèse (ainsi que pour le fer, le titane et le calcium). Tout ceci n'est pas uniquement valable pour la perle : en ce qui concerne le broyage direct de produits silicatés en vue de l'analyse d'éléments en plus petites traces, les phénomènes sont tout à fait semblables.

Nous insistons car, en émission, les problèmes granulométriques, bien que moins critiques qu'en fluorescence X, sont souvent ignorés, en tout cas mal contrôlés, mais ils n'en constituent pas moins une cause d'erreur non négligeable.

En spectrographie d'arc sur poudres, l'emploi des fondants minimise aussi ces effets granulométriques (Ecrement [2]). Par ailleurs, il semble que l'arc soit sensible aux différences de cristallinité des produits spectrographiés. Cette fois, la fusion doit supprimer totalement cet effet de structure, ou effet cristallin en détruisant les réseaux.

Les localisations minéralogiques ne sont pas évoquées ici, puisque c'est un problème d'échantillonnage et d'homogénéisation (localisation préférentielle du titane dans l'ilménite, du zirconium dans le zircon, du chrome dans la chromite, du chrome de clinker de ciment Portland dans la pélite et la brownmillerite...). Toutefois, on peut aussi les considérer comme un effet de matrice physique, puisqu'elles sont liées à la granulométrie.

1.2. En absorption atomique

Lorsque les solutions sont complexes, il est inévitable d'observer des perturbations physiques. Une salinité totale supérieure à 1 ou 2 % modifie le débit d'aspiration et par suite l'alimentation de la flamme en aérosol. L'erreur relative commise n'excède guère 5 à 10 % par défaut.

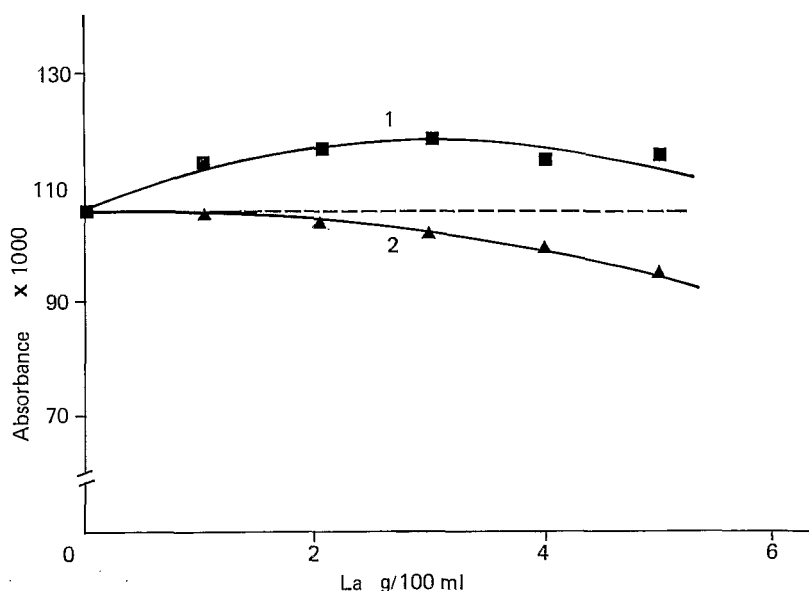


Fig. 3. — Interférences physiques : effet de la salinité sur l'absorbance du plomb et correction.

Les solvants organiques agissent de la même manière en modifiant la viscosité de la solution nébulisée, mais ils améliorent, au contraire, l'alimentation en aérosol. En outre, les solvants changent aussi la composition de la flamme et, par conséquent, sa température et surtout sa géométrie (dans les cas extrêmes ses dimensions peuvent varier).

Dans un même ordre d'idées, il a été montré que les acides et les sels minéraux modifient la distribution spatiale des atomes dans le profil de flamme, verticalement et horizontalement (Koirtjohann et Picket [3]). Il y aurait variation dans la flamme du taux de diffusion des particules à partir de son centre.

Enfin, les fortes salinités totales ont encore un autre effet physique, mais cette fois sur la transparence de la flamme : c'est la dispersion de la lumière sur particules liquides ou solides dans la flamme. L'erreur atteint 15 % par excès.

Cette absorption parasite peut être éliminée instrumentalement, grâce à un dispositif, le correcteur d'absorption non spécifique ou correcteur de fond, dont nous parlerons encore plus loin sous le nom de correcteur d'absorption non atomique (c'est-à-dire moléculaire). La figure 3 représente l'action, sur le plomb, d'une salinité croissante, simulée ici par du chlorure de lanthane (courbe 1). On constate (courbe 2) que la correction instrumentale mentionnée est efficace, mais l'absorbance du plomb n'en diminue pas moins, car la solution de plus en plus chargée freine l'aspiration. A défaut, il faut bien sûr diluer si possible, en tout cas il convient d'assurer en particulier :

— l'identité de salinité des étalons et des échantillons,

— l'identité d'acidité des étalons et des échantillons,

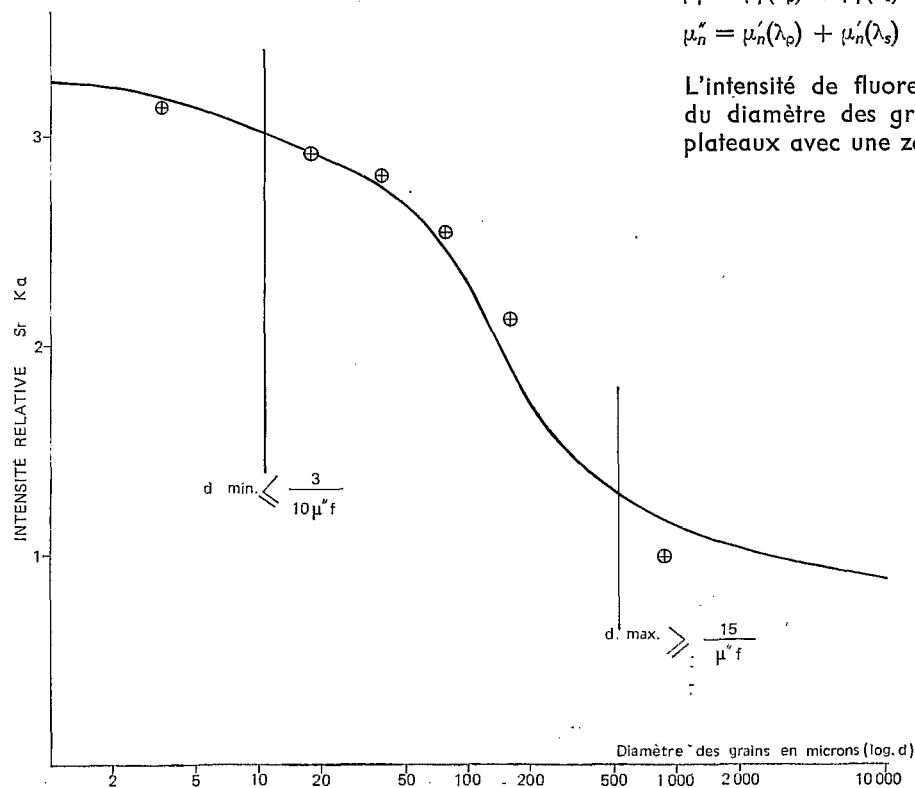


Fig. 4. — Influence de la granulométrie sur l'intensité de fluorescence X (9 % SrF₂ dans CaCO₃, radiation primaire MoKα) (d'après Claisse).

— l'identité de température des solutions nébulisées,
— l'identité de titre en solvant, etc.

La technique de l'étalonnage interne est également instrumentalement souveraine contre ces effets de matrice physiques (Pinta et Riandey [4]).

Ces perturbations, on le voit, ne sont généralement pas spécifiques des corps perturbateurs. Toute autre matrice possédant les mêmes propriétés physiques produit un effet analogue. On peut, par exemple, simuler la salinité totale en ajoutant, on l'a vu, un seul sel d'un tout autre élément tel le chlorure de lanthane. En ce qui concerne l'acidité, ceci n'est toutefois pas possible, car les acides peuvent également avoir un effet chimique. En fait, dans la pratique, les interférences physiques sont faciles à prévoir et donc à corriger *a priori*.

1.3. En fluorescence X

Pour l'analyste, il importe d'étudier l'incidence des effets physiques : taille des grains et localisations minéralogiques sur l'intensité de la raie étudiée (nous ne parlerons pas des interférences physiques dues à la nature de la liaison chimique et conduisant à des glissements de longueur d'onde).

Nous rappellerons (Quintin [5]) les conclusions pratiques qui nous intéressent dans la théorie de Claisse [6]; dans le cas d'un mélange binaire composé de deux phases granulométriques, l'une contenant l'élément fluorescent l'autre non, et pour une excitation monochromatique, nous aurons les coefficients d'absorption linéaire :

$$\mu_f' = \mu_f'(\lambda_p) + \mu_f'(\lambda_s) \quad \text{pour le composé fluorescent}$$

$$\mu_n'' = \mu_n''(\lambda_p) + \mu_n''(\lambda_s) \quad \text{pour le non-fluorescent.}$$

L'intensité de fluorescence X exprimée en fonction du diamètre des grains donne des courbes à deux plateaux avec une zone de transition (fig. 4).

Pour notre problème relatif à l'analyse des traces et majeurs des silicates, la condition granulométrique nécessaire pour considérer l'échantillon homogène quant à ses propriétés X sera (si l'élément se trouve présent dans plusieurs minéraux) pour chaque composé fluorescent, en supposant les particules sphériques :

$$d \leq \frac{3}{10\mu_f^2 f}$$

La zone des grosses granulométries qui peut être utilisée parfois convient rarement dans l'analyse des silicates, les éléments étant le plus souvent présents au moins dans les deux phases.

1° Nous avons défini pour quelques majeurs, dans le tableau I, les zones de transition granulométrique pour des matrices extrêmes. Nous avons calculé l'ampleur des erreurs possibles lorsque l'élément fluorescent contenu dans son oxyde, en quantité inférieure à 10 % est en présence d'un des autres oxydes majeurs (rapport des coefficients massiques totaux).

TABLEAU I

Eléments majeurs des silicates.
Zones granulométriques

(diamètre des grains supposés sphériques, en microns)
($\lambda_p = CrK\alpha$ pour Si et Ca, $\lambda_p = GaK\alpha$ pour Fe)

Matrice	SiK α $d_{min}d_{max}$	CaK α $d_{min}d_{max}$	FeK α $d_{min}d_{max}$
SiO ₂ μ_n/μ_F	1,5 75 1,0	2,7 165 0,89	13 655 0,42
CaO μ_n/μ_F	0,69 34,5 1,73	1,9 97 1,0	4,0 200 1,46
Fe ₂ O ₃ μ_n/μ_F	0,3 15 2,39	1,65 82 0,74	2,8 140 1,0

Nous pouvons constater que pour un élément majeur léger, tel que le silicium, les zones de transition granulométrique vont de 0,3 μ à 75 μ . D'autre part, les broyeurs classiques donnent, pour les silicates, des spectres granulométriques de 10 μ à 50 μ et les systèmes les plus efficaces (vibro-broyeur à disques oscillants) réduisent cette zone à 1 μ à 10 μ pour des durées normales de broyage.

Dans ces conditions, nous pouvons donc subir pleinement et sans contrôle possible les effets de grains et les erreurs peuvent aller jusqu'à 400 %. Dans les cas les plus favorables, celui des argiles, dont la granulométrie est inférieure à 2 μ par définition, les effets de grains subsisteront, mais nous obtiendrons des résultats semi-quantitatifs (Quintin [7]).

Pour le calcium et le fer, les exigences granulométriques sont moins critiques et les effets granulo-

métriques donnent des fluctuations bien inférieures aux autres facteurs (Quintin [8]).

Nous sommes donc limités par les possibilités des broyeurs actuels pour pouvoir réaliser l'analyse non destructive et complète des éléments majeurs des silicates et il importe de détruire la granulométrie par une fusion ou une mise en solution. On utilise généralement des fondants à base de borates alcalins conduisant à la réalisation de verres.

2° *Granulométries théoriques nécessaires pour l'analyse par fluorescence X des éléments en traces*

Les difficultés rencontrées pour le dosage des majeurs sont ici exclues. Pour la plupart des matrices silicatées contenant les éléments en traces, les broyeurs à disques oscillants donnent une granulométrie inférieure à $d = \frac{3}{10\mu_f^2 f}$; de plus, la polychromaticité du faisceau et le tamponnage naturel des éléments rendent ces exigences moins critiques que ne le prévoyait la théorie. Le tableau II donne le diamètre maximum tolérable des grains de minéraux essentiels pour l'analyse des éléments en traces (Cr - Ni - Y par leur radiation K α) répartis dans ces mêmes minéraux.

Le mélange hétérogène de poudre devient alors équivalent à un solide homogène de même composition pour ses propriétés X et les effets granulométriques, qui pouvaient aller jusqu'à 760 % (Ni inclus dans Fe₂O₃, matrice SiO₂), sont supprimés.

TABLEAU II

$$\mu_f^2 = \mu_f^2(\lambda_p) + \mu_f^2(\lambda_s)$$

Calcul fait en assimilant λ_p à MoK α monochromatique et en supposant la géométrie symétrique

$$(\varphi \neq \psi \neq 45^\circ) \quad d_{min} = \frac{3}{10\mu_f^2 f}$$

Particules supposées sphériques

Minéral	Formule	Diamètre en microns		
		Cr	Ni	Y
Orthose	6SiO ₂ Al ₂ O ₃ K ₂ O	7,8	18	90
Albite	6SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	10,6	25,9	129
Anorthite	2SiO ₂ Al ₂ O ₃ CaO	6,7	17,2	76
	SiO ₂ MgO	9,3	22,5	111
	SiO ₂ CaO	3,7	8,7	40
	SiO ₂ FeO	6,4	3,7	18
Ilménite	TiO ₂ FeO	2,5	2,4	11
Rutile	TiO ₂ TiO ₂	1,6	3,9	18
Magnétite	Fe ₃ O ₄	4,9	1,8	7,9
Hématite	Fe ₂ O ₃	4,9	1,8	8,2
Gœthite	Fe ₂ O ₃ H ₂ O	6,4	2,5	11
Bœhmite	Al ₂ O ₃ H ₂ O	12,9	32	150
Kaolinite	Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ H ₂ O	11,7	29	144

2. — INTERFÉRENCES CHIMIQUES OU PHYSICO-CHIMIQUES (EFFETS INTER-ÉLÉMENTS)

On classe dans cette catégorie des effets dus :

— à la formation de nouvelles combinaisons par réactions chimiques;

— à la perturbation d'équilibres chimiques;

— à des processus physico-chimiques telle l'ionisation, les ions pouvant avoir une origine thermique ou même chimique (c'est-à-dire produits par une réaction chimique : réaction de chimi-ionisation);

— à des processus physiques, telles la volatilisation, l'absorption (ou l'exaltation) d'une radiation par la matrice en spectrométrie de fluorescence X, processus qui sont néanmoins gouvernés par la composition chimique de l'échantillon. Ceci peut prêter à confusion; il convient donc de prendre surtout en considération le fait que ces interférences sont généralement spécifiques des corps perturbateurs. Elles sont habituellement nommées *effets interéléments*. Il existe cependant un cas limite où elles apparaissent comme non spécifiques : lorsque la volatilisation de l'analyte est perturbée, alors que celui-ci se trouve simplement dispersé dans un grand excès d'interférent (sans formation, semble-t-il, d'une combinaison chimique entre eux).

2.1. En spectroscopie d'émission

En spectroscopie, malheureusement, on a peu étudié systématiquement, d'un point de vue théorique et fondamental, ce qui se passe dans l'arc ou l'étincelle. Le problème des réactions qui se produisent dans le cratère d'une électrode (à des températures comprises entre 2 000 et 5 000° (arc continu) a rarement été abordé. Actuellement, on ne dispose que de données assez empiriques sur le chimisme des plasmas (voir cependant Boumans [9], Triche et al. [10]). On ne possède guère que de très nombreuses observations sur les effets interéléments. Comme en ce qui concerne les fours en absorption atomique sans flamme, on procède à une distillation des éléments présents. On sait estimer leur vitesse de volatilisation et les comparer. Mais le phénomène est plus complexe qu'en absorption atomique, car aux processus d'atomisation à plus haute température encore, s'ajoutent ceux de l'excitation (d'atomes ou d'ions) difficile à maîtriser.

Dès que l'on ajoute à une base d'un seul élément majeur un second élément à une teneur supérieure à quelques pour-cent, on observe que l'émission des éléments traces peut varier.

La figure 5 montre, par exemple, les variations de l'émission en spectrométrie à lecture directe de quelques éléments dans une base de silice contenant des quantités croissantes d'oxyde de calcium. Puis l'émission se stabilise au-delà de 20 % d'oxyde de calcium (d'après Germanique [11]). On retrouve ces variations lorsque l'on remplace CaO par Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , etc.

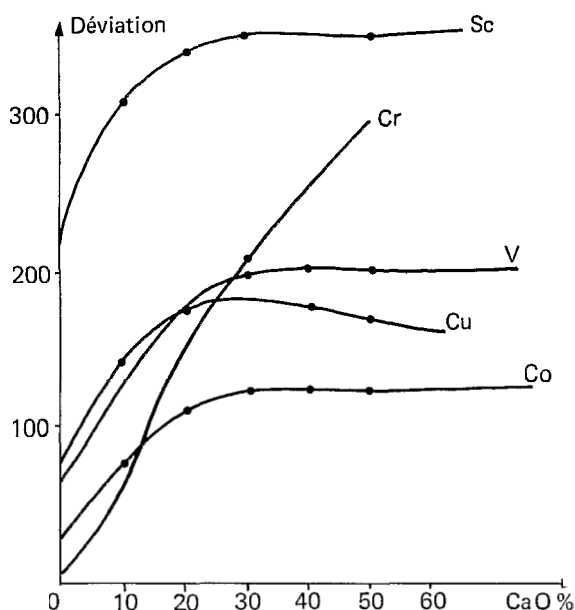


Fig. 5. — Variation de l'émission en fonction de la teneur en CaO.

Dans la pratique, les milieux silicatés contiennent simultanément un certain nombre d'éléments majeurs à des concentrations très variables,

Remèdes : En spectrographie d'arc (de préférence à courant continu), on peut diluer l'échantillon avec un tampon spectral (K_2SO_4 , Li_2CO_3 , $SrCO_3$...).

On pratique également des fusions à diverses températures et temps de fusion avec des fondants minéraux variés (borates, tétraborates alcalins, mélanges acide

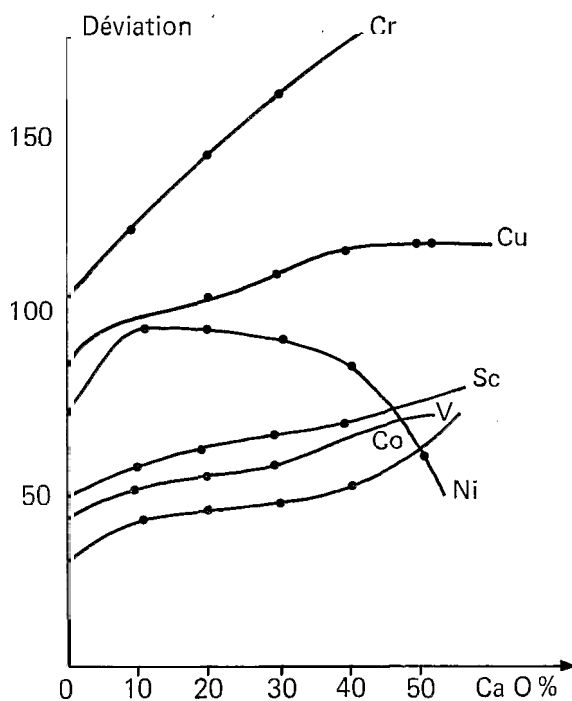


Fig. 6. — Variation de l'émission en fonction de la teneur en CaO après fusion.

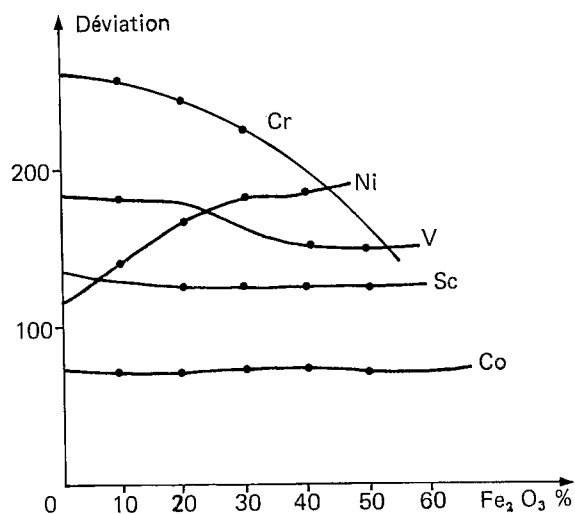


Fig. 7. — Variation de l'émission en fonction de la teneur en Fe₂O₃ après fusion.

borique-carbonates). Les rapports échantillon-fondant interviennent aussi.

Les figures 6 et 7 représentent l'émission de quelques éléments traces, en fonction de teneurs croissantes en CaO et Fe₂O₃, toujours dans une base de silice, mais après fusion avec le borate de lithium, ceci en spectrométrie à lecture directe (d'après Germanique [11]). On constate que le borate alcalin ne supprime pas les différences d'émission produites par les variations de concentration des éléments majeurs ci-dessus. Toutefois, l'émission des éléments traces étudiés est moins rapide et plus régulière que pour le même mélange non fondu.

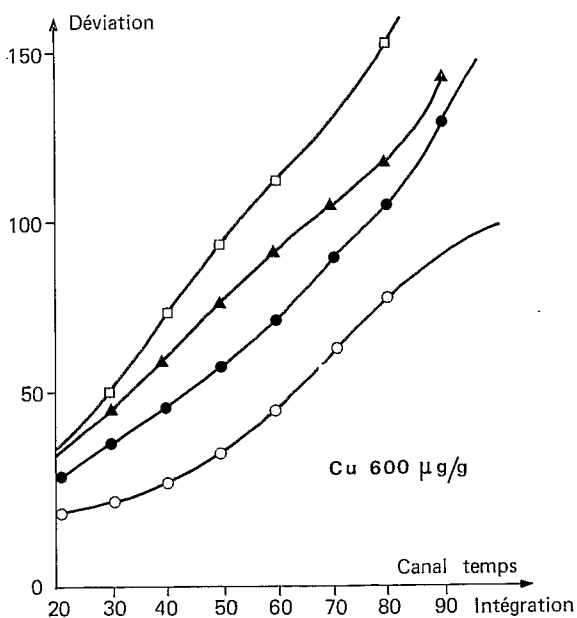


Fig. 8. — Volatilisation du Cu en fonction du temps.

- dans SiO₂,
- dans mélange fondu SiO₂ + borax,
- ▲ dans mélange fondu basalte + borax,
- dans mélange fondu basalte + LiBO₂.

De façon pratique, la figure 8 montre le comportement de l'émission comparée du cuivre (600 ppm) dans une matrice de silice, dans une matrice silice-borax fondus, enfin dans une matrice basalte-méta-borate de lithium fondus; la fusion au borate stabilise l'effet de la matrice ainsi que le montre également la figure 9 relative au cobalt.

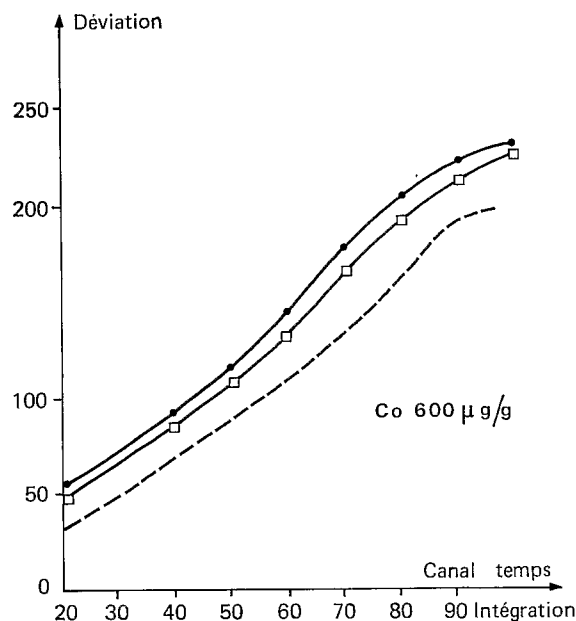


Fig. 9. — Volatilisation du Co en fonction du temps.

- dans une matrice de grenat fondue,
- dans matrice basalte fondue,
- dans matrice pyroxène fondue.

Par ailleurs, pour tenir compte globalement des nombreux paramètres qui interviennent dans l'obtention d'un spectre, on mesure le logarithme du rapport d'intensité de deux raies ($\text{Log} \frac{I_x \text{ échantillon}}{I_E \text{ étalon}}$) et non uniquement l'intensité de la raie analytique. C'est la technique de l'étalonnage interne.

Ce rapport, qui est censé demeurer constant malgré les éventuelles perturbations, améliore les résultats. Cet étalon interne doit remplir un certain nombre de conditions et celles-ci ne sont pas toujours compatibles avec la détermination simultanée de plusieurs éléments.

En définitive, le tampon spectral stabilise l'excitation et si, de plus, il est utilisé comme fondant et comme étalon interne, il réduit efficacement l'influence des éléments majeurs sur l'émission des éléments traces.

Il reste qu'il est nécessaire d'utiliser des étalons de composition moyenne analogue à celle des échantillons pour obtenir des résultats satisfaisants.

Néanmoins, les recherches pour améliorer toujours l'exactitude et la répétabilité sont poursuivies. On fait appel, pour cela, à des techniques entièrement nouvelles. Citons l'alimentation continue d'un arc intermittent en solide à l'aide d'un ruban de cellulose adhésive (tape machine), le système Rusanov, ou celle de l'étincelle en liquide avec une rotrode, mais en augmentant convena-

blement la viscosité de la solution. Tout ceci a pour but d'atténuer le phénomène de volatilisation sélective, c'est-à-dire le fait que, à chaque stade, certains éléments pénètrent préférentiellement dans la colonne de l'arc (en particulier avec les produits silicatés).

Une méthode originale associée au dispositif de la « tape machine », une technique de traitement du produit de fusion par une résine échangeuse de cations calibrée, à grains de 100-200 mesh (Govindaraju [12]). L'échantillon est alors une résine contenant de façon homogène les cations à analyser et le lithium qui sert à la fois de fondant (LiBO_2), de tampon spectrochimique et d'étalon interne. L'homogénéité physique et chimique est donc très poussée. Cette résine organique est ensuite déposée en couche mince et uniforme sur la bande cellulosique qui défile entre les électrodes à une vitesse telle que l'arc reçoit toujours de la matière neuve. Incidemment, notons que le ruban cellulosique est régulièrement perforé de façon à guider le passage de l'arc, empêchant ainsi son erratisation. Cette méthode permet de minimiser nettement les effets de matrice. Elle est très compétitive et c'est l'une des rares qui autorise un dosage précis des éléments majeurs par émission.

2.2. En absorption atomique

Les interférences chimiques (Pinta et Riandey [39]) ont leur origine soit dans la phase vapeur (dans cette catégorie, on en connaît au moins deux types importants : les interférences de dissociation moléculaire et les interférences d'ionisation), soit dans la phase condensée (liquide ou solide), ce sont les interférences de volatilisation. On distingue ces deux catégories d'interférences en faisant aspirer analyte et interfèrent séparément par deux nébuliseurs. Par nébulisation séparée, les effets en phase vapeur persistent, tandis que ceux en phase condensée disparaissent.

1° Interférences de dissociation moléculaire

La dissociation des monohalogénures, fluor excepté, en atomes constitutifs, rétrograde en présence d'un excès d'ions halogénures provenant des acides correspondants, et même différents, en particulier pour les halogénures des éléments alcalins, alcalino-terreux, le fer, le manganèse, le cuivre, le zinc... La figure 10 en donne des exemples (en ordonnées, les pourcentages d'interférence, c'est-à-dire l'erreur relative susceptible d'être commise, au voisinage des concentrations et rapports de concentrations indiqués). Les courbes d'interférence du rubidium et surtout du potassium débutent par une exaltation attribuable à un autre phénomène superposé que nous n'étudierons pas ici, mais qui est vraisemblablement dû à la formation d'ions Cl^- .

On observe donc une diminution de la concentration apparente de l'analyte qui peut atteindre 50%. Si on dose les éléments cités dans des solutions chlorhydriques, l'acidité doit être la plus faible possible et égale dans les étalons et les échantillons. Cette interférence est alors facilement éliminée.

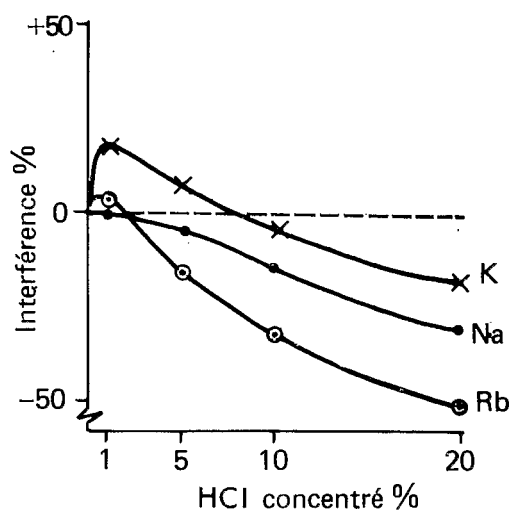


Fig. 10. — Interférences de dissociation moléculaire : effet des chlorures sur Na, K et Rb (4 $\mu\text{g/ml}$) en flamme air- C_2H_2 .

2° Interférences d'ionisation

Elles sont très perturbantes, mais également faciles à corriger. On sait qu'un second élément, ou plusieurs autres, également ionisables, provoquent classiquement la désionisation du métal dosé. L'erreur, toujours par excès, peut atteindre 300% par exemple pour le baryum en présence de potassium dans une flamme protoxyde d'azote-acétylène. Cette action, ainsi que quelques autres perturbations de l'ionisation sont représentées dans la figure 11. L'effet inverse est aussi testé sur l'ion baryum à 445,4 nm (les autres éléments sont tous étudiés aux longueurs d'ondes habituelles). Quand on emploie cette flamme chaude, il ne faut pas oublier que nombre d'éléments, à potentiels

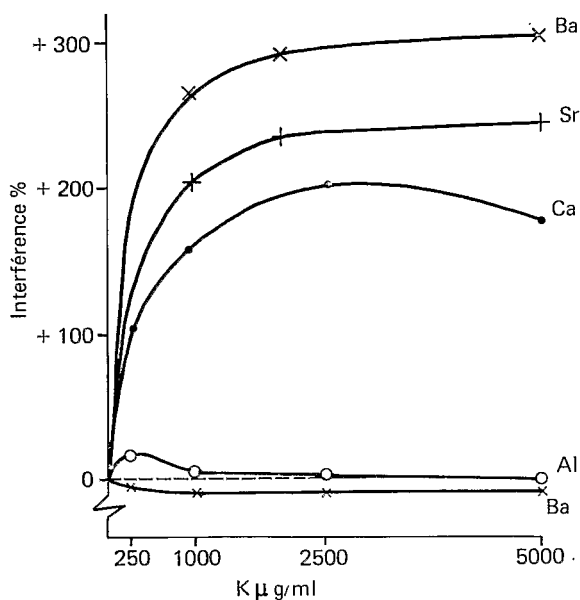


Fig. 11. — Interférences d'ionisation : effet du potassium sur Sr (10 $\mu\text{g/ml}$), Ca (4 $\mu\text{g/ml}$), Ba (100 $\mu\text{g/ml}$), Ba^+ (8 $\mu\text{g/ml}$) et Al (100 $\mu\text{g/ml}$) en flamme $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$.

d'ionisation relativement élevés, s'y trouvent ionisés (Urbain et Varlot [13]). Aux éléments alcalins et alcalino-terreux, il faut ajouter Mg, Al, Si, Ti, V, La, les terres rares... De plus, Cd, Sn, Fe et Cr peuvent également être ionisés : on explique généralement ces derniers faits en invoquant des réactions de chimi-ionisation.

On corrige ces interférences en ajoutant aux étalons et échantillons un tampon d'ionisation (c'est un élément ayant un bas potentiel d'ionisation : un sel de césium, mais le potassium suffit souvent, le lanthane convenant aussi dans les flammes chaudes). Ce tampon réduit et stabilise le degré d'ionisation.

3° Interférences de volatilisation

En absorption atomique, ce sont les plus gênantes. La cause profonde de ces perturbations réside dans le fait que la volatilisation dans les flammes est presque toujours incomplète, même lorsque les solutions introduites sont diluées. D'une façon générale, elles proviennent d'une différence de volatilité de l'élément dosé en présence d'un ou de plusieurs autres éléments. Elles résultent de la formation entre analyte et interférent d'une nouvelle phase de thermostabilité différente (toutefois, certains auteurs considèrent que ce sont des différences de dissociation des composés formés qui interviennent, plutôt que des différences de volatilisation. Il y a là, peut-être, un point à éclaircir encore).

Ces interférences se traduisent soit par des dépressions de l'absorbance, donc de la concentration apparente, soit inversement par des exaltations. Les figures 12 et 13 en proposent quelques exemples dans les deux cas. En outre l'interférence Al/Ca est étudiée dans deux flammes : on notera que dans la flamme $N_2O-C_2H_2$,

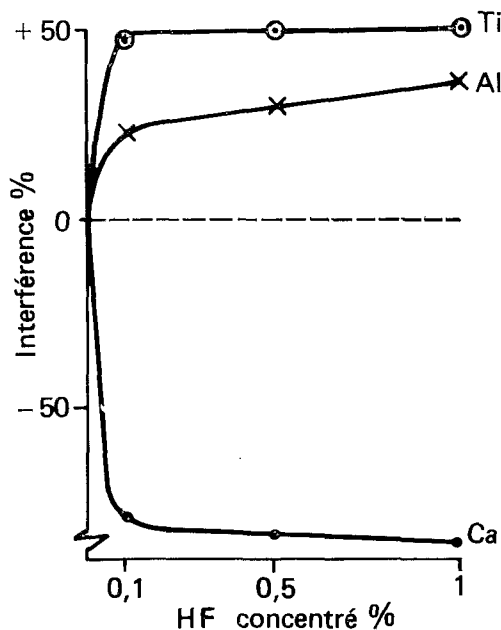


Fig. 12. — Interférences de volatilisation : effet des fluorures sur Ca (4 µg/ml), Al (100 µg/ml) et Ti (200 µg/ml) en flamme $N_2O-C_2H_2$.

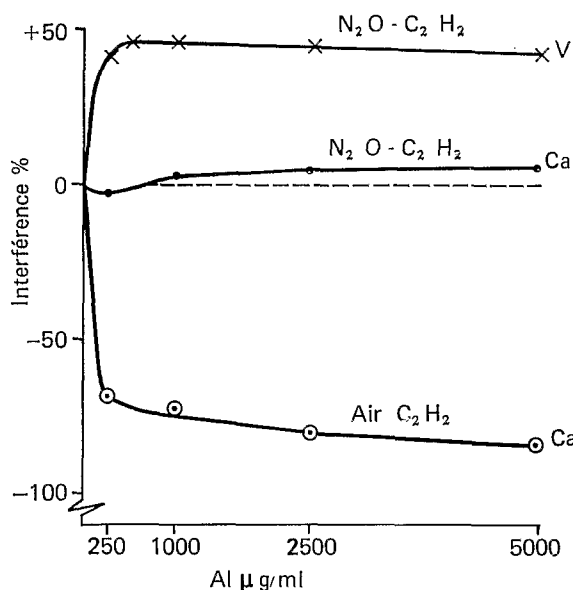


Fig. 13. — Interférences de volatilisation : effet de l'aluminium sur Ca (4 µg/ml) et sur V (60 µg/ml).

il y a quasi-suppression de l'interférence de volatilisation, mais qu'il s'y substitue une légère interférence d'ionisation. Les nouvelles combinaisons qui se forment ont pu récemment être identifiées dans un certain nombre de cas (Halls et Townshend [14], Rubeska et Moldan [15], Sastri *et al.* [16], Singhal, Srinivasa et Banerjee [17], Spitz *et al.* [18], Riandey [19], Rubeska [20]).

Lorsque l'interférent est un anion, on trouve les sels correspondants, des minéraux et les pyrosels. Ainsi la silice forme des silicates thermostables. Le phosphore gêne le calcium en formant des phosphates, des apatites et le pyrophosphate qui sont moins volatils que le chlorure de calcium (on sait que les chlorures sont partiellement volatilés avant transformation en oxydes). Le fluor forme avec l'aluminium, le titane, le zirconium, le hafnium... des fluorures qui, au contraire, sont plus volatils que les oxydes correspondants.

Si l'interférent est un cation, ces combinaisons sont des oxydes doubles métalliques. Par exemple, l'aluminium gêne le magnésium en formant $MgAl_2O_4$, réfractaire; le titane gêne le calcium en donnant $CaTiO_3$ encore thermiquement plus stable. Par ailleurs, on sait que l'aluminium exalte le vanadium, par exemple. L'oxyde double formé dans ce cas est apparemment plus volatil que l'oxyde de vanadium simple produit en l'absence d'aluminium. La volatilité de ces composés étant liée à leur structure cristallographique, on peut dire que l'absorption atomique n'est pas exempte d'effets de structure bien que l'on travaille sur solutions.

On pense aujourd'hui que ces perturbations en présence de concomitants peuvent s'expliquer aussi par des modifications de volatilisation causées par des augmentations ou des diminutions de la transmission de chaleur au composé approprié de l'analyte (Rubeska et Miksowsky [21]). On aborde ici, le problème des échanges thermiques dans les flammes entre les

particules contenant l'interférent et les particules voisines.

Rappelons encore certains cas moins spécifiques : lorsqu'il y a simplement inclusion de l'analyte dans une matrice volatile ou réfractaire (sans combinaison).

Enfin, dans quelques cas, il y a désintégration explosive des particules dans la flamme. C'est peut-être là l'explication de l'effet exaltateur de l'acide perchlorique qui serait donc un volatilisateur.

L'erreur par défaut peut atteindre 60 % relatif et par excès, elle n'excède guère 30 % environ.

4° Prévion

— Sont soumis à cette interaction principalement : Li, Mg et les éléments alcalino-terreux, Al, Ti, Sn, V, Cr, Mo...

— Les provoquent essentiellement : Ca, B, Al, Ti, Zr, Hf, Si, Ge, P, S, Fe, F, etc.

— Sont peu perturbés (par interaction chimique), par exemple : Cu, Zn, Co, Ni, Pb...

5° Les remèdes sont nombreux

a) La flamme chaude au protoxyde d'azote-acétylène est souvent présentée comme souveraine contre ces interférences : ce n'est tout de même pas toujours vrai. Néanmoins, dans cette flamme, on observe plutôt des exaltations en raison généralement des interférences d'ionisation.

Notons, par conséquent, qu'une simple flamme air-acétylène réductrice minimise déjà efficacement beaucoup de perturbations dues aux combinaisons peu volatiles.

b) Généralement, il est de plus nécessaire d'introduire des additifs

— Un tampon de volatilisation (technique élégante, d'autant que ce tampon peut servir également de fondant pour la solubilisation de l'échantillon). Le plus efficace est certainement le lanthane (à raison de 1 à 2 g de La^{3+} dans 100 ml de solution aspirée). Le strontium convient également et même le calcium, le magnésium. La correction par les complexants organiques employés seuls, telle l'oxine (Debras-Guédon, 1968 [22]), risque de n'être que partielle.

Le complexant semble empêcher la formation des combinaisons, tandis que le tampon bloque préférentiellement l'interférent dans une autre combinaison plus stable. On peut donc les associer. Contre les interactions sur le chrome et le molybdène, on recommande aussi le chlorure d'ammonium (1 à 2 g/100 ml); les tampons spectrochimiques sont, bien sûr, à ajouter aux étalons et aux échantillons, car ils ont leur propre effet.

— Dilution. L'additif est alors tout simplement de l'eau. En absorption atomique, l'interférence débute dès que la concentration de l'interférent dépasse sensiblement celle de l'analyte. La dilution a uniquement pour but d'augmenter le rapport des concentrations tampon/interférent : le lanthane doit se trouver en concentration égale, au minimum, à 20 fois celle de l'interférent.

— Un saturateur. Il s'agit d'ajouter l'interférent (aux étalons et échantillons) en concentration suffisamment élevée pour atteindre la stabilisation de l'effet considéré, c'est-à-dire le plateau des courbes d'interférence. Lorsque cet interférent a un effet dépressif, il convient d'introduire simultanément un tampon de volatilisation, surtout si l'on a besoin de sensibilité.

— Étalons complexes. On est fréquemment amené à ajouter aux étalons seulement un certain nombre d'additifs destinés à égaliser ou à compenser les effets de matrice. Heureusement, l'élément gênant majeur principal suffit souvent. Il peut alors aussi être nécessaire d'y associer un tampon. Dans les cas extrêmes, on est conduit à reconstituer synthétiquement la matrice plus ou moins complètement.

— Un étalon interne. Comme pour les interférences physiques, la méthode est efficace contre les effets chimiques. Malheureusement, non seulement la nature, mais aussi la concentration de l'étalon interne, doivent être adaptées à chaque cas (Riandey et Pinta [4]). Dans ces conditions, l'emploi de cette méthode est donc très limité (en outre, elle exige un appareil à double canal).

— Ajouts dosés. En ce qui concerne les matrices extrêmes, en cas d'insuccès, il reste à procéder à l'étalonnage dans le milieu même de l'échantillon, c'est-à-dire employer la méthode d'addition (simple ou multiple), utilisable toutefois seulement jusqu'à la limite de linéarité des courbes d'étalonnage, s'il n'existe pas d'absorption non spécifique et, bien sûr, s'il n'y a pas extinction totale de l'élément dosé.

c) Enfin la méthode des étalons naturels avec laquelle on peut contrôler les résultats.

Mais ces deux dernières méthodes permettent aussi, pour une famille d'échantillons, de déterminer un coefficient de correction par rapport à un étalonnage simple.

Naturellement, il existe de nombreuses variantes et combinaisons des divers moyens de correction examinés.

2.3. En fluorescence X

Après avoir discuté et remédié aux interférences granulométriques, nous supposons, dans tout ce qui va suivre, le solide soumis à l'analyse, homogène dans ses propriétés X.

Nous étudierons les interactions élémentaires apparaissant comme les principales causes des variations de l'intensité de la raie analytique suivant la composition de l'échantillon.

1° Absorption des rayons X par la matière (absorption photoélectrique)

Pour une radiation d'excitation monochromatique, nous pouvons relier l'intensité de fluorescence X aux coefficients d'absorption massique par la for-

TABLEAU III

Variation des coefficients massiques

$$\mu_T = \sum Ci[\mu_i(\lambda_p) + \mu_i(\lambda_s)]$$

pour quelques oxydes majeurs en fonction de la longueur d'onde (avec $\lambda_p = CrK\alpha$ pour Si et Ca, $\mu_i(\lambda_p) = 0$ pour Fe).
Stabilisation par la dilution alourdissante (Éch. 10 %, $B_4O_7Li_2$ 80 %, La_2O_3 10 %).

μ_T \ $\lambda_s K\alpha$	SiK α	SiK α + Fusion	CaK α	CaK α + Fusion	FeK α	FeK α + Fusion
Al_2O_3	2 239	1 072	390	184	60	80
SiO_2	770	926	429	188	65	80
CaO	1 330	982	488	194	224	96
Fe_2O_3	1 808	1 029	341	179	56	79
Ampleur $\frac{\mu_T \text{ max}}{\mu_T \text{ min}}$	2,90	1,15	1,25	1,08	3,73	1,21

mule suivante [23, 24], en l'absence d'exaltations :

$$I_a = \frac{kCa}{\sum_{i \rightarrow n} Ci[\mu_i(\lambda_p) + A\mu_i(\lambda_s)]}$$

λ_p = longueur d'onde monochromatique d'excitation

λ_s = longueur d'onde caractéristique analysée

$$A = \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = 1 \quad \varphi = \psi = 45^\circ \quad \sum Ci = 1$$

Ci = Concentration d'un élément majeur de la matrice

Ca = Concentration de l'élément analysé

$\mu_i(\lambda_p)$ = Absorption massique du majeur i pour λ_p

$\mu_i(\lambda_s)$ = Absorption massique du majeur i pour λ_s

k = constante.

Nous avons calculé dans le tableau III le coefficient d'absorption massique total

$$\mu_T = \sum Ci[\mu_i(\lambda_p) + \mu_i(\lambda_s)]$$

pour différents oxydes majeurs des silicates et pour une radiation incidente effective $CrK\alpha$. Les variations à corriger peuvent atteindre 400 % pour des matrices extrêmes. L'analyse d'échantillons silicatés extrêmes et homogènes (verres, par exemple) ne peut donc se pratiquer sans remédier aux effets d'absorption.

Parmi les méthodes permettant de corriger ces effets, il vient à l'esprit d'utiliser les dilutions; en effet, en fluorescence X, les coefficients d'absorption sont additifs et le diluant intervient comme un absorbant et permet par sa présence de stabiliser l'effet de matrice pour l'absorption. De plus, pour le dosage des éléments majeurs, nous avons vu qu'il était nécessaire, pour les échantillons hétérogènes, de faire une fusion.

De nombreuses méthodes sont basées sur l'emploi d'un fondant borate alcalin, auquel on ajoute un oxyde lourd absent dans l'échantillon.

Le tableau III montre l'efficacité de la préparation classique (Adler [25]). Éch. 10 %, La_2O_3 10 %, $B_4O_7Li_2$ 80 %, sur la stabilisation des variations de l'absorption totale.

L'erreur analytique due aux effets d'absorption, qui allait jusqu'à 400 % avant dilution, est réduite à 20 % (analyse de $FeK\alpha$ dans CaO) après dilution. Ce cas extrême, improbable dans les silicates, nous montre qu'il apparaît « indispensable » de corriger les effets d'absorption même après dilution. Heureusement, dans la gamme des silicates naturels et synthétiques, les coefficients d'absorption sont tamponnés aussi par les remplacements mutuels d'oxydes. Ainsi, l'analyse des roches acides sera satisfaisante en utilisant des roches acides comme étalon; mais le calcul montre la persistance des variations d'absorption pour des gammes étendues et il n'est pas possible de les négliger dans l'établissement de méthodes générales pour l'ensemble des silicates.

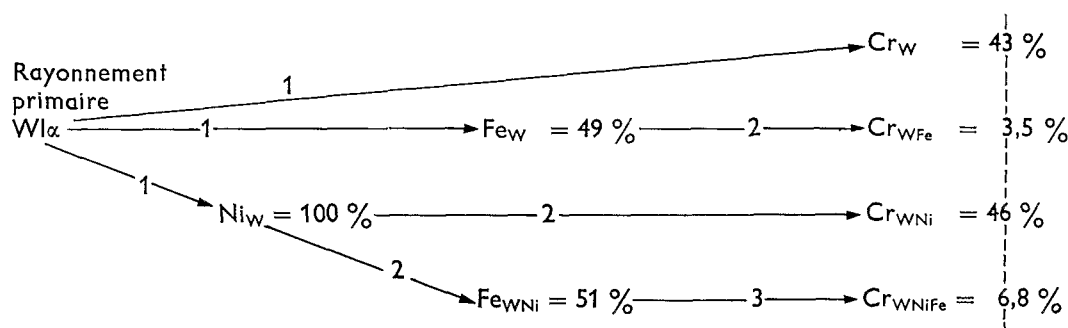
2° Effets d'exaltation

L'intensité de fluorescence X dans un échantillon dépend principalement de l'intensité du rayonnement primaire, mais elle peut être rehaussée par la contribution à l'excitation du rayonnement de fluorescence X provenant de l'échantillon lui-même.

Ainsi, lorsqu'un échantillon ternaire (Ni, Fe, Cr) est soumis au rayonnement « primaire » d'un tube à rayons X (équivalent à $WL\alpha$), le rayonnement de fluorescence X observé $CrK\alpha$ provient non seulement de l'absorption de $WL\alpha$ par l'atome de chrome, mais aussi de l'absorption des rayonnements secondaires $NiK\alpha$ et $FeK\alpha$ émis au sein même de l'échantillon.

Sherman [26] a montré dans une étude théorique (schéma ci-après) l'importance relative de ces effets qui peuvent aller jusqu'à 50 % dans les cas maxima. Ces cas extrêmes ne se rencontrent pas dans les silicates, mais $SiK\alpha$ contribue fortement à l'excitation de $AlK\alpha$.

Alliage NiFeCr de composition Ni=79 %, Fe=6,5 %, Cr= 14,5 %.



Contribution des modes d'excitation : 1 primaire, 2 secondaire, 3 tertiaire.

Comme pour l'absorption la dilution réduit les effets d'exaltation, mais il importe de ne pas les négliger et de penser qu'ils peuvent être très importants.

3^o Méthodes de correction des effets interéléments absorption-exaltation pour les majeurs

E. Bertin [27] donne une classification des différentes méthodes de correction dans l'ordre de leur complexité:

a) Détermination de facteurs empiriques pour la réalisation de mélanges binaires, ternaires. Ils permettent de tenir compte de l'ensemble des conditions opératoires, ainsi que de l'exaltation considérée comme une absorption négative (Lachance [28], Claisse, Quintin [29]).

b) Correction de l'absorption seule à partir des données des tables (Gunn [30]).

c) Détermination mathématique des coefficients interéléments en assimilant le rayonnement primaire à une longueur d'onde effective et en considérant l'exaltation comme une absorption négative (Gunn [31]).

d) Détermination des paramètres fondamentaux en tenant compte de la distribution spectrale du rayonnement incident, des coefficients d'absorption et du rendement de fluorescence (Criss and Birks [32]).

Quel que soit le mode de détermination choisi des coefficients interéléments, on aboutit généralement à un système de n équations à n inconnues, avec des coefficients qui peuvent être simples et conduire à un système d'équations linéaires, ou des coefficients carrés ou croisés pouvant conduire à des systèmes d'équations du 2^e ou 3^e ordre.

Nous avons, pour le cas le plus complexe (Claisse, Quintin [29] et Lachance [28]) :

$$\begin{cases} C_A = R_A [1 + \alpha_{BC}^A C_B + \alpha_{CC}^A C_C + \alpha_{BB}^A C_B^2 + \alpha_{CC}^A C_C^2 + \alpha_{BC}^A C_B \cdot C_C + \dots] \\ C_B = R_B [1 + \alpha_{AC}^B C_A + \alpha_{CC}^B C_C + \alpha_{AA}^B C_A^2 + \alpha_{CC}^B C_C^2 + \alpha_{AC}^B C_A \cdot C_C + \dots] \\ C_C = \dots \end{cases}$$

Pour résoudre le système d'équations, il est nécessaire de mesurer l'ensemble des majeurs, ou de connaître les teneurs non mesurées par l'emploi d'autres méthodes physico-chimiques.

Dans l'analyse des majeurs des silicates, la dilution réduit néanmoins la complexité des effets interéléments et le nombre de coefficients. Dans le tableau IV, nous résumons l'influence de la dilution sur les méthodes de correction. Lorsqu'il y a dilution on dispose de « valeurs approchées » des teneurs et on peut procéder par « itération » pour trouver les teneurs exactes.

e) *Double dilution.* La double dilution (Tertian [33]) apparaît délicate à utiliser dans l'analyse des majeurs en raison des erreurs statistiques dues au faible contraste X entre l'échantillon et le diluant. Mais avec beaucoup de soins dans la préparation et les comptages, elle peut donner de très bonnes corrections ne nécessitant aucune machine à calcul. La double dilution nécessite néanmoins une double préparation.

f) *Étalon interne.* Il n'est pas possible de trouver un étalon interne pour chaque majeur; de plus le temps de mesure serait doublé.

4^o Méthode de correction des effets interéléments absorption-exaltation dans l'analyse des traces dans les silicates

Précédemment, nous avons montré qu'il était possible, dans l'analyse des traces, de négliger les effets de grains; aussi nous travaillerons sur l'échantillon seulement broyé pour étudier les interactions de la matrice silicatée. Sur les éléments traces, ces influences sont beaucoup plus simples que sur les majeurs.

A la suite des travaux d'Hower [34], nous avons montré (Quintin [35]) que la correction était la même pour tous les éléments dont la radiation analytique utilisée est inférieure à la discontinuité $K\alpha$ du fer, soit $\lambda < 1,743 \text{ \AA}$. Dans ces conditions, il n'y a pas d'exaltation et la correction tient compte de la polychromaticité du rayonnement incident.

TABLEAU IV

Méthodes de dosage des éléments majeurs des roches par fluorescence X
Évolution des corrections en fonction de la dilution

Fondants	Dilution	Éléments	Verre	Effets de matrice	Calcul	Compléments
B ₂ O ₇ Li ₂ CO ₃ Li ₂ BO ₃ Li	Faible 1/2 ou 1/3	Tous Na > 0,1 %	Insolubles Ségrégations pour Al, Cr, Ti Coulée difficile Broyage	Corrections non linéaires. Coefficients croisés, rehaussements possibles, $C'_A = C_A(1 + \alpha_B^A C_B + \alpha_C^A C_C + \alpha_{BB}^A C_B^2 + \alpha_{CC}^A C_C^2 + \alpha_{BC}^A C_B C_C + \dots)$	Ordinateur	Chimie pour Fe ⁺⁺ et perte au feu
B ₄ O ₇ Na ₇ B ₂ O ₇ Li ₂ CO ₃ Li ₂ WO ₃ La ₂ O ₃	1/10 ou plus Moyenne	Na > 1 % Mg > 0,5 % Mg < 0,5 %	Bonne dissolution	Correction linéaire $C'_A = C_A(1 + \alpha_B^A C_B + \alpha_C^A C_C + \dots)$ itération : 1 suffisante. Pas de corrections si Famille de roches. Étalons externes. Possibilité réduction du nombre de corrections.	Ordinateur ou Calculatrice ≥ 64 mém. Calculatrice électrique ou Calculatrice électronique	Na < 1 % Canon à électrons Tube sans fenêtre Flamme Absorption atomique Chimie Fe ⁺⁺ et perte au feu
B ₂ O ₇ Li ₂ B ₄ O ₇ Na ₇ CO ₃ Li ₂ WO ₃ La ₂ O ₃	Grande 1/25 ou plus 1/50	Al > 1 % Mg, Na exclus	Ségrégation Mauvais verres	Mauvaise reproductibilité pour les légers Pas de corrections.		ou Canon à électrons Tube sans fenêtre Complexométrie

Nous ne développerons pas le système de correction, mais il suffit de connaître le coefficient d'absorption relatif de l'échantillon par rapport à un oxyde référence SiO₂

$$\mu_r = \left[\frac{\mu_{éch}}{\mu_{SiO_2}} \right]_{1 \text{ Å}} \quad I_0 = I_T \times \mu_r$$

et pour une seule longueur d'onde choisie à 1 Å arbitrairement.

Ampleur de la correction à réaliser. Elle peut aller jusqu'à

$$\left[\frac{\mu_{Fe_2O_3}}{\mu_{SiO_2}} \right]_{1 \text{ Å}} = 8,3$$

soit 800 % et il n'est pas possible de l'ignorer.

— Détermination des μ_r

— par la connaissance de l'analyse chimique des majeurs, il est possible de calculer μ_r à partir des coefficients des tables;

— par l'emploi de la diffusion du rayonnement du tube sur l'échantillon (Quintin [35]);

— par la mesure directe de la transmission (Sahores [36]).

— Double dilution

A condition de réaliser une double fusion et dans le cas où le contraste est élevé entre l'échantillon et le

diluant, on peut utiliser la méthode de double dilution (Tertian [37]). Néanmoins, l'analyse directe sur poudre, par l'absence de préparation et de contamination, par la suppression des dilutions, permet d'exploiter la fluorescence X jusqu'aux limites de sensibilité et reste séduisante pour l'analyse des traces, dans les silicates.

Ces méthodes de correction permettent de se libérer des effets d'absorption-exaltation étendant ainsi le champ d'utilisation de la fluorescence X.

La connaissance de l'ensemble des facteurs et l'utilisation des ordinateurs rendent ces corrections de plus en plus efficaces.

3. — INTERFÉRENCES SPECTRALES

On peut établir un parallélisme entre les trois techniques :

	E.	A. A.	F. X.
Excitation . . .	Arc, étincelle	Cathode	Rayons X
Radiation émise . . .	U. V., Vis.	U. V., Vis.	Rayons X
Analyseur . . .	Prisme, réseau	Prisme, réseau	Cristal
Détecteur . . .	Plaque, film, phototube	Phototube	Compteur
Nature du spectre.	Complexe	Simple	Simple

Le tableau ci-dessus laisse prévoir que l'émission optique est la plus affectée par ces perturbations. On sait qu'elles résultent d'une séparation incomplète de la radiation analytique. On peut les classer en deux catégories :

1. Les superpositions de fond continu ou discontinu

— *En émission*, rappelons que le signal peut comprendre la radiation analytique, le fond (notamment les bandes d'émission CN des électrodes) et, éventuellement, d'autres radiations proches. On sait que l'on observe des variations parfois considérables du fond continu selon les matrices (fig. 14). Le fond peut même être différent d'un échantillon naturel à un étalon synthétique de même composition, ce qui explique que cet effet de matrice ne puisse pas toujours être totalement supprimé.

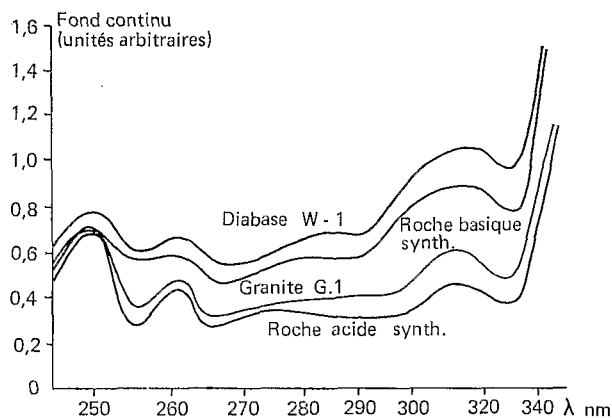


Fig. 14. — Relation entre fond continu et longueur d'onde pour différentes roches (d'après W. C. Tennant et J. R. Sewell [40]).

— *En absorption atomique* (Pinta [39]), on parle de perturbations par absorption moléculaire. Elles seraient causées par des bandes dues à la présence dans la flamme de molécules de tiers corps, volatilisées mais non dissociées, capables d'absorber aussi la radiation analytique. Nous n'insistons pas, car l'existence de ce phénomène n'est pas encore parfaitement démontrée. Néanmoins, il est de fait que le calcium gêne le baryum et le strontium le lithium. Il s'agirait de perturbations de ce type dues respectivement à CaOH et à SrO . Ces perturbations peuvent être, en principe, éliminées instrumentalement par un correcteur d'absorption non atomique.

— *En fluorescence X*, l'échantillon diffuse le rayonnement continu provenant du tube à rayons X en créant un fond continu. Ce dernier est peu gênant pour la détermination des majeurs, car il est stabilisé par la dilution. En revanche, pour les éléments traces moyens et lourds, il réduit considérablement la limite de détection. Une mesure rigoureuse du fond est nécessaire. L'utilisation de filtres permet de réduire le fond continu.

2. Les superpositions de raies

Il est bien connu que, en *spectroscopie d'émission*, ces interférences sont nombreuses. S'il s'agit de spectrographie, on peut souvent choisir sur la plaque photographique une raie convenable, elles ne manquent pas, en fonction du milieu analysé. En *spectrométrie à lecture directe*, l'opération est moins aisée, il est vrai. Toujours est-il que l'utilisation des mêmes raies analytiques (sans oublier l'étalon interne) pour différents types d'échantillons (différentes roches, par exemple) entraîne parfois des erreurs inattendues (exemples Ca et Ti/Cr, Ti/Pd étalon interne). Rappelons aussi qu'il existe toujours une raie du fer plus ou moins intense, voisine de celle de l'élément dosé.

En absorption atomique, ces interférences proprement dites sont tout de même très rares.

Comme pour les bandes, ce sont des superpositions, partielles cette fois, de raies d'émission ou d'absorption. Autrement dit, la séparation de la radiation, soit émise, soit absorbée, est incomplète.

Signalons seulement le cas du sodium dont l'émission de flamme, malgré la modulation, rend pour de nombreux éléments, les lectures difficiles en augmentant le bruit du détecteur, voire même impossibles en le saturant (De Waele [38]). En ce qui concerne le magnésium à 285,2 nm, on trouve une raie du sodium à proximité. Mais pour les autres éléments, également perturbés par le sodium, ce n'est pas le cas. On invoque alors une dispersion parasite atteignant le photomultiplicateur. Ce qui nous ramène au cas précédent.

Remède : réduire la fente, augmenter l'intensité de cathode, intercaler un filtre laissant passer les U. V. Mais, de plus, le sodium semble également produire un fond dans certaines régions du spectre, fond qui pourrait être attribué à l'hydroxyde de sodium.

En fluorescence X, nous étudierons les simples superpositions des raies K et L, d'ordre 1. Il est, en effet, possible par la discrimination énergétique électronique d'éliminer les rayonnements d'ordre 2, créés par les cristaux diffractant selon la relation de Bragg.

Éléments majeurs des silicates

Il n'y a pas d'interférences de ceux-ci entre eux.

Éléments traces dans les silicates

Le spectre X est très simple; de plus, la connaissance de l'échantillon et du problème analytique posé permet de connaître l'ampleur d'une interférence. De toute façon, il est souvent possible de mesurer et de corriger les rehaussements dus à des interférences par des calculs simples en mesurant une autre raie de l'élément.

Dans le tableau V, nous donnons les principales interférences spectrales qui, finalement, sont très limitées et mesurables; seul le vanadium apparaît comme un cas difficile avec les appareils conventionnels de résolution limitée.

TABLEAU V

Ensemble des interférences spectrales critiques dans l'analyse des éléments traces dans les silicates par fluorescence X

Radiation analysée	Radiation interférant	Milieu et Effet	Remède
CoK α	FeK β_1 ErL α_1	Fe ₂ O ₃ > 10 % Co < 100 ppm impossible improbable mais sédiments jusqu'à 10 ppm	CoK β
VK α	TiK β	TiO ₂ > 0,5 % V < 500 ppm impossible	Néant
VK β	CrK α	Cr généralement > V	Néant
CrK α	VK β LaL β_2 CeL β_3	Pas gênant par haute résolution Milieu riche en Terres Rares et autre lanthanides : gêne pour la prise du fond	Dosage La par L α_1 Critique pour Cr \leq 20 ppm et Σ lanthanides grande
MnK α	CrK β EuL α_1	Cr > 1 % rare Mn \gg Eu \neq 2 ppm	Correction possible dosage CrK α
YK α ZrK α CbK α MoK α SnK α SbK α	RbK β SrK β YK β ZrK β AgK β CdK β	Des dosages simultanés permettent de corriger ces interférences mineures les teneurs de ces éléments étant dans le même ordre de grandeur dans les silicates	Dosage RbK α Dosage SrK α Dosage YK α Dosage ZrK α Dosage AgK α Dosage CdK α

Superposition de raies caractéristiques provenant du tube (anticathode) ou de l'ensemble des pièces se trouvant sur le trajet optique du rayonnement X

— On dispose de tubes à anticathodes variées (Cr, Mo, Ag, W, Au) et il suffit d'en changer lorsqu'une interférence est critique.

— Il est moins facile d'éliminer les impuretés de construction, notamment Cu, Ni, Cr. Le cas du cuivre est le plus critique, sa pollution apparente varie, selon les constructeurs, de 20 à 200 ppm.

CONCLUSION

Nous avons tenté de mettre en évidence l'influence des effets de matrice sur les résultats analytiques et essayé de dégager les méthodes de correction ou les moyens de stabilisation de ces effets; notre étude devrait permettre une recherche plus systématique des conditions opératoires.

Ainsi, en spectroscopie d'émission et de fluorescence X, la nature cristalline et granulométrique de l'échantillon influence grandement l'intensité de la radiation mesurée; on y remédie par une fusion dans un tampon convenable. Notons, en outre, que, en fluorescence X, l'effet physique, souvent très important, peut être chiffré, donc localisé, mais la complexité des phénomènes rend difficile la correction de manière quantitative et il est préférable d'éviter les zones de transition granulométrique ou encore de recourir à une fusion.

Mais ce sont probablement les effets chimiques et physico-chimiques qui sont les plus perturbants en émission comme en absorption atomique; ils résultent de la formation de composés interéléments de volatilité

différente, qui interviennent dans le processus d'atomisation, atteignant par conséquent aussi bien l'absorption que l'émission. En fluorescence X, l'effet chimique résulte de l'absorption (ou de l'exaltation) de la radiation de fluorescence par les constituants de la matrice; des méthodes mathématiques plus ou moins complexes permettent souvent de corriger quantitativement ces effets.

En émission et en absorption atomique, on tend à employer des tampons spectrochimiques, mais en fluorescence X, l'addition d'un composé quelconque, ne produisant aucune réaction chimique, a pour but de stabiliser l'absorption du rayonnement X.

L'étalonnage interne peut être utilisé dans les trois méthodes avec plus ou moins de succès.

On peut souvent, en analyse de routine, considérer les silicates comme une matrice chimiquement « homogène » dont les variations sont finalement faibles d'un échantillon à l'autre (ce cas favorable en spectrométrie d'émission et d'absorption atomique est plus exceptionnel en fluorescence X où la variation des coefficients d'absorption est la règle générale et habituelle).

Un étalonnage à partir d'une matrice « similaire », associée à un tampon « spectral », est un moyen commode et efficace pour corriger les effets interéléments, en particulier dans l'analyse des traces.

En spectrométrie d'absorption atomique et en fluorescence X, les interférences spectrales n'ont, en général, que des effets secondaires et connus. En revanche, elles sont fréquentes en spectrographie d'arc ou d'étincelle : des superpositions de raies sont toujours à craindre, elles sont le plus souvent décelables en spectrométrie photographique, elles risquent de passer parfois inaperçues en spectrométrie à lecture directe.

En conclusion, ces effets, loin d'être négligeables, peuvent, la plupart du temps, lorsqu'ils sont connus, être valablement corrigés; les milieux silicatés, ainsi que nous l'avons souligné, sont naturellement « tamponnés », ce qui, dans l'analyse de routine, minimise, plus ou moins, selon les méthodes, les effets de matrice.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BESNUS, Y., LUCAS, J. : Méthode de dosage de 18 éléments majeurs et traces dans les roches sédimentaires et les produits d'altération par spectrométrie à lecture directe. Actes du Colloque National C. N. R. S., Nancy, 93-106, 1968.
- [2] ECREMENT, F. : Réduction de l'effet de matrice en spectrographie d'émission à l'aide des fondants minéraux. Actes du Colloque National C. N. R. S., Nancy, 174-183, 1968.
- [3] KOIRTYOHANN, S. R., PICKETT, E. E. : A new type of interference in atomic absorption or emission measurements with the premixed nitrous oxide-acetylene flame. *Anal. Chem.*, **40**, 13, 1068-2070, 1968.
- [4] RIANDEY, C., PINTA, M. : Techniques d'analyse par absorption atomique, avec étalon interne et correction de fond. Application aux roches, aux sols et aux eaux. Comm. au 3^e CISFA, 1971, à paraître chez Adam Hilger Ltd.
- [5] QUINTIN, M. : Rayons X et Sciences de la Terre, Monaco. Compte Rendu Siemens, **32**, 1969.
- [6] CLAISSE, F., SAMSON, C. : Effets des hétérogénéités en fluorescence X. Ministère Richesses Naturelles Prov. du Québec, Canada, 1962.
- [7] QUINTIN, M., NICOLAS, J., DOUILLET, P. : *Bull. du Groupe Français des Argiles*, XIX, fasc. 1, 5-21, 1967.
- [8] QUINTIN, M., NICOLAS, J., DOUILLET, P. : Utilisation de la méthode des poudres sans fusion ni pastillage pour le dosage rapide de K, Ca, Ti, Mn et Fe dans les roches silicatées à l'aide de la fluorescence des rayons X. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, XXXIX, 469-476, 1966.
- [9] BOUMANS, P. W. J. M. : Theory of spectrochemical excitation. Hilger and Watts, Ltd., Londres, 1966.
- [10] TRICHE, H., BUTTI, C., BESOMBES-VAILHE, J. : Étude de la volatilisation et des réactions chimiques dans la torche à plasma. Application aux mélanges d'oxydes réfractaires et de carbone. *Méth. Phys. Anal.*, **4**, 4, 379-387, 1968.
- [11] GERMANIQUE, J. C. : Absorption atomique, spectrométrie d'émission à lecture directe. Comparaison dans le dosage de traces dans les roches basiques. Thèse, Lyon, 1971.
- [12] GOVINDARAJU, K. : Emploi de fondants et de résines échangeuses d'ions pour l'élimination de l'effet de matrice et dosage quantométrique des éléments en traces dans les silicates. Actes du Colloque National C.N.R.S., Nancy, 134-142, 1968.
- [13] URBAIN, H., VARLOT, M. : Étude des interférences physico-chimiques dans la détermination de l'aluminium par absorption atomique (flamme protoxyde d'azote-acétylène). *Méth. Phys. Anal.*, **6**, 373-383, 1970.
- [14] HALLS, D. J., TOWNSHEND, A. : A study of some interferences in the atomic absorption spectrophotometry of magnesium. *Anal. Chim. Acta*, **36**, 278, 1966.
- [15] RUBESKA, I., MOLDAN, B. : The mechanisms of interferences effects and their elimination in the determination of alkaline earth metal by flame photometry. *Anal. Chim. Acta*, **37**, 421, 1967.
- [16] SASTRI, V. S., CHAKRABARTI, C. L., WILLIS, D. E. : Some aspects of chemical interferences in atomic absorption spectroscopy. *Talanta*, **16**, 1093, 1969.
- [17] SINGHAL, K. C., SRINIVASA, V. K., BANERJEE, B. K. : Phosphate interference on calcium in flame spectrometry. *Technology, India*, **6**, 2 et 3, 145-148, 1969.
- [18] SPITZ, J., UNY, G., ROUX, M., BESSON, J. : Contribution à l'étude de l'interférence du phosphore dans le dosage du calcium par spectrométrie d'absorption atomique. *Spectrochim. Acta*, **24 B**, 399, 1969.
- [19] RIANDEY, C. : Causes et mécanismes des interactions chimiques en phase condensée en spectrométrie d'absorption atomique. *Chim. Anal.*, **53**, 439, 1971.
- [20] RUBESKA, I. : Sur les interférences de volatilisation de l'élément dosé en spectrométrie de flamme. *Méth. Phys. Anal.*, n° spécial 3^e C. I. S. A. F. A., 61-70, 1971.
- [21] RUBESKA, I., MIKSOUSKY, M. : Interférences on tin in the argon-hydrogen and nitrogen-hydrogen diffusion flames. *Atom. Abs. Newsletter*, **11**, 3, 57, 1972.
- [22] DEBRAS-GUÉDON, J. : Contribution à l'étude du mécanisme d'action des composés organiques sur l'émission spectrale des éléments dans la flamme oxy-acétylénique. Thèse, Paris, 1968.
- [23] JENKINS, DE VRIES : Phillips Technical Library, Practical X-Ray spectrometry, **22**, 1-19-1967.
- [24] CLAISSE, F. : Techniques de préparation d'échantillons pour l'analyse par fluorescence X. Ministère des Mines. Prov. du Québec, Canada. R. P. n° 402, p. 2, formule 1, 1960.
- [25] ROSE, ADLER, FLANAGAN : X-ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals. *Applied Spectroscopy*, **17**, 81, 1963.
- [26] SHERMAN, J. : The theoretical deviation of fluorescent X-ray intensities from mixture. *Spectrochim. Acta*, **7**, 294, 1955.
- [27] BERTIN, E. : Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. Plenum Press, New York, London, 1969.
- [28] LACHANCE, G. R., TRAILL. : A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis. *Canadian Spectroscopy*, **11**, n° 2, 3, 1966.
- [29] CLAISSE, F., QUINTIN, M. : Generalization of the Lachance-Trail method for the correction of the matrix effect in X-ray fluorescence analysis. *Canadian Spectroscopy*, **12**, 4, 129, 1967.
- [30] GUNN, B. : Matrix corrections for X-ray fluorescence spectrometry by digital computer. *Canadian Spectroscopy*, **12**, 41, 1967.
- [31] GUNN, B. : The incident alternation factor in X-ray emission analysis and the determination of some heavy elements in standard rocks. *Canadian Spectroscopy*, **12**, 5, 163, 1967.
- [32] CRISS, J. W., BIRKS, L. S. : Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry. *Analytical Chemistry*, **40**, 1080, 1968.
- [33] TERTIAN, R. : Analyse des roches par une méthode de fluorescence X comportant une correction précise pour l'effet inter-élément. *X-Ray Spectrometry*, **1**, 83, 1972.
- [34] HOWER, J. : Matrix corrections in the X-ray spectrographic trace element analysis of rocks and minerals. *American Mineralogist*, **44**, 19, 1959.
- [35] QUINTIN, M. : Analyse non destructive des éléments en traces dans les roches silicatées. Colloque National C. N. R. S., n° 923, 75, 1968.
- [36] SAHORES, J. : Correction des effets de matrice en fluorescence X. Colloque National C. N. R. S., n° 923, 49, 1968.
- [37] TERTIAN, R. : Contrôle de l'effet de matrice en fluorescence X et principe d'une méthode quasi absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide. *Spectrochim. Acta*, **23 B**, 305, 1968.
- [38] DE WAELE, M. : Étude des interférences sur la détermination par photométrie d'absorption atomique dans la flamme. Cas des éléments Ca, Mg, Co, Cu, Fe, Mn et Zn dans les extraits de sol et les végétaux. Dissertation de Doctorat, Gembloux, 1969.
- [39] PINTA, M. et coll. : Spectrométrie d'absorption atomique. Masson et Cie, O. R. S. T. O. M., éd. Paris. Interactions : C. Riandey, p. 129. Conditions optimales : M. Pinta, p. 201, 1971.
- [40] TENNANT, W. C., SEWELL, I. K. : Direct reading spectrochemical determination trace element in silicates incorporating automatic background and matrix corrections. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 645, 1969.

Manuscrit reçu le 31 janvier 1973

