

DÉTERMINATION DES TRACES DANS LES SOLS ET LES ROCHES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (*)

par M. PINTA et C. RIANDEY
ORSTOM, Laboratoire de Spectrographie, Bondy.

Les connaissances que l'on a aujourd'hui en absorption atomique permettent d'envisager une méthode générale pour la détermination des traces dans les roches et les sols. L'échantillon étant mis en solution selon des méthodes classiques, le dosage des traces n'exige qu'une dilution convenable pour amener le ou les éléments déterminés dans la gamme des concentrations optimales, cette dilution avec addition d'un tampon spectral permet la réduction des interactions; les conditions opératoires sont données pour magnésium, calcium, potassium, sodium, vanadium, chrome, manganèse, cobalt, nickel, cuivre, zinc, plomb... Quelques résultats comparatifs avec d'autres méthodes sont rapportés pour calcium, manganèse, nickel, cuivre.

Traces determination in soils and rocks by atomic absorption spectrophotometry.

The knowledge that we have to-day in atomic absorption permits to consider the possibility of a general method for traces determination in rocks and soils. The sample being put into a solution according to classical methods, traces titration requires only a suitable dilution for bringing the element, or the considered elements into the suitable concentration range, this dilution with addition of a spectral buffer permits the decreasing of interactions; operating conditions are given for magnesium, potassium, sodium, vanadium, chromium, manganese, cobalt, nickel, copper, zinc, lead... A few results comparative with other methods are reported for calcium, manganese, nickel, copper.

1. Introduction.

La spectrophotométrie d'absorption atomique étant aujourd'hui d'usage courant pour la détermination des éléments majeurs dans les milieux naturels, en particulier les roches et les sols, c'est au dosage des traces que l'on s'intéresse maintenant; les travaux encore peu nombreux dans la littérature scientifique sur l'absorption atomique intéressent le plus souvent des problèmes particuliers: dosage d'un élément déterminé dans un milieu bien précis; parmi les études générales sur le dosage des traces dans les milieux minéraux naturels, on peut rappeler les travaux de BILLINGS et ADAMS (2), RAGLAND et BILLINGS (15), TRENT et SLAVIN (17), INGAMELLS (12).

Les travaux particuliers sont plus nombreux: il s'agit en général d'application à des problèmes précis. On peut retenir les travaux suivants, élément par élément, dans les roches de toutes sortes, les sols, extraits de sols, les minerais...

— Alcalins: (Na, K, Li, Rb) DAVID (5), LACY (13), STUPAR (16);

(*) Communication présentée au 29^e Congrès du GAMS, Paris, 1968.

— magnésium: DAVID (5), HAMEAU (9), HENRIKSEN, NESBITT (14), WILLIAMS *et al.* (20);
— alcalino-terreux (Ca, Sr) HAMEAU (9), TRENT (18), DAVID (5);
— zinc: BELT (1), BURREL (3), FIXMAN et BOUGHTON (8);
— cuivre: BELT (1);
— molybdène: BUTLER (4), DAVID (6);
— argent: HUFFMAN *et al.* (11), FIXMAN et BOUGHTON (18);
— mercure: WAUGHN et Mc CARTHY (19);
— cadmium: FIXMAN et BOUGHTON (8), FARRAR (7)...

Il nous a semblé utile d'étudier les conditions générales de routine permettant le dosage par « absorption atomique » des éléments tels que K, Na, Mg, Ca, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, V, Co, Sr... dans les milieux naturels d'intérêt géologique, pédologique, agronomique. C'est en effet une préoccupation importante à l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (ORSTOM) car les problèmes de mise en valeur exigent une connaissance de plus en plus approfondie du milieu naturel (roches, sols, eaux...).

Au point de vue chimique, l'objectif qui en résulte est l'analyse de routine, c'est-à-dire la détermination dans des conditions expérimentales de série, de tous les éléments chimiques présentant un intérêt.

Il fallait rechercher des conditions opératoires applicables, dans la mesure du possible, à la diversité des milieux étudiés, à la préparation des échantillons et au dosage des éléments.

Nous nous sommes bornés un premier temps à l'étude des roches et des sols classiques: on peut admettre qu'il s'agit de milieux dont la composition chimique est la suivante:

silice: 40 à 70 %;
alumine: 5 à 30 %;
oxyde ou hydroxyde de fer: 2 à 30 %;
oxyde de titane: 0,1 à 2 %;
oxyde de calcium: 0,1 à 5 %;
oxyde de magnésium: 0,1 à 5 %;
oxyde de sodium: 0,05 à 2 %;
oxyde de potassium: 0,01 à 1 %.

A cela s'ajoutent de nombreux éléments à l'état de traces (0 à 1 000 ppm ou plus): lithium, rubidium, strontium, baryum, vanadium, chrome, molybdène,

manganèse, cobalt, nickel, cuivre, argent, zinc, cadmium, mercure, bore, gallium, étain, plomb... Certains de ces éléments, on l'a vu, ont déjà fait l'objet de recherches et de publications. Notre but était d'élaborer des méthodes simples et uniformes, ne nécessitant pas une préparation d'échantillon propre à chaque élément, ni des conditions de dosage entraînant des modifications notoires d'appareillage. C'est en effet à l'aide de matériel classique que les mesures sont effectuées. Il faut rappeler toutefois que l'analyse de série par photométrie de flamme doit être conçue avec une distribution automatique des échantillons et avec un enregistrement graphique (ou numérique) des résultats.

2. Préparation des échantillons.

2.1. — *Attaques et solubilisation.*

Nous avons retenu les méthodes d'attaques acides plutôt que celles par fusion alcaline, ceci pour ne pas introduire d'éléments étrangers susceptibles de perturber les dosages.

Les méthodes classiques n'ont pas à être décrites ici :

1° Pour les roches, les minéraux, les sédiments, nous avons adopté l'attaque sulfo-nitro-fluorhydrique (ou perchloro-fluorhydrique) jusqu'à volatilisation totale du silicium sous forme d'acide fluosilicique, suivie d'une reprise chlorhydrique du résidu. Il importe toutefois de veiller à l'élimination totale du silicium, responsable d'interactions sur la plupart des éléments. En outre, tout excès d'acide (fluorhydrique, nitrique, sulfurique, perchlorique) doit être éliminé de manière à reprendre le résidu de l'attaque par un milieu acide connu (acide chlorhydrique à 5 ou 10 %). L'expérience montre que tous les dosages sont possibles et faciles en solution chlorhydrique à 5 %.

2° Pour les sols, les argiles et certaines roches altérées, nous recommandons l'attaque sulfonitrique suivie d'une reprise chlorhydrique du résidu, avec insolubilisation quantitative de la silice. Les excès d'acide sont encore éliminés de manière à solubiliser finalement le résidu dans un milieu chlorhydrique à 5 ou 10 %.

3° Pour les minerais, l'attaque est essentiellement fonction du type de minerai analysé. Une attaque nitrique-fluorhydrique convient souvent, en particulier pour les minerais de cuivre, zinc, nickel, plomb; la durée de digestion et les quantités d'acides dépendent du minerai. Cependant, on peut être amené dans certains cas à utiliser les fusions alcalines, aux carbonates, aux borates ou aux pyrosulfates;

les fortes quantités d'anions et de cations qui en résultent dans la solution d'analyse peuvent avoir pour effet de réduire la sensibilité et d'introduire des interactions.

2.2. — *Prise d'essai et volume final.*

En ce qui concerne la prise d'essai d'échantillon et le volume final de la solution, nous retenons d'une façon générale les deux conditions opératoires suivantes :

1° Pour les éléments Na, K, Ca, Mg : 1 g d'échantillon solubilisé finalement dans 250 ml d'un milieu chlorhydrique à 5 %. Ces éléments sont, dans les milieux étudiés, entre 25 et 10 000 ppm.

2° Pour des éléments en traces plus faibles (5 à 1 000 ppm) : Sr, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb... la prise d'essai est de 2,5 g, le volume final 100 ml (HCl 5 à 10 %).

Ce sont là des conditions générales susceptibles de modifications en fonction des exigences de la méthode.

3. Méthodes de dosages.

3.1. — *Principes généraux.*

Les solutions ci-dessus préparées sont diluées en fonction de chaque dosage de manière à :

- amener l'élément dosé dans la gamme des concentrations optimales,
- corriger ou réduire au maximum les interactions dues aux éléments étrangers : ceci est généralement obtenu par addition d'un tampon spectral à base de chlorure de lanthane,
- uniformiser l'acidité du milieu.

Nous avons voulu corriger au maximum les interactions rencontrées sur chaque dosage par addition d'un tampon spectral (LaCl_3) de manière à n'avoir pas à tenir compte des éléments majeurs présents (Al, Fe, Ca...). Ainsi les dosages ne nécessitent pas une connaissance rigoureuse de la composition chimique du milieu; l'étalonnage est effectué à partir de solutions simples, contenant l'élément dosé selon une gamme convenable, le tampon spectral, l'acide utilisé dans la préparation des solutions d'analyses.

3.2. — *Modes opératoires.*

Ils sont résumés dans les tableaux I à XIII; on y trouve les données suivantes :

- domaine des concentrations dosables dans le milieu étudié,

b) les conditions de préparation de la solution,
 c) les interactions que l'on est susceptible de rencontrer dans les milieux naturels classiques: roches, sols... Il n'est pas question de décrire le processus physicochimique de ces interactions; nous indiquons pour chaque élément étudié, les éléments interférants, en précisant si l'interaction se traduit par une augmentation *faible* (+) ou *forte* (++) de l'absorption, ou inversement par une réduction *faible* (—) ou *forte* (— —) de l'absorption mesurée,
 d) le moyen proposé pour la correction des interactions,

e) les conditions de préparation de la solution d'analyse à partir de la solution de l'échantillon; la dilution varie selon les cas: 9/10 (9 ml d'échantillon dans 10 ml) 5/10, 1/10...

f) les conditions de préparation des étalons; chaque fois le produit de base (sel ou métal) est indiqué. Il importe d'utiliser des produits « *purs pour analyse* »,

g) des conditions spectrales: elles sont données avec un caractère aussi général que possible; par « *cathode creuse* » ordinaire, on entend les lampes classiques. Dans certains cas nous préférons les lampes à *haute énergie spectrale* (High spectral output WESTINGHOUSE ou *haute brillance de ASL*).

La flamme air-acétylène est le plus souvent employée; les débits des gaz sont indiqués en particulier lorsque le rapport des débits *comburant/combustible* a un rôle important sur l'absorption; la région de la flamme a également une influence sur l'intensité de l'absorption.

3.2.1. — Sodium (tableau I).

Ce dosage, en fait peu étudié par les auteurs puisqu'il ne pose pratiquement pas de problèmes en « *émission de flamme* », ne pose d'ailleurs pas plus de difficultés en « *absorption atomique* ». Les interactions sont faibles sauf avec le titane qui présente un effet dépressif relativement important sur le sodium: des teneurs de 0,1 à 1 % de titane dans les roches ou sols sont gênantes; le lanthane corrige facilement les interactions de ces milieux. Les interactions des sulfates, phosphates, nitrates, du calcium, sont en général négligeables dans des roches et sols classiques.

La gamme des dosages est ici entre 0,01 et 10 µg Na/ml, au delà la courbe d'étalonnage s'incurve notablement. La flamme recommandée est à air-acétylène; le rendement est amélioré en refroidissant la partie supérieur du brûleur; la flamme air-propane convient également.

TABLEAU I

Sodium.
Conditions opératoires.

<i>Concentrations dosables :</i>
25 à 10 000 ppm.
<i>Solubilisation de l'échantillon :</i>
1 g dans 250 ml HCl 5 % (élimination de la silice).
<i>Interactions :</i>
Fe(—), Ti(— —), K(—), Mg(+).
<i>Correction des interactions :</i>
addition de LaCl ₃ .
<i>Préparation de la solution d'analyse :</i>
Dilution de la solution d'échantillon (2 à 10). Pour avoir : Na 0,01 à 10 µg/ml. La 0,5 % HCl 5 %.
<i>Préparation des étalons :</i>
à partir de NaCl à 100 µgNa/ml. Pour avoir : Na 0, 0,1, 0,5, 1, 2,5, 5, 7,5 et 10 µg/ml. La 0,5 % HCl 5 %
<i>Conditions spectrales :</i>
Source : « cathode creuse » « High spectral output ». Radiation : 5 890-5 896 Å. Flamme : air-acétylène normale (brûleur refroidi). Région de la flamme : panache au voisinage du cône. Récepteur : PM sensible ultraviolet ou rouge (XP 1003).
<i>Remarques :</i>

3.2.2. — Potassium (tableau II).

On peut faire les mêmes remarques que pour le sodium. Quelques faibles interactions sont à craindre (Al, Fe, Ca, Na). On les corrige facilement par addition de lanthane (1 % dans la solution d'analyse). La sensibilité du dosage du potassium est liée à la sensibilité du photomultiplicateur utilisé, il doit être sensible à 7 665 Å.

TABLEAU II

Potassium.
Conditions opératoires.

<i>Concentrations dosables :</i>
50 à 10 000 ppm.
<i>Solubilisation de l'échantillon :</i>
1 g dans 250 ml HCl 5 % (élimination de la silice).
<i>Interactions :</i>
Al(—), Fe(— —), Ca(—), Na(+).
<i>Correction des interactions :</i>
addition de LaCl ₃ .

Préparation de la solution d'analyse :

Dilution de la solution de l'échantillon (5 à 10).
 Pour avoir : K 0,02 à 10 µg/ml;
 La 1 %.
 HCl 5 %.

Préparation des étalons :

à partir de KCl à 100 µg K/ml.
 Pour avoir : K 0, 0,1, 0,5, 1, 2,5, 5, 7,5 et 10 µg/ml.
 La 1 %.
 HCl 5 %.

Conditions spectrales :

Source : « cathode creuse » « High spectral output ».
 Radiation : 7 665 Å.
 Flamme : air-acétylène normale (brûleur refroidi).
 Région de la flamme : panache au-dessus du cône.
 Récepteur : PM sensible au « rouge » (XP 1003).

Remarque :

L'absorption augmente avec le débit d'acétylène.

3.2.3. — *Magnésium* (tableau III).

On peut déterminer aisément de 10 à 10 000 ppm de magnésium dans les roches et les sols. Le fer et l'aluminium présentent une interaction nette et dépressive sur l'absorption atomique du magnésium ; elle est corrigée dans un milieu à 0,5 % de lanthane. La silice doit être totalement éliminée. La gamme de dosages est entre 0,01 et 5 µg Mg/ml ; à partir de 1 µg Mg/ml la courbe d'étalonnage commence à s'incurver.

TABLEAU III

Magnésium.
Conditions opératoires.

Concentrations dosables :

10 à 10 000 ppm.

Solubilisation de l'échantillon :

1 g dans 250 ml HCl 5 % (élimination de la silice).

Interactions :

Al(— —), Fe(—).

Correction des interactions :

addition de LaCl₃.

Préparation de la solution d'analyse :

Dilution de la solution de l'échantillon (2 à 10).
 Pour avoir : Mg 0,01 à 5 µg/ml.
 La 0,5 %.
 HCl 5 %.

Préparation des étalons :

à partir de Mg métal en solution dans HCl à 100 µg Mg/ml.
 Pour avoir : Mg 0, 0,1, 0,5, 1, 2,5, 5. µg/ml
 La 0,5 %.
 HCl 5 %.

Conditions spectrales :

Source : « cathode creuse » Mg ou mieux Mg-Ca ordinaire.
 Radiation : 2 852 Å.
 Flamme : air-acétylène, normale.
 Région de la flamme : panache.
 Récepteur : PM (ultraviolet).

3.2.4. — *Calcium* (tableau IV).

L'interaction de l'aluminium et du fer est importante, elle diminue relativement aux faibles concentrations, on la corrige par addition de chlorure de lanthane (pour faire 1 %). On doit donc diluer le plus possible la solution d'analyse, pour avoir entre 0,1 et 20 µg/ml. Si la solution de l'échantillon n'est pas diluée au moins 20 fois, on peut craindre, malgré l'addition de lanthane, que des interactions subsistent ; dans ce cas, on utilise un étalonnage complexe. La flamme doit être réductrice (excès d'acétylène).

TABLEAU IV

Calcium.
Conditions opératoires.

Concentrations dosables :

500 à 10 000 ppm.

Solubilisation de l'échantillon :

1 g dans 250 ml HCl 5 % (élimination de la silice).

Interactions :

Al(— —), Fe(—).

Correction des interactions :

addition de LaCl₃.

Préparation de la solution d'analyse :

Dilution de la solution de l'échantillon (20 à 50).
 Pour avoir : Ca 0,1 à 20 µg/ml.
 La 1 %.
 HCl 5 %.

Préparation des étalons :

à partir de CaCO₃ et HCl à 100 µgCa/ml.
 Pour avoir : Ca 0, 0,25, 0,5, 1, 2,5, 5, 10, 15 et 20 µg/ml.
 La 1 %.
 HCl 5 %.

Conditions spectrales :

Source : « cathode creuse » Ca ordinaire.
 Radiation : 4 226 Å.
 Flamme : air-acétylène (réductrice).
 Région de la flamme : 7 mm au-dessus du brûleur.
 Récepteur : PM ultraviolet.

Remarques :

Pour les teneurs de Ca entre 25 et 500 ppm dans les échantillons il y a lieu soit de séparer les hydroxydes de Fe et Al par précipitation à l'ammoniaque et déterminer Ca dans le filtrat après élimination des sels d'ammonium ; soit d'utiliser un étalonnage en milieu complexe (Al, Fe, Ti, Na, K) à déterminer pour chaque type d'analyse. Dans les deux cas le dosage est fait sur la solution à 1 g d'échantillon dans 250 ml.

3.2.5. — *Strontium* (tableau V).

Les interactions sont nombreuses et importantes (Al, Fe, Ti, Ca, Na, K...). Il convient encore de diluer le plus possible la solution de l'échantillon (solution

TABLEAU V
Strontium.
Conditions opératoires.

<i>Concentrations dosables :</i>
80 à 1 000 ppm.
<i>Solubilisation de l'échantillon :</i>
2,5 g dans 100 ml HCl 5 % (élimination de la silice).
<i>Interactions :</i>
Al(— —), Fe(—), Ti(— —), Ca (+) aux faibles concentrations 500 mg/ml et — aux fortes concentrations, Na(+), K(+).
<i>Correction des interactions :</i>
addition de LaCl ₃ ou séparation des hydroxydes de Fe et Al.
<i>Préparation de la solution d'analyse :</i>
1° dilution de la solution de l'échantillon (20) pour avoir Sr 0,1 à 20 µg/ml, La 1 %, HCl 5 %.
2° précipitation des hydroxydes Al et Fe à NH ₄ OH, élimination des sels ammoniacaux, mise au volume de 100 ml avec addition de LaCl pour faire 1 % en présence de HCl 5 %.
<i>Préparation des étalons :</i>
à partir de SrCO ₃ et HCl, solution à 100 µgSr/ml.
Pour avoir, pour dosage direct :
Sr 0, 0,1, 0,5, 1, 2,5 µg/ml; La, 1 %; HCl 5 %.
Pour dosage après séparation des hydroxydes :
Sr 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20 µg/ml; La, 1 %; HCl 5 %.
<i>Conditions spectrales :</i>
Source : « cathode creuse » « High spectral output ».
Radiation : 4 607 Å.
Flamme : air-acétylène réductrice (air 11,5 l/mn, C ₂ H ₂ 1,8 l/mn).
Région de la flamme : panache 4 à 7 mm au-dessus du brûleur.
Récepteur : PM ultraviolet.
<i>Remarques :</i>
Il est également intéressant d'utiliser des étalons complexes contenant Fe, Al, Ca... (concentrations à déterminer selon le type d'échantillon) en présence de La 1 %.

à 1 g dans 100 ml), 20 fois au moins, avec addition de lanthane (1 %), il faut cependant que le strontium soit finalement entre 0,1 et 20 µg/ml, ce qui peut être incompatible avec la teneur en strontium de l'échantillon; il reste dans ces conditions à séparer les éléments Fe et Al par précipitation des hydroxydes. Dans tous les cas on améliore la qualité des dosages à l'aide d'étalonnage complexe contenant les éléments majeurs, mais également le lanthane comme correcteur d'interactions. La flamme doit, comme pour le calcium, être réductrice.

3.2.6. — *Vanadium* (tableau VI).

Le dosage est possible si l'élément est supérieur à 50 ppm dans l'échantillon, et à 1 µg/ml dans la solution d'analyse. La flamme la plus convenable est la flamme protoxyde d'azote-acétylène (avec excès d'acétylène). L'aluminium présente une forte interaction qui se traduit par une augmentation de l'absorption atomique du vanadium; l'aluminium déplace l'équilibre $V + O \rightleftharpoons VO$ dans le sens (1);

l'addition d'aluminium conduit d'ailleurs à un palier, si bien que l'on élimine pratiquement cette interaction en ajoutant aux solutions d'échantillons et d'étalons une quantité convenable de chlorure d'aluminium (300 µg Al/ml pour des teneurs de vanadium entre 0,5 et 25 µg/ml). Mais pour obtenir une meilleure

TABLEAU VI
Vanadium.
Conditions opératoires.

<i>Concentrations dosables :</i>
50 à 1 000 ppm.
<i>Solubilisation de l'échantillon :</i>
2,5 g dans 100 ml (ou 50 ml) HCl 5 % (élimination de la silice).
<i>Interactions :</i>
Al(+ +), Fe(—).
<i>Correction des interactions :</i>
1° addition de AlCl ₃ en quantité convenable.
2° séparation de V par extraction du complexe V-cupferon dans la MIBC.
<i>Préparation de la solution d'analyse :</i>
1° dilution de la solution de l'échantillon pour avoir V entre 0,5 et 25 µg/ml dans HCl 5 % et Al 300 µg/ml,
2° extraction du complexe V-cupferon sur 100 ml de solution d'échantillon par 10 à 20 ml de MIBC.
<i>Préparation des étalons :</i>
à partir de NH ₄ VO ₃ solution à 1 000 µgV/ml dans HCl.
Pour avoir :
1° V 0, 5, 10, 25, 50, 75, 100 µg/ml.
AlCl ₃ pour faire 300 µgAl/ml.
HCl 5 %.
2° En milieu organique : extraction du complexe V-cupferon par la MIBC pour faire une gamme de 0 à 100 µg/ml.
<i>Conditions spectrales :</i>
Source : « cathode creuse » ordinaire.
Radiation : 3 184 Å.
Flamme : Protoxyde d'azote-acétylène (réductrice), N ₂ O 4,8 l/mn, C ₂ H ₂ 3,6 l/mn.
Région de la flamme : cône rose partie supérieure.
Récepteur : PM ultraviolet.
<i>Remarques :</i> L'extraction du complexe V-cupferon permet de déterminer des teneurs en vanadium de 4 à 100 ppm.

sensibilité, on doit séparer le vanadium sous forme de complexe au cupferron par extraction dans la méthylisobutylcétone (MIBC). Dans tous les cas, la courbe d'étalonnage est linéaire jusqu'à 100 µg V/ml.

3.2.7. — *Chrome* (tableau VII).

Le dosage est effectué entre 20 et 2 000 ppm de chrome. Les interactions sont faibles (Al, Fe, Cu). L'addition de 1 % de lanthane les corrige, il faut avoir entre 0,1 et 50 µg Cr/ml dans la solution d'analyse. Si le chrome est inférieur à 20 ppm, on doit l'extraire dans la MIBC après oxydation en Cr (VI). Pour le dosage en milieu aqueux, la flamme doit être réductrice (excès d'acétylène).

TABLEAU VII

Chrome.
Conditions opératoires.

Concentrations dosables :
20 à 2 000 ppm.

Solubilisation de l'échantillon :
2,5 g dans 100 ml HCl 5 à 10 % (élimination de la silice).

Interactions :
Al(—), Fe(—), Ca(—).

Corrections des interactions :
1° addition de LaCl₃.
2° extraction de Cr(VI) dans la méthylpentanone.

Préparation de la solution d'analyse :
Dilution de la solution de l'échantillon au 9/10 avec addition d'une solution de La à 10 % pour avoir LaCl, 1 %, et Cr entre 0,1 et 50 µg/ml.

Préparation des étalons :
à partir de K₂Cr₂O₇ à 1 000 µg/ml de Cr.
Pour avoir :
1° Cr 0, 1, 2,5, 5, 7,5, 10 µg/ml.
La 1 %.
HCl 5 %.
2° Cr 0, 10, 20, 30, 40, 50 µg/ml.
La 1 %; HCl 5 %.

Conditions spectrales :
Source : « cathode creuse » « High spectral output ».
Radiation : 3 579 Å.
Flamme : air-acétylène, (air 11,5 l/mn, C₂H₂ 1,8 l/mn).
Région de la flamme : panache au voisinage du cône.
Récepteur : PM ultraviolet.

Remarques :
On améliore la sensibilité du dosage du chrome par extraction du Cr(VI) dans la méthyl 4-pentanone 2; le chrome doit être au préalable oxydé en Cr (VI) au peroxydisulfate de potassium.

3.2.8. — *Manganèse* (tableau VIII).

L'absorption atomique permet la détermination de teneurs de 50 à 2 000 ppm de manganèse, il s'agit là de teneurs tout à fait classiques; après solubilisation de 1 g d'échantillon dans 100 ml, le dosage est généralement possible sans difficultés particulières. Les interactions sont faibles (Fe, Ti, Ca, Mg); l'addition de lanthane les corrige, si bien que l'étalonnage peut être fait à partir de solutions simples contenant le manganèse, le lanthane (1 %), dans un milieu chlorhydrique à 5 %. La gamme d'étalonnage est de 0 à 10 µg/ml ou encore de 0 à 30 pour les échantillons plus riches. Les conditions de flamme ne sont pas critiques; pour un débit donné d'air, l'augmentation du débit d'acétylène augmente l'absorption atomique du manganèse.

TABLEAU VIII

Manganèse.
Conditions opératoires.

Concentrations dosables :
50 à 2 000 ppm.

Solubilisation de l'échantillon :
1 g dans 250 ml HCl 5 % ou 2,5 g dans 100 ml selon la teneur (élimination de la silice).

Interactions :
Fe(—) faible, Ti(—), Ca(—), Mg(+).

Correction des interactions :
addition de LaCl₃.

Préparation de la solution d'analyse :
Dilution au 9/10 de la solution de l'échantillon 1 g/250 ml avec addition de LaCl à 10 % pour avoir LaCl 1 % et HCl 5 %.
Dilution au 2/10 de la solution à 2,5 g/100 ml avec LaCl₃ et HCl.

Préparation des étalons :
à partir de Mn métal et HCl, à 100 µgMn/ml.
Pour avoir : Mn 0, 2,5, 5, 7,5, 10 µg/ml.
ou 0, 5, 10, 25, 50 µg/ml.
La 1 %.
HCl 5 %.

Conditions spectrales :
Source : « cathode creuse » ordinaire.
Radiation : 2 795 Å.
Flamme : air-acétylène (air 11,5 l/mn C₂H₂ 1,6 l/mn).
Région de la flamme : panache au-dessus du cône.
Récepteur : PM ultraviolet.

3.2.9. — *Cobalt* (tableau IX).

Les faibles teneurs en cobalt des roches et des sols rendent le dosage difficile. L'absorption atomique

permet dans des conditions simples de doser entre 5 et 100 ppm de cobalt. Il n'y a pratiquement pas d'interactions notables.

TABLEAU IX

Cobalt.

Conditions opératoires.

Concentrations dosables :
5 à 100 ppm (dosage direct sur solution aqueuse); 0,1 à 10 ppm (après extraction organique).

Solubilisation de l'échantillon :
2,5 g dans 100 ml HCl 5 % (élimination de la silice).

Interactions :
Pratiquement aucune interaction sensible.

Préparation de la solution d'analyse :
1° Dosage direct sur la solution à 2,5 g échantillon dans 100 ml.
2° Après extraction (sur 50 ou 100 ml de solution de l'échantillon) du complexe Co-nitroso-2-naphtol-1 à pH 8 dans 10 ml de MIBC.

Préparation des étalons :
à partir de Co métal et HCl, à 100 $\mu\text{gCo/ml}$.
Pour avoir : Co 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1, 2,5, 5 $\mu\text{g/ml}$.
HCl 5 %.
ou Co 0, 0,5, 1, 1,5, 2 $\mu\text{g/ml}$ MIBC.

Conditions spectrales :
Source : « cathode creuse » « High spectral output ».
Radiation : 2 407 Å.
Flamme : air-acétylène (air 11,5 l/mn, C_2H_2 1,8 l/mn).
Région de la flamme : panache à 4-7 mm au-dessus du brûleur.
Récepteur : PM ultraviolet.

Remarques :
1° L'absorption du cobalt en milieu organique (MIBC) est environ 5 fois plus intense qu'en milieu aqueux.
2° Pour les faibles teneurs en Co (0 à 2 $\mu\text{gCo/ml}$) on améliore la précision des dosages en utilisant des solutions étalons complexes, contenant Fe, Al, Ca...

Pour des teneurs plus faibles, il y a lieu d'extraire l'élément : le complexe Co-nitroso-2-naphtol-1 est extractible à pH 8 par la méthylisobutylcétone; l'étalonnage doit être préparé dans les mêmes conditions. Le seuil de détection est fortement abaissé dans ces conditions, en particulier l'absorption atomique est environ 5 fois plus sensible en milieu organique qu'en milieu aqueux; ainsi l'on peut atteindre et déterminer des teneurs de cobalt entre 0,1 et 10 ppm. La flamme à utiliser est, en particulier pour des solutions aqueuses, une flamme réductrice (excès d'acétylène). Il importe d'utiliser comme source spectrale une lampe à haute énergie spectrale.

3.3.0. — Nickel (tableau X).

Aux teneurs classiques (supérieures à 20 ppm) le nickel est dosable par absorption atomique. En solution aqueuse (1 g d'échantillon dans 100 ml) les interactions sont très faibles, seul le fer présente un effet dépressif faible sur le nickel qui est corrigé avec 1 % de lanthane. Les conditions de flamme ne sont pas critiques, il est préférable d'utiliser comme source d'émission une lampe à haute énergie spectrale. La méthode convient parfaitement à la détermination du nickel dans les minerais et les latérites.

TABLEAU X

Nickel.

Conditions opératoires.

Concentrations dosables :
20 à 10 000 ppm.

Solubilisation de l'échantillon :
2,5 g dans 100 ml HCl 5 % (élimination de la silice).

Interactions :
Fe(—) (faible).

Correction des interactions :
addition de LaCl_3 .

Préparation de la solution d'analyse :
Dilution au 9/10 de la solution de l'échantillon avec La, 10 %.
Pour avoir : La 1 %.
HCl 5 %.
Ni 0,1 à 10 $\mu\text{g/ml}$.

Préparation des étalons :
à partir de Ni métal et HCl, solution à 100 $\mu\text{gNi/ml}$.
Pour avoir : Ni 0, 0,5, 2, 5, 7,5 et 10 $\mu\text{g/ml}$.
La 1 %.
HCl 5 %.

Conditions spectrales :
Source : « cathode creuse » « High spectral output ».
Radiation : 2 321 Å.
Flamme : air-acétylène.
Région de la flamme : panache 7 mm au-dessus du brûleur.
Récepteur : PM ultraviolet.

Remarques :
Méthode applicable au dosage dans les minerais (Ni entre 0,01 et 5 %) : prise d'essai 100 à 500 mg, volume final 100 ml, HCl 5 %.

3.3.1. — Cuivre (tableau XI).

La grande sensibilité de l'absorption atomique du cuivre permet son dosage à des teneurs de 2 à 100 ppm. dans des milieux tels que roches, sols... On ne connaît dans ces milieux pratiquement pas d'interactions

sur le dosage, en particulier si le cuivre est dans la solution d'analyse entre 0,05 et 10 $\mu\text{g/ml}$. Les gammes de dosage recommandées sont entre 0,05 et 2,5 $\mu\text{g/ml}$ ou entre 0,5 et 10 $\mu\text{g/ml}$. La flamme doit être oxydante (excès d'air). Pour améliorer la précision on utilise des solutions étalons complexes (contenant Fe, Al, Ca) en particulier pour les faibles concentrations de cuivre.

TABLEAU XI
Cuivre.
Conditions opératoires.

Concentrations dosables :
2 à 1 000 ppm.

Solubilisation de l'échantillon :
2,5 g dans 100 ml HCl 5 % (élimination de la silice).

Interactions :
Pratiquement aucune interaction sensible.

Préparation de la solution d'analyse :
Dosage direct sur la solution de l'échantillon si Cu est entre 0,05 et 10 $\mu\text{g/ml}$ (2 à 400 ppm), dilution 2 à 5 si Cu supérieur à 400 ppm.

Préparation des étalons :
à partir de Cu métal et HCl 5 % (Cu-100 $\mu\text{g/ml}$).
Pour avoir :
1° Cu 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1, 2,5 $\mu\text{g/ml}$.
HCl 5 %.
2° Cu 0, 2,5, 5, 7,5, 10 $\mu\text{g/ml}$.
HCl 5 %.

Conditions spectrales :
Source : « cathode creuse » ordinaire.
Radiation : 3 248 Å.
Flamme : air-acétylène (air 11,5 l/mn, C₂H₂ 0,75 l/mn,) flamme oxydante.
Région de la flamme : panache 4 mm au-dessus du brûleur.
Récepteur : PM ultraviolet.

Remarques :
On améliore la précision des dosages des faibles concentrations de cuivre (0 à 2,5 $\mu\text{gCu/ml}$) en utilisant des solutions étalons complexes contenant Fe, Al, Ca...

3.3.2. — Zinc (tableau XII).

Le dosage du zinc est très sensible (détection 0,02 $\mu\text{g/ml}$ en solution complexe 5 ppm dans les sols et roches) mais sujet à de nombreuses interactions généralement positives (Al, Fe, Ca, Na, K, Mg); on les corrige en général avec 0,5 % de lanthane dans la solution d'analyse. La gamme de dosage est entre 0,1 et 5 $\mu\text{g/ml}$. La flamme doit être oxydante (excès d'air). Le dosage comporte des risques importants de contamination (verrerie, produits chimiques...).

TABLEAU XII

Zinc.
Conditions opératoires.

Concentrations dosables :
5 à 500 ppm.

Solubilisation de l'échantillon :
2,5 g dans 100 ml HCl 5 % (élimination de la silice).

Interactions :
Al(+), Fe(++), Ca(+), Na(+), K(+), Mg(+).

Correction des inetractions :
addition de LaCl₃.

Préparation de la solution d'analyse :
Dilution de la solution de l'échantillon 9/10 ou plus, pour avoir Zn entre 0,1 et 5 $\mu\text{g/ml}$ en présence de La, 0,5 % et HCl 5 %.

Préparation des étalons :
à partir de Zn métal et HCl 5 % à 100 $\mu\text{gZn/ml}$.
Pour avoir :
Zn 0, 0,1, 0,5, 1, 2,5, 5 $\mu\text{g/ml}$.
La 0,5 %.
HCl 5 %.

Conditions spectrales :
Source : « cathode creuse » ordinaire ou « High spectral output ».
Radiation : 2 139 Å.
Flamme : air-acétylène (oxydante) (air 11,5 l/mn, C₂H₂ 0,85 l/mn).
Région de la flamme : panache à 7 mm au-dessus du brûleur.
Récepteur : PM ultraviolet.

Remarques :
Le dosage du zinc comporte des risques de contamination importante.

3.3.3. — Plomb (tableau XIII).

On détermine le plomb entre 2 et 500 ppm (dans les roches et les sols, sur une solution de 2,5 g d'échantillon dans 100 ml. Les interactions sont pratiquement inexistantes. Dans la solution d'analyse le plomb doit être entre 0,05 et 5 $\mu\text{g/ml}$. Il est recommandé d'utiliser comme source une cathode creuse à haute énergie spectrale. La flamme doit être réductrice.

3.3.4. — Autres éléments.

La liste précédente n'est pas limitative, nous n'avons rapporté que les méthodes suffisamment éprouvées. On devra y ajouter quelques autres éléments en cours d'étude : le lithium, le rubidium, le césium peuvent être déterminés par absorption atomique s'ils sont supérieurs à 25 ou 50 ppm.

TABLEAU XIII

Plomb.
Conditions opératoires.

Concentrations dosables :	
2 à 500 ppm.	
Solubilisation de l'échantillon :	
2,5 g dans 100 ml HCl 5 % (élimination de la silice).	
Interactions :	
faibles.	
Préparation de la solution d'analyse :	
Dosage direct sur la solution de l'échantillon ou dilution convenable pour avoir Pb entre 0,05 et 20 µg/ml.	
Préparation des étalons :	
à partir de Pb métal et HNO ₃ , à 100 µgPb/ml.	
Pour avoir :	
Pb 0, 0,1, 0,5, 1, 2,5, 5 µg/ml.	
HCl 5 %.	
Conditions spectrales :	
Source : « cathode creuse » « High spectral output ».	
Radiation : 2 833 Å.	
Flamme : air-acétylène (réductrice).	
Région de la flamme : panache à 3 mm au-dessus du brûleur.	
Récepteur : PM ultraviolet.	

Le baryum ainsi que le titane paraissent difficiles à déterminer à l'état de traces dans les milieux minéraux naturels : la qualité des lampes à cathode creuse en est la cause pour une bonne part.

Il semble que l'on ait peu d'espoir de doser le bore, l'arsenic, le tungstène, le zirconium... pour ne citer que des éléments fréquemment présents dans les sols et les roches.

En revanche on devrait pouvoir déterminer l'argent, le cadmium, le mercure, l'étain, en particulier après extraction des complexes organiques dans un solvant convenable.

4. Quelques résultats.

Nous ne donnons que de brefs résultats devant seulement montrer la comparaison des valeurs obtenues en absorption atomique, avec les autres méthodes.

Le tableau XIV donne les résultats de calcium

a) par absorption atomique directement sur la solution de l'échantillon,

b) par émission de flamme, après séparation des hydroxydes de fer et d'aluminium. Les différences sont en général inférieures à 10 %.

TABLEAU XIV

Résultats comparatifs obtenus sur le dosage du calcium dans les sols.

N°	I Ca %	II Ca %	N°	I Ca %	II Ca %
1	0,24	0,21	9	0,18	0,19
2	0,21	0,21	10	0,28	0,23
3	0,46	0,47	11	5,80	5,64
4	1,33	1,45	12	0,35	0,37
5	0,42	0,44	13	0,31	0,28
6	1,61	1,49	14	0,42	0,42
7	5,80	5,64	15	0,31	0,35
8	0,25	0,37			

I. Absorption atomique : dosage direct sur la solution de l'échantillon.

II. Photométrie de flamme : après séparation des hydroxydes.

Des résultats obtenus sur le manganèse sont rapportés tableau XV par trois méthodes : « absorption

TABLEAU XV

Résultats comparatifs obtenus sur le manganèse dans les roches.

N°	I Mn ppm	II Mn ppm	III Mn ppm
1	50	60	53
2	1 620	1 750	1 960
3	900	1 100	1 020
4	477	560	420
5	320	320	310
6	120	130	133
7	274	310	390
8	310	330	470
9	950	—	885
10	930	—	990
11	1 150	—	1 100
12	1 170	—	1 140
13	3 280	—	—
14	1 240	—	—
15	1 640	—	—
16	920	880	—
17	3 280	3 320	—
18	5 680	5 800	—
19	2 840	2 800	—
20	4 320	4 480	—

I: Absorption atomique sur la solution de l'échantillon.

II: Colorimétrie (MnO₄K).

III: Spectrographie d'arc sur l'échantillon.

atomique», « colorimétrie » (méthode au périodate) et « spectrographie d'arc ». L'accord est généralement satisfaisant.

Au tableau XVI figurent des résultats de nickel comparés avec la colorimétrie à la diméthylglyoxime; les différences n'excèdent toujours pas 10 %.

TABLEAU XVI
Résultats comparatifs obtenus sur le nickel dans des latérites.

N°	I Ni %	II Ni %	N°	I Ni %	II Ni %
1	0,82	0,79	7	1,37	1,34
2	0,98	0,93	8	0,76	0,70
3	1,65	1,52	9	0,77	0,80
4	2,11	1,90	10	1,58	1,50
5	0,85	0,82	11	1,93	2,00
6	0,77	0,80			

I: Absorption chimique sur la solution de l'échantillon.
II: Colorimétrie à la diméthylglyoxime sur la solution de l'échantillon.

Enfin quelques résultats de cuivre tableau XVII comparés à la spectrographie d'arc; on note des écarts atteignant parfois 30 % sans qu'il soit possible d'en donner véritablement la cause.

TABLEAU XVII
Résultats comparatifs obtenus sur le cuivre dans les roches.

N°	I Cu ppm	II Cu ppm	N°	I Cu ppm	II Cu ppm
1	65	75	8	23	38
2	28	32	9	38	42
3	136	180	10	34	34
4	142	135	11	40	41
5	167	190	12	68	55
6	179	210	13	70	78

I: Absorption atomique sur la solution de l'échantillon.
II: Spectrographie d'arc sur l'échantillon.

Nous poursuivons dans toute la mesure du possible ces comparaisons, souvent difficiles du fait du manque de méthodes de référence et surtout de la rareté des échantillons naturels « étalons » suffisamment connus.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. B. BELT, Atomic absorption spectrophotometry and the analysis of silicate rocks for Cu and Zn. *Econ Geol.*, 1964, **59**, 240-258.
- (2) G. K. BILLINGS et J. A. S. ADAMS, The analysis of Geological materials by atomic absorption spectrophotometry. *Atom. Abs. Newsletter*, 1964, **23**, 1-7.
- (3) D. C. BURRELL, The geochemistry and origin of amphibolites from Bamble South Norway the determination of zinc in amphibolites by atomic absorption spectroscopy. *Norsk. Geol. Tid.*, 1965, **45**, N° 1 21-30.
- (4) L. R. P. BUTLER and P. M. MATTHEWS, The determination of traces quantities of molybdenum by atomic absorption spectroscopy. *Anal. chim. Acta*, 1966, **36**, 319-329.
- (5) D. J. DAVID, The determination of exchangeable Na, K, Ca, Mg in soils by atomic absorption spectrophotometry. *Analyst*, 1960, **85**, 495-503.
- (6) D. J. DAVID, The determination of molybdenum by atomic absorption spectrophotometry. *Analyst*, 1961, **86**, 730-740.
- (7) B. FARRAR, Determination of cadmium in ore and magnesium in rock samples. *Atom. Abs. Newsletter*, 1966, **5**, 62.
- (8) M. FIXMAN and L. BOUGHTON, Mineral Essay for Ag, Zn and Cd by atomic absorption. *Atom. Abs. Newsletter*, 1966, **5**, 33.
- (9) HAMEAU, Dosages de Ca, Fe, Mg dans les minéraux silico-calcaires par absorption atomique (en espagnol). *Afinidad Esp.*, 1965, **82**, n° 237, 176-180.
- (10) A. HENRIKSEN, Dosages comparés du magnésium dans le sol par la méthode complexométrique et par mesure de l'absorption atomique (en danois). *T. Planteavl. Dan.*, 1965, **59**, n° 3, 328-333.
- (11) HUFFMAN *et al.*, Determination of silver in mineralized rocks by atomic absorption spectrophotometry. *Geol. Surv. Paper. USA*, 1966, n° 550, Bp 189-191.
- (12) C. O. INGAMELS, Absorptiometric methods in rapid silicate analysis. *Anal. Chim.*, 1966, **38**, 1228-1234.
- (13) J. LACY, Automatic procedures for the determination of Ca, K, Mg and P in soil extracts, *Analyst*, 1965, **90**, N° 1067, 65-75.
- (14) R. W. NESBITT, The determination of magnesium in silicates by atomic spectroscopy. *Anal. chim. Acta*, 1966, **35**, n° 4, 413-420.
- (15) P. C. RAGLAND et G. K. BILLINGS, Composition of minerals within the wall rocks of a granitic batholith. *Southeastern Geol.*, 1965, **6**, 87-115.
- (16) J. STUPAR, Determination du rubidium dans les matériaux agricoles par photométrie d'absorption atomique dans la flamme (en russe), *Z. anal. Chem.*, 1964, **203**, 401-409.
- (17) D. J. TRENT et W. SLAVIN, Determination of various metals in silicate samples by atomic absorption spectrophotometry. *Atom. Abs. Newsletter*, 1964, **3**, 118-125.
- (18) D. J. TRENT, The determination of metals in granitic and diabasic rocks by atomic absorption spectrophotometry. *11 th. Symp. appl. Spectrosc. Anal. Chem.*, Ottawa, 1964.
- (19) W. W. WAUGHN, M. H. Mac CARTHY, An instrumental technique for the determination of submicrogram concentrations of mercury in soils, rocks and gas. *US Geol. Survey, Prof. papers* n° 501, 1964, pp. 123-127.
- (20) T. R. WILLIAMS *et al.* Determination of magnesium in soils extracts by atomic absorption spectroscopy and chemical methods. *J. Sci. Food Agric. G. B.*, 1966, **17**, n° 8, 344-348.