

DK 543.422:543.423:666.11.01:546.27-31:546.623-31:546.431-31:546.41-31

Comparaison des résultats analytiques obtenus en émission de flamme et en absorption atomique

Von J. DUCHATEAU, M. DESCAMPS und B. SAVAETE, Paris (Frankreich)

(Vortrag auf dem Symposium „Silicatanalyse in der Glasindustrie“ am 13. und 14. Mai 1971 in Bremen)

(Mitteilung aus dem Laboratoire de Recherches B.S.N., Paris (Frankreich))

(Eingegangen am 26. April 1971)

Ces dernières années, l'intérêt de l'analyse chimique par spectrophotométrie de flamme s'est accru considérablement. L'absorption atomique a également connu un essor notable et permet actuellement de doser la plupart des éléments du système périodique. On rend compte des progrès de la

technique analytique dans ces domaines et l'on décrit avec précision les conditions de travail requises pour l'analyse des verres, en particulier pour le dosage de B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO et BaO .

Comparison of analytical results obtained by flame emission and atomic absorption

In recent years flame spectrometry has gained an important place in glass analysis. Use of atomic absorption has also advanced and many elements can now be determined by this

technique. Advances in analytical techniques in these fields are reviewed and details given for application to glass analysis, especially for B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO and BaO .

Vergleich von Analyseergebnissen der Flammenemissions- und der Atomabsorptionsmethode

In den vergangenen Jahren hat die Flammenspektrometrie für die Glasanalyse immer mehr an Bedeutung gewonnen. Auch die Anwendung der Atomabsorption hat einen beachtlichen Aufschwung genommen, durch die heute schon die Bestimmung der Mehrzahl der Elemente des

Periodensystems möglich ist. Es wird über Fortschritte der Analysetechnik auf diesen Gebieten berichtet und eine genaue Beschreibung der Arbeitsbedingungen für die Glasanalyse, insbesondere für die Bestimmung von B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO und BaO , gegeben.

Parmi les moyens dont nous disposons à l'heure actuelle pour aborder les analyses des produits concernant l'industrie verrière, la spectrophotométrie de flamme occupe une place qui, depuis quelques années est devenue, dans de nombreux laboratoires, de plus en plus importante. Au début de la mise en œuvre de cette technique, l'émission a été presque exclusivement utilisée pour la détermination des alcalins et des alcalino terreux; puis, l'absorption atomique a pris un essor considérable et son domaine d'applications concerne à présent la majorité des éléments de la classification périodique; même les éléments peu sensibles ou peu accessibles peuvent être déterminés facilement par dosages indirects. Cependant, certaines conditions expérimentales utilisées en absorption atomique reprises en émission nous mènent à faire des progrès nouveaux dans cette dernière technique. Le but de notre exposé est de décrire les conditions précises de travail à réaliser sur des éléments concernant l'industrie verrière accessibles aussi bien en absorption atomique qu'en émission, en insistant particulièrement sur les résultats nouveaux acquis pour toute une gamme d'éléments dont la détermination par émission présente de sérieux avantages. Parmi ces éléments, une mention spéciale est à faire pour le bore, élément qui entre dans la composition de nombreux verres à des teneurs qui varient dans de larges limites, c'est-à-dire, de quelques dixièmes pour cent à plusieurs dizaines de pour cent.

1. Dosage de B_2O_3

1.1. Description des caractéristiques expérimentales

Tous les travaux décrits ci-dessous ont été réalisés sur appareil Techtron AA5.

1.1.1. Étude en absorption atomique sur phase aqueuse

Pour les éléments réfractaires tels que le bore, il est nécessaire d'utiliser une flamme protoxyde d'azote-acétylène très réductrice pour produire les atomes à l'état fondamental susceptibles d'absorber le rayonnement de résonance émis par la lampe à cathode creuse. Ce rayonnement de résonance est constitué d'un doublet dont les longueurs d'onde sont $\lambda_1 = 2496,8 \text{ \AA}$ et $\lambda_2 = 2497,7 \text{ \AA}$. Avec une fente à l'entrée du monochromateur de bande passante $0,8 \text{ \AA}$ la radiation λ_2 est isolée et la sensibilité est nettement meilleure qu'avec une fente double. Cependant, d'une façon générale, on utilise la fente plus large car la stabilité est meilleure.

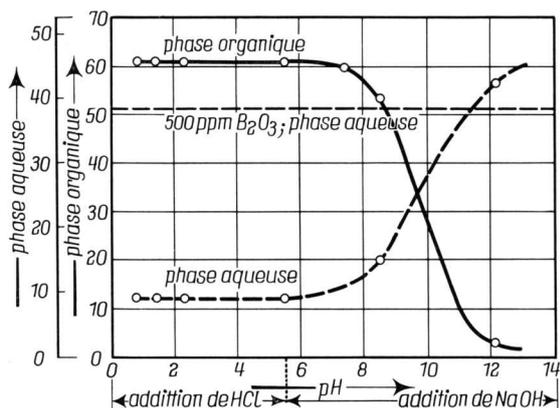
Les résultats obtenus sur phase aqueuse sont les suivants:

- Mauvaise stabilité provenant en partie de la lampe à cathode creuse,
- mauvaise reproductibilité,
- faible sensibilité (50 ppm en B_2O_3),
- interférence des alcalins.

Il en résulte qu'il est difficile d'admettre la mise en pratique de tels résultats pour effectuer les dosages précis dont nous avons couramment besoin.

1.1.2. Étude en absorption atomique sur phase organique

Afin d'améliorer la sensibilité et d'éliminer les interférences, la technique d'extraction en milieu organique d'un complexe bore-polyalcool a été mise en œuvre. L'acide borique forme avec l'éthyl 2-hexanediol 1-3 un complexe qui est extrait par le chloroforme. L'étude des conditions d'extraction sera évoquée ci-après lorsque nous aborderons les résultats acquis en émission.



Graphique 1. Dosage B_2O_3 . Influence du pH sur le passage de B_2O_3 de la phase aqueuse à la phase organique.

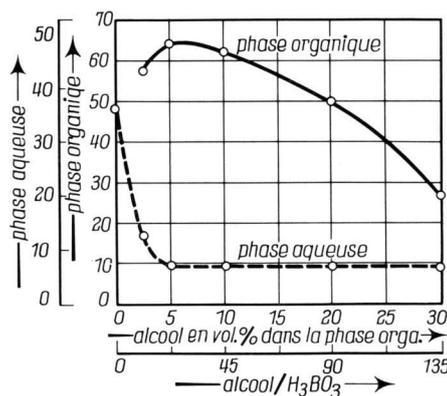
La pulvérisation de la phase organique contenant le bore dans la flamme protoxyde d'azote-acétylène réductrice nécessaire à la production des atomes de bore à l'état fondamental mène rapidement à un charbonnage que le nébuliseur à débit variable permet d'atténuer sans toutefois réussir à l'éliminer. Dans telles conditions il est difficile sinon impossible d'obtenir des résultats reproductibles menant à des dosages précis. Le manipulateur est dans l'obligation d'effectuer un nettoyage fréquent du brûleur. Il en résulte que ce fait constitue un obstacle majeur à la réalisation de dosages en série effectués automatiquement. L'avantage de la mise en œuvre de la phase organique contenant le bore est d'améliorer la sensibilité d'un facteur qui peut être supérieur à 10 par rapport aux résultats peu sensibles acquis en milieu aqueux. Ceci permet d'aborder les dosages de bore dans des verres dont la teneur est de l'ordre de 10% mais en prenant des précautions pour aboutir à des valeurs suffisamment précises.

1.1.3. Étude en émission sur phase aqueuse

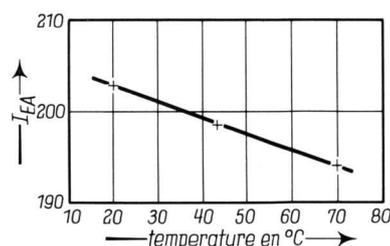
Le point caractéristique de la technique d'émission est l'utilisation d'une flamme protoxyde d'azote-acétylène oxydante pour travailler sur une bande BO_2 à 5476 Å. La stabilité est meilleure qu'en absorption atomique sur phase organique. La détection limite est meilleure que 2 ppm en B_2O_3 . Les dosages sont possibles sur des solutions à partir de 20 ppm en B_2O_3 mais les autres éléments interfèrent ce qui rend la méthode inapplicable directement. Il faut extraire le bore en phase organique et le faire repasser en solution aqueuse ensuite. Les résultats obtenus ne se sont pas révélés satisfaisants car la soude qui sert à faire repasser le bore en solution aqueuse émet sur la bande du bore et l'ammoniaque ne permet pas d'atteindre des résultats stables et reproductibles. Cette difficulté n'a pas été résolue à cause de la validité particulière des résultats qui suivent.

1.1.4. Étude en émission sur phase organique

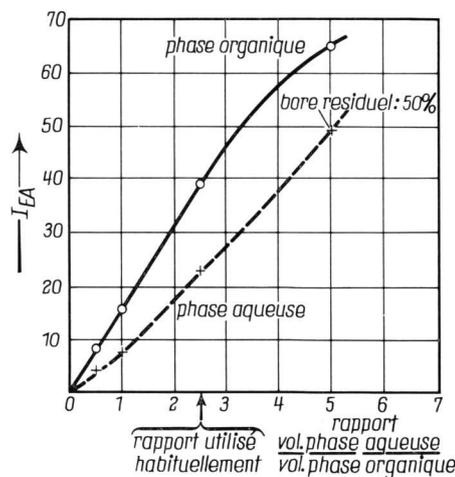
Comme dans le cas de l'absorption atomique, le complexe formé entre l'acide borique et l'éthyl-2-hexanediol 1-3 est extrait par le chloroforme. Nous n'avons pas trouvé d'influence marquante du pH de la solution aqueuse sur les conditions d'extraction (Graphique 1). Par contre, Graphique 2 montre qu'une concentration en alcool dans la phase organique de l'ordre de 5%



Graphique 2. Dosage B_2O_3 . Étude de la concentration d'éthyl-2-hexanediol 1-3 dans la phase organique sur l'extraction de B_2O_3 . $[B_2O_3] = 500$ ppm.

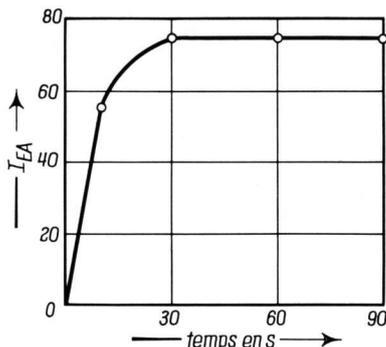


Graphique 3. Dosage B_2O_3 . Influence de la température de la phase aqueuse sur l'extraction de B_2O_3 .



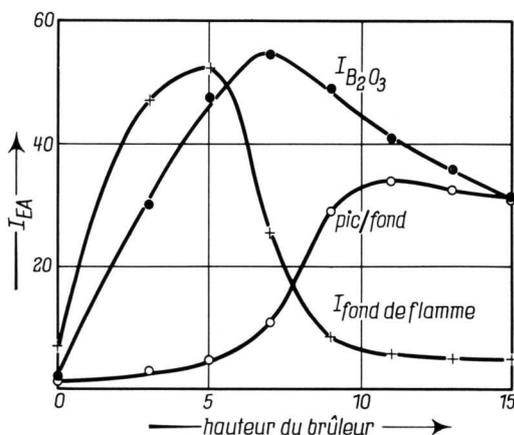
Graphique 4. Dosage B_2O_3 . Étude du rapport volume phase aqueuse/volume phase organique.

fournit les meilleurs résultats. Au delà, l'alcool augmente la viscosité du milieu et on note une diminution rapide de l'intensité de l'émission. Dans nos conditions d'extraction, le rapport alcool/ H_3BO_3 est de l'ordre de 12. Graphique 3 met en évidence l'influence de la température de la phase aqueuse sur l'extraction: un écart de température de 1 °C correspond à 0,2% d'erreur en valeur relative. Graphique 4 montre l'influence du rapport volume phase aqueuse/volume phase organique. Graphique 5 montre qu'un temps d'agitation de l'ordre de 30 s est suffisant pour effectuer le passage du bore dans la phase organique. L'étude de l'influence de la largeur de fente d'entrée du monochromateur met en évidence le fait que ce paramètre n'est pas critique; ce

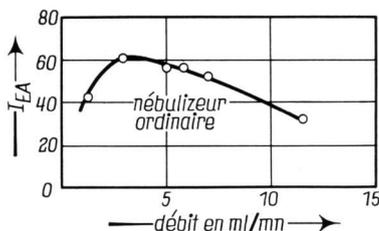


Graphique 5. Dosage B_2O_3 . Étude du temps d'agitation nécessaire pour établissements de l'équilibre:

B_2O_3 \longleftrightarrow B_2O_3
phase aqueuse phase organique



Graphique 6. Dosage B_2O_3 . Influence de la hauteur du brûleur sur l'émission atomique sur phase organique.



Graphique 7. Dosage B_2O_3 . Étude du signal en fonction du débit de solvant.

ne sera d'ailleurs pas le cas pour les éléments qui seront étudiés ci-après. Graphique 6 met en évidence l'importance du réglage de la hauteur du brûleur; il est nécessaire de déterminer le meilleur rapport signal sur fond de flamme. La flamme protoxyde d'azote-acétylène est réglée très oxydante afin d'atténuer au mieux l'émission propre de la flamme. Une excellente stabilité accompagnée d'une sensibilité optimale est obtenue à condition de régler la quantité de solution injectée dans la flamme à l'aide du nébuliseur à débit variable (Graphique 7). Avec le brûleur que nous utilisons ceci correspond à 3 ml par minute.

Enregistrement 1¹⁾ montre la reproductibilité du signal sur 500 ppm en B_2O_3 et l'intensité comparée à la réponse pour une solution aqueuse contenant également 500 ppm de B_2O_3 .

Enregistrement 2¹⁾ fournit les résultats obtenus pour 1 et 5 ppm en B_2O_3 . La détection limite est meilleure que 0,5 ppm en B_2O_3 , elle peut être encore améliorée en adaptant au mieux la technique d'extraction. Les Graphiques 8a et b donnent les courbes d'étalonnage pour différentes gammes de concentration. Toutes les déterminations sont faites en utilisant un enregistreur.

1.2. Mode opératoire pour dosage de B_2O_3

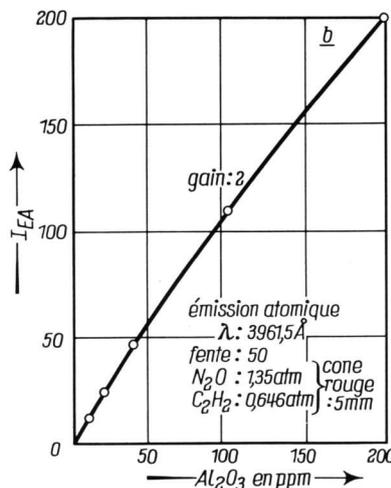
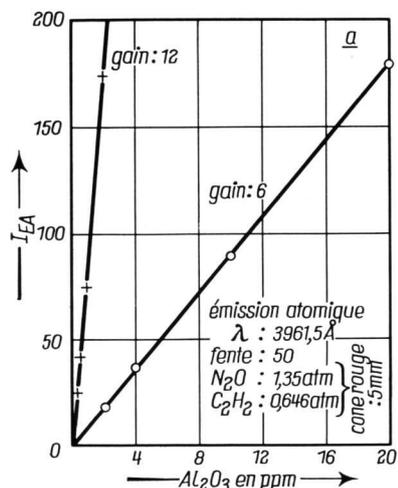
1.2.1. Mise en solution du silicate

Peser 500 mg (la masse de la prise d'essai est fonction de la teneur en B_2O_3 du silicate) dans un creuset de nickel. Ajouter 3 g de soude. Chauffer progressivement le creuset. Maintenir 10 min en fusion. Porter au rouge sombre pendant 1 min. Après refroidissement du creuset, introduire dans un bécher en teflon. Ajouter 50 ml d'eau chaude. Porter à l'ébullition pour désagréger le culot. Retirer le creuset du bécher et rincer. Ajouter lentement 7 ml d'acide chlorhydrique ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$). Après refroidissement, transvaser dans une fiole jaugée de 200 ml. Ajuster. Homogénéiser. La solution obtenue devra être limpide.

1.2.2. Solutions d'étalonnage

Solution mère B_2O_3 à 5 g/l (8,881 g H_3BO_3 par l); par dilution, préparer les solutions d'encadrement de la solution à doser.

¹⁾ Hinweis: Die Diagramme liegen in der Bibliothek der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft vor. Kopien werden Interessenten zur Verfügung gestellt.



Graphiques 8a et b. Dosage B_2O_3 . Courbes d'étalonnage.

1.2.3. Extraction

Introduire dans une ampoule à décanter 20 ml de la solution organique (éthyl-2-hexanediol 1-3 à 5% dans le chloroforme) et 50 ml de la solution aqueuse d'attaque. Agiter 1 min et laisser décanter. Réaliser simultanément les extractions pour les solutions à doser et les solutions étalons après vérification de l'égalité de température de chacune.

1.2.4. Caractéristiques de réglage de l'appareil

$\lambda = 5476 \text{ \AA}$; bande passante choisie: 1,7 \AA ;
 débit de la solution: 3 ml/min;
 flamme $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ très oxydante (à la limite de l'explosion);
 hauteur du brûleur: à régler soigneusement de façon que le rapport signal/fond soit maximum.

Le zéro se fait en pulvérisant la solution chloroformique d'éthyl hexanediol.

1.2.5. Domaines analytiques de la méthode

Les résultats obtenus sont résumés dans Table 1.

1.3. Exemples concernant l'industrie verrière

- a) Verre ICG: 1ère attaque $0,59 \pm 0,01 \%$,
 2ème attaque $0,58 \pm 0,01 \%$.
- b) Borosilicate (Enregistrements 3 et 4¹): $13,00 \pm 0,04 \%$.

2. Dosage de Al_2O_3

2.1. Description des caractéristiques expérimentales

En émission, l'aluminium nous fournit un exemple typique pour montrer combien les conditions expérimentales à observer sont importantes pour parvenir à la stabilité et, en conséquence, à la précision requises.

Il est particulièrement nécessaire de disposer d'une alimentation en gaz très stable; Enregistrement 5¹) met en évidence les résultats obtenus avec différents régimes de débit d'acétylène pour un taux fixe de protoxyde d'azote; on peut observer que le passage du débit d'acétylène de 9,75 à 9,50 affecte le niveau de réponse au point de vue stabilité (Enregistrements 6 à 8¹)).

On remarque que la stabilité est obtenue pour une hauteur de cône rouge de la flamme de l'ordre de 2 à

Table 1. Domaines analytiques de la méthode

B_2O_3 en %	prise d'essai en mg	sonde utilisée en g	exemples B_2O_3 en %
> 20	250	3	$23,75 \pm 0,08$
10 à 20	500	3	$15,38 \pm 0,04$
1 à 10	500	3	$4,63 \pm 0,03$
0,5 à 1	500	3	$0,82 \pm 0,01$
0,1 à 0,5	1000	5	$0,18 \pm 0,01$

3 mm; ceci constitue d'ailleurs un moyen de réglage. L'enregistrement permet de suivre les réglages et de se placer dans la zone la meilleure pour un brûleur donné. Comme dans le cas du bore, il faut régler soigneusement la hauteur du brûleur pour rendre le rapport signal/fond de flamme maximum.

Les Enregistrements 9 et 10¹) montrent les signaux obtenus en absorption atomique et en émission pour 1 ppm en Al_2O_3 .

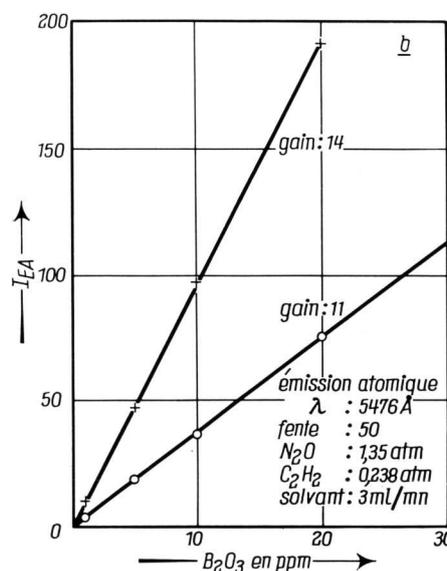
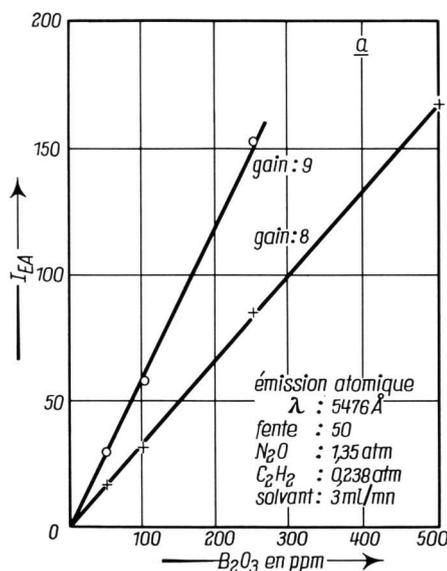
Les Graphiques 9a et b donnent les courbes d'étalonnage pour différentes gammes de concentration.

2.2. Mode opératoire pour le dosage de Al_2O_3

2.2.1. Mise en solution

L'attaque fluoroborique en vase clos décrite ci-dessous est valable pour de nombreux éléments aussi bien en absorption qu'en émission.

Peser 500 mg de matière à 0,1 mg près, les introduire dans un vase de 250 ml en teflon à parois parfaitement lisses qui peut être fermé hermétiquement. Ramasser toute la matière se trouvant sur les parois par 2 à 3 ml d'eau pure. Ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique à 40%. Mélanger doucement. Fermer le vase et le mettre à l'étuve pendant $\frac{3}{4}$ h à 110 °C. Laisser refroidir à température ambiante. Ouvrir alors le vase. Rincer le couvercle et les parois. Compléter à 150 ml environ. Agiter sur agitateur magnétique. Ajouter 7 g d'acide borique en maintenant l'agitation jusqu'à dissolution complète. Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 200 ml, compléter, homogénéiser. La solution obtenue devra être limpide. Stocker la solution rapidement dans un flacon en polyéthylène. (La solution ne doit pas séjourner plus d'une heure dans une fiole en verre.)



Graphiques 9a et b. Dosage Al_2O_3 . Courbes d'étalonnage.

2.2.2. Solutions d'étalonnage

Solution mère Al_2O_3 1000 ppm = peser 529 mg aluminium pur. Attaquer par 50 ml HCl ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$) en présence d'une goutte de mercure qui catalyse la réaction, diluer à 1000 ml avec de l'eau pure.

2.2.3. Caractéristiques de réglages de l'appareil

$\lambda = 3961 \text{ \AA}$;
hauteur de brûleur: régler pour obtenir le maximum du rapport signal/fond de flamme;
fente: 50; gain: variable à régler selon les concentrations;
protoxyde d'azote: 1,35 atm;
acétylène: à régler pour avoir un cône rouge de 2 à 3 mm;
 $\lambda = 3950 \text{ \AA}$ (mesure du fond du à la solution).

2.3. Exemples concernant l'industrie verrière

Applications aux analyses de verres et des matières premières.

Al_2O_3 dans verre: $1,20 \pm 0,01\%$; sable de zircon, SFC 43693: $0,17 \pm 0,01\%$.

3. Dosages de CaO et BaO

3.1. Remarques d'ordre général

Ces deux éléments peuvent être dosés par absorption atomique en flamme air acétylène. La présence dans la solution à analyser d'éléments tels que l'aluminium, le zirconium, le titane, le silicium formant avec le calcium et le barium des composés stables dans cette flamme apporte de nombreuses interférences.

En flamme protoxyde d'azote acétylène, ces interférences chimiques sont supprimées, seules subsistent des interférences d'ionisation. En absorption atomique la raie de résonance du calcium la plus sensible à $4226,7 \text{ \AA}$ se situe sur une bande d'émission CN de la flamme. L'intensité de la lampe qui est faible entraîne une valeur du rapport signal/bruit défavorable à la détermination précise de cet élément. Pour une même concentration le rapport signal/bruit sera meilleure en émission. Les mêmes remarques sont valables pour le barium à $5355,5 \text{ \AA}$.

Nous aurons donc le choix pour ces éléments, soit le dosage en flamme air-acétylène en absorption atomique avec un correcteur d'interférence spécifique de l'élément à doser, par exemple un sel de lanthane pour le cas de CaO soit en flamme $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ en émission atomique avec un correcteur d'interférences d'ionisation (chlorure de caesium). Notre choix s'est porté sur l'émission pour les raisons suivantes:

- économie de lampe à cathode creuse;
- utilisation d'un tampon spectral (CsCl) permettant de doser les alcalins des verres (Na-K-Li) en flamme air acétylène et l'aluminium en flamme $\text{N}_2\text{O}-\text{O}_2\text{H}_2$;

c) suppression de l'utilisation d'un sel de lanthane qui pour être efficace doit être concentré (de l'ordre de 10 g/l), ce qui charge en sel la solution à analyser et qui à cette concentration apporte une quantité d'impuretés non négligeable. La solution fluoroborique d'attaque des silicates en vase clos risque d'entraîner également dans certains cas, une précipitation de fluoroborate de lanthane même en milieu très fortement chlorhydrique.

3.2. Cas particuliers

3.2.1. Barium

Une difficulté se présente dans le cas du dosage de très faibles quantités de barium face à de très grandes quantités de calcium à cause de l'existence d'une bande CaOH sur la raie du barium.

Le procédé habituel de mesure de l'intensité de la bande de CaOH (mesure de part et d'autre de la raie du barium et application d'un coefficient déterminé expérimentalement pour en connaître son intensité à la longueur d'onde du barium) n'est plus suffisant pour avoir une bonne précision. Il faut alors faire un enregistrement du spectre sur quelques angstroms autour de la raie de barium, ce qui nécessite un montage permettant le défilement des longueurs d'onde.

Verre B.S.N.-GABPW 150: $\text{BaO} = 2070 \pm 40 \text{ ppm}$;
 $\text{CaO} = 7,88\%$.

3.2.2. Calcium

Dosage de traces de CaO en présence de fortes quantités de ZrO_2 en émission atomique — flamme $\text{C}_2\text{H}_2-\text{N}_2\text{O}$ — (sable de zircon: 60% ZrO_2 , 0,02 à 0,03% CaO).

L'influence de zirconium sur calcium est fonction du régime gazeux, il faut utiliser une flamme suffisamment réductrice (cône rouge d'environ 15 mm) pour qu'il n'y ait plus d'interférence. Si la flamme n'est pas assez réductrice, le zirconium diminue l'émission de calcium.

Verre B.S.N.-GABPW 150: $\text{CaO} = 7,88 \pm 0,03\%$ (résultat meilleur en émission qu'en absorption pour CaO). Sable de zircon SFC 43693 à 66% ZrO_2 : $\text{CaO} = 260 \pm 12 \text{ ppm}$.

4. Conclusion

Suivant les analyses qui sont à effectuer, il y a lieu de déterminer les domaines d'application non seulement de l'absorption atomique mais aussi, et maintenant de plus en plus, de l'émission de flamme pour obtenir l'optimum, c'est-à-dire justesse et précision. Ces résultats ne peuvent être acquis qu'en déterminant soigneusement les conditions qui assurent la stabilité de réponse.

Nous constatons actuellement qu'il y a de plus en plus d'éléments qui peuvent être déterminés en émission et qui satisfont pleinement aux conditions précédentes et ceci pour des gammes de concentrations très étendues.