

N° d'Enregistrement
au CNRS :

T H E S E
présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L' UNIVERSITE DE PARIS

par

Christian R I A N D E Y

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES INTERACTIONS CHIMIQUES DANS LES FLAMMES
EN SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Soutenu le

devant la Commission d'Examen

| | | |
|---------------|-----------------|------------|
| <i>Jury :</i> | M.M. G. CHARLOT | Président |
| | B. TREMILLON | |
| | M. PINTA | Examineurs |
| | I. VOINOVITCH | |

O.R.S.T.O.M.

PARIS

1971

A V A N T - P R O P O S

Le présent travail, effectué au Laboratoire de Spectrographie des Services Scientifiques Centraux de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, a été entrepris en 1964.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Professeur G.CANUS, Directeur Général de l'O.R.S.T.O.M., de m'avoir autorisé à mener ces recherches parallèlement à mes activités dans cet organisme.

Mes très sincères remerciements iront également à Monsieur G.AUBERT, Chef de la Section de Pédologie de l'Office, qui a suivi avec intérêt l'évolution de cette étude et qui m'a toujours vivement encouragé à la poursuivre.

Que Monsieur M.PIITA, Directeur de Recherches à l'O.R.S.T.O.M., Chef du Laboratoire de Spectrographie, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Il m'a guidé à mes débuts, et en me laissant toute liberté pour réaliser ce travail dans son laboratoire, il n'a jamais cessé ensuite de me prodiguer d'excellents conseils.

Je témoigne une particulière reconnaissance à Monsieur le Professeur G.CHARLOT, Membre de l'Institut, qui a accepté de présider mon jury de thèse et qui a bien voulu examiner ce travail, malgré ses nombreuses occupations.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur B.TREHILLON, qui a consenti bien volontiers à faire partie de mon jury.

Je sais gré à Monsieur I.VOINOVITCH, Chef du Service Chimie du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées qui m'a accordé de fructueux entretiens, d'avoir bien voulu être l'un de mes examinateurs.

J'adresse mes remerciements à l'éminent spécialiste de la Spectroscopie de Flamme, Monsieur R.MAVRODINEANU du National Bureau of Standards, dont les avis m'ont été très précieux.

Je tiens à rendre hommage ici à mon maître, Monsieur le Professeur J. DUFRENOY, qui m'avait fait l'honneur de présider mon jury de thèse d'Ingénieur.

J'associe à ces remerciements, Mademoiselle FUSIL qui s'est chargé de la diffraction X, Madame RICHARD qui m'a assisté dans divers travaux, Mademoiselle AUBERT qui a bien voulu me relire, ainsi que d'une façon générale, tous les autres membres du Service Spectrographie pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter.

Je ne voudrais pas oublier Mesdames HONORE et CHANDRE qui ont effectué le travail de secrétariat avec beaucoup de gentillesse.

Enfin, je remercie les membres du Service de Cartographie et Documentation: Messieurs COMBROUX, ARQUIER et Mademoiselle DAUMAIN qui ont consacré de nombreuses heures à la réalisation des figures ainsi que l'équipe qui s'est mise à ma disposition pour la présentation de ce mémoire.

PLAN GENERAL

A V A N T - P R O P O S

G L O S S A I R E

I N T R O D U C T I O N

CHAPITRE I - LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1 - ORIGINE DE LA METHODE
=====

2 - SPECTROSCOPIE ATOMIQUE
=====

2.1. NIVEAUX D'ENERGIE.

2.2. TRANSITIONS ELECTRONIQUES.

2.3. RADIATIONS.

2.4. RELATION ENTRE DENSITE OPTIQUE ET CONCENTRATION..

3 - PRINCIPE DE LA METHODE ET APPAREILLAGE
=====

3.1. PRINCIPE.

3.2. APPAREILLAGE.

CHAPITRE II - LES INTERACTIONS CHIMIQUES DANS LES
FLAMMES

1 - GENERALITES
=====

1.1. IMPORTANCE DES INTERACTIONS.

1.2. CLASSIFICATION GENERALE DES PERTURBATIONS.

1.3. PERTURBATIONS NON CHIMIQUES.

1.3.1. Perturbations spectrales.

1.3.2. Perturbations physiques.

1.4. METHODES D'ETUDE DES INTERACTIONS.

2 - DYNAMIQUE DES REACTIONS DANS LES FLAMMES

2.1. PRODUCTION D'ATOMES LIBRES DANS LES FLAMMES.

2.1.1. Milieu simple.

2.1.2. Milieu complexe.

2.2. EQUILIBRES AUXQUELS LES ELEMENTS PARTICIPENT DANS LES FLAMMES.

2.2.1. Les équilibres en milieu simple. Interaction éléments-flammes.

2.2.2. Les équilibres en milieu complexe. Effets interéléments.

3 - INTERACTIONS CHIMIQUES

3.1. ESSAI DE CLASSIFICATION DES INTERACTIONS CHIMIQUES.

3.2. ETUDE SEMI-SYSTEMATIQUE DES INTERACTIONS CHIMIQUES.

3.2.1. Effet des anions.

3.2.2. Effet des cations.

3.3. INTERACTIONS COMPAREES DANS DIVERSES FLAMMES.

3.4. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES INTERACTIONS.

3.5. EFFET DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

3.6. AUTRES MILIEUX.

4 - CORRECTION DES INTERACTIONS

4.1. MOYENS DE CORRECTION DES INTERACTIONS.

4.1.1. Interaction des acides.

4.1.2. Interactions chimiques en phase condensée.

4.1.3. Interactions par compétition pour la formation d'oxydes en phase vapeur.

4.1.4. Interactions d'ionisation.

4.2. METHODES GENERALES DE CORRECTION DES PERTURBATIONS.

5 - MECANISMES DES INTERACTIONS ET DE LEUR CORRECTION

5.1. INTERACTIONS CHIMIQUES EN PHASE VAPEUR.

5.2. INTERACTIONS CHIMIQUES EN PHASE CONDENSEE.

6 - PREVISION DES INTERACTIONS

CHAPITRE III - APPLICATIONS ANALYTIQUES

1 - METHODES DIRECTES

=====

1.1. PREAMBULE.

1.2. APPLICATIONS BASEES SUR L'UTILISATION DES MOYENS DE CORRECTION.

2 - METHODES INDIRECTES

=====

APPLICATIONS FONDEES SUR L'EXPLOITATION PURE ET SIMPLE DES INTERACTIONS.

2.1. DOSAGE DE SUBSTANCES PERTURBATRICES.

2.2. DOSAGE DE CORPS ANTIPERTURBATEURS.

CONCLUSIONS GENERALES

BIBLIOGRAPHIE

COMPLEMENT

*

* *

G L O S S A I R E

La terminologie en spectrométrie d'absorption atomique varie souvent avec les auteurs. Nous proposons donc une définition des principaux termes que nous utiliserons. De plus notre préoccupation a été que ce glossaire constitue également un essai de normalisation. En ce qui concerne les termes classiques, les définitions sont extraites ou inspirées des normes existantes ou à paraître. Les définitions sont généralement données dans un ordre tel que les termes employés ont été définis précédemment. Les termes sont groupés en quatre catégories :

1°) Termes de spectroscopie :

- Spectrométrie d'absorption atomique : méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur l'absorption de radiations par des atomes libres.
- Spectrométrie de fluorescence atomique : méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur la réémission de radiations absorbées par des atomes libres.
- Radiation : signal (photon) émis par des atomes dont un électron au moins participe à une transition électronique.
- Rais : image spectrographique d'une radiation.
- Radiation caractéristique : radiation qui est spécifiquement absorbée par les atomes libres de l'élément chimique dosé.
- Générateur de radiations : dispositif qui produit des radiations caractéristiques.
- Lampe à cathode creuse : tube à décharge (à cathode cylindrique creuse) qui produit des radiations caractéristiques.
- Niveau fondamental d'un atome : niveau d'énergie minimale.
- Niveau de résonance d'un atome : niveau excité d'énergie minimale pouvant se combiner avec le niveau fondamental par une transition de caractère dipolaire électrique.
- Radiation de résonance : radiation correspondant à la transition entre le niveau de résonance et le niveau fondamental.

2°) Termes concernant la production des atomes :

- Nébulisation : conversion d'un liquide en un aérosol (liquide-gaz).
- Rendement de nébulisation : rapport du débit du liquide qui atteint le brûleur au débit total du liquide aspiré.
- Brûleur à injection directe : brûleur dans lequel le liquide est nébulisé directement dans la flamme.
- Brûleur à prémélange : brûleur dans lequel le comburant, le combustible et l'aérosol sont mélangés avant d'entrer dans la flamme.
- Hauteur d'observation : distance verticale entre l'axe optique du monochromateur et le plan horizontal supérieur du brûleur.
- Vaporisation : conversion d'un composé de l'élément dosé en une vapeur aussi bien moléculaire qu'atomique.
- Vapeur atomique : vapeur contenant des atomes libres de l'élément dosé.
- Atomisation : conversion d'un composé de l'élément dosé en vapeur atomique.
- Flamme réductrice : flamme riche en combustible.
- Flamme oxydante : flamme riche en comburant.

3°) Termes concernant les mesures :

- Épaisseur optique : épaisseur du milieu absorbant traversé par le faisceau de radiations.
- Facteur de transmission : rapport du flux énergétique du faisceau de radiations transmis par le milieu absorbant au flux énergétique du faisceau de radiations incident :

$$\tau = \frac{\bar{D}}{\bar{D}_0}$$

- Facteur d'absorption ou absorption : rapport du flux énergétique du faisceau de radiations absorbé par le milieu au flux énergétique incident :

$$\alpha = \frac{\bar{D}_0 - \bar{D}}{\bar{D}_0}$$

- Densité optique ou absorbance : cologarithme décimal du facteur de transmission :

$$D = \log \frac{\bar{D}_0}{\bar{D}}$$

• Absorbance relative : cologarithme décimal de la transmittance relative, c'est-à-dire du rapport du facteur de transmission du milieu absorbant contenant l'élément dosé et tous les corps qui l'accompagnent (essai) au facteur de transmission du milieu absorbant ne contenant que les corps qui accompagnent l'élément dosé (blanc) :

$$A = \log \frac{T_b}{T_e} = D \text{ essai} - D \text{ blanc}$$

4°) Termes concernant les effets interéléments :

- Perturbation : modification de l'absorbance relative à une concentration déterminée, par suite de la présence d'un corps accompagnant l'élément dosé dans le milieu analysé.
- Dépression : perturbation où l'absorbance relative est diminuée.
- Exaltation : perturbation où l'absorbance relative est augmentée.
- Superposition : perturbation ayant son origine dans un phénomène spectral.
- Effet de matrice : perturbation ayant son origine dans les différences entre la solution d'analyse et les solutions étalons ne contenant que l'élément dosé.
- Interaction chimique : perturbation ayant son origine dans une modification de l'atomisation.
- Tampon spectral : substance faisant partie de l'échantillon ou ajoutée à celui-ci afin de réduire les interactions.
- Tampon d'atomisation ou correcteur : tampon spectral, qui corrige ou minimise les interactions provoquées par la formation dans la source d'atomisation de combinaisons chimiques.
- Tampon d'ionisation ou désioniseur : tampon spectral qui réduit et stabilise l'ionisation des atomes libres de l'élément dosé.

I N T R O D U C T I O N

En spectrométrie d'absorption atomique comme en colorimétrie classique il s'agit de mesurer une absorption. Il existe donc entre la densité optique mesurée dans la flamme et la concentration de l'élément que l'on y introduit une relation comparable à celle de Lambert-Beer. Ainsi que l'indique le nom de la méthode ce sont des atomes qui vont absorber (leurs propres radiations). En fait, il est démontré que la densité optique (absorbance) est proportionnelle au nombre total d'atomes libres N rencontrés par le faisceau. Par atomes libres, il faut entendre atomes non engagés dans une combinaison chimique. De plus, nous verrons qu'il y a intérêt à ce que ces atomes libres ne soient ni excités, ni ionisés, c'est-à-dire neutres. Il suit de cette définition qu'il faut maintenant relier N à la concentration C . Excepté pour quelques éléments, il est très difficile de relier N à C de façon précise, en l'absence d'une connaissance des réactions dans les flammes. Nous nous sommes proposé, ici, d'apporter notre contribution à l'étude de la fonction $N = f(C)$ en précisant l'action de certains facteurs sur cette fonction.

Cette étude porte spécialement sur les réactions dans les flammes (ne pas confondre avec les réactions de la flamme). Les flammes présentent, certes, des inconvénients, mais les autres sources d'atomisation sont, pour le moment, d'application plus limitée. L'inconvénient majeur des flammes réside certainement dans les problèmes que nous nous proposons précisément d'examiner.

Quand la solution d'un seul sel d'un élément est envoyée dans une flamme sous forme d'un aérosol, des atomes libres de cet élément sont produits selon des processus complexes et très mal connus. On observe fréquemment que la présence de corps étrangers accompagnant l'élément dosé dans le milieu analysé modifie ces processus. Pour une concentration C donnée, il en résulte donc une variation de N , liée à la complexité du milieu. Toute variation de N se traduit naturellement par une variation de l'absorbance mesurée. Ces perturbations qui entraînent des erreurs sont appelées effets interéléments ou d'une façon plus précise encore interactions chimiques. Comment faire apparaître ces interactions ? Il suffit de comparer les mesures d'absorbance de deux séries parallèles d'étalons : l'une en milieu simple (eau distillée) l'autre dans le milieu même dans lequel se trouve l'élément dosé (méthode d'addition). Si les droites d'étalonnages sont parallèles,

il n'y a pas d'effet du milieu complexe. Dans le cas contraire, il y a interaction. Depuis HULDT, 1948, quelques thèses sur ce sujet (mais en employant la spectrométrie d'émission de flamme) ont été soutenues (de MONTGAREUIL, 1954 ; HOLLANDER, 1964 ; DEBRAS-GUEDON, 1968). A part ces thèses les travaux publiés sont nombreux, mais ils contiennent essentiellement des observations, des constatations. La grande majorité des chercheurs étudient une perturbation déterminée. Il y a peu d'études générales, de synthèses et surtout d'essais d'explication. Une étude suffisamment étendue des interactions a donc été entreprise. Nos observations sont en partie confirmées par d'autres chercheurs. Dans certains cas, cependant, on note des divergences qui ne sont d'ailleurs qu'apparentes. Elles sont explicables et nous les avons expliquées dans le cadre de notre interprétation générale des phénomènes. Parmi nos nombreux essais, nous avons choisi une centaine de diagrammes (groupant environ 300 courbes). Ces illustrations sont plus "parlantes" que du texte et complètent souvent celui-ci. Enfin nous avons pu mettre en évidence la cause des interactions qui sont responsables des plus importantes erreurs en analyse par spectrométrie d'absorption atomique.

Cette partie, qui permet d'expliquer également les mécanismes de la correction des interactions, constitue l'essentiel de notre contribution.

Les résultats de nos recherches sont exposés dans le chapitre II.

Le précède un chapitre consacré au principe de la méthode et à l'appareillage. Les principales données théoriques y sont brièvement rappelées. Nous avons simplement insisté sur certains points d'importance, généralement mal compris, comme la notion de raie de résonance.

Le chapitre III est réservé à quelques exemples d'applications analytiques de nos recherches.

CHAPITRE I

=====

LA SPECTROMETRIE
D'ABSORPTION ATOMIQUE

1 - ORIGINE DE LA METHODE

=====

Il est difficile de parler d'absorption sans parler d'émission. Pour absorber une radiation, encore faut-il l'émettre. Malgré cette évidence, nous nous bornons à rappeler les premières observations et recherches concernant surtout les phénomènes d'absorption.

Déjà en 1666 NEWTON examinait à travers un prisme de verre un rayon solaire dans une chambre noire. WOLLASTON en 1802, puis FRAUNHOFER en 1814 reprirent cette expérience en interposant une fente fine et un objectif. Ils observèrent alors que le spectre de la lumière solaire n'est pas continu, mais strié de raies plus sombres (ou plus brillantes). Ils avaient obtenu les premiers spectres d'absorption atomique. En 1832 BREWSTER suggéra que les raies de FRAUNHOFER devaient être dues à la présence de certaines vapeurs dans l'atmosphère solaire. Le soleil est en quelque sorte, un vaste photomètre d'absorption atomique : les radiations émises par certaines substances du noyau solaire (photosphère) sont absorbées par les mêmes substances à l'état gazeux contenues dans l'atmosphère solaire (chromosphère). Le français FOUCAULT (1819-1868) montra la réalité de l'hypothèse du renversement des raies et KIRCHHOFF en 1859 énonça la loi fondamentale de la méthode, à savoir que tout corps chimique est capable d'absorber sa propre émission, ses propres radiations. Mais jusqu'à ces dernières années, seuls les astronomes s'intéressèrent aux raies noires de FRAUNHOFER. Le phénomène d'autoabsorption est utilisé pour déterminer la température des flammes et quand même en 1930 par MUELLER et PRINGSHEIM pour doser le mercure dans l'air.

Ce n'est qu'en 1955 que WALSH en Australie et ALKEMADE et MILATZ aux Pays-Bas publiaient, pratiquement simultanément et indépendamment, les premières applications analytiques de l'absorption atomique. La publication de WALSH (1955) reste le document de

base de la technique. Depuis, la méthode n'a cessé de s'étendre et de se perfectionner. Signalons à ce sujet une date récente importante : l'introduction en 1965 de la flamme protoxyde d'azote-acétylène par WILLIS. Cette flamme a permis d'étendre le champs d'application de la méthode aux éléments qui forment des oxydes réfractaires. La spectrométrie d'émission de flamme a également bénéficié d'ailleurs, de l'introduction de cette nouvelle source d'atomisation (et d'excitation), les sensibilités atteintes sont mêmes meilleures qu'en absorption atomique pour des éléments comme l'aluminium et le vanadium.

2 - SPECTROSCOPIE ATOMIQUE =====

Nous rappellerons brièvement l'essentiel de la théorie mais nous insisterons sur quelques points d'importance.

2.1. NIVEAUX D'ENERGIE

On relie étroitement aujourd'hui les radiations émises par un atome à sa configuration électronique. BOHR a montré que l'atome est un système qui ne peut exister d'une manière stable que si son énergie possède certaines valeurs déterminées, appelées niveaux d'énergie quantifiés. Parmi ces niveaux deux d'entre eux retiendront notre attention :

- le niveau fondamental qui possède l'énergie minimale,
- le niveau de résonance ou niveau excité d'énergie minimale pouvant se combiner avec le niveau fondamental par une transition électronique (de caractère dipolaire électrique). C'est souvent le premier niveau excité si celui-ci peut se combiner avec le fondamental de la façon indiquée, sinon c'est un niveau plus élevé. L'explication d'une telle définition exigerait des développements qui n'ont pas leur place ici. La position du niveau au-dessus du fondamental s'exprime en électrons-volts ou en cm^{-1} (Kayser).

2.2. TRANSITIONS ELECTRONIQUES

Le passage d'un atome du niveau fondamental à un niveau excité, ne peut se faire que par apport d'énergie soit mécanique (chocs dans les flammes) soit électromagnétique (rayonnement). Si l'atome redescend de lui-même d'un niveau E_2 à un niveau E_1 , de moindre énergie, il perd l'énergie $E_2 - E_1$ qui se retrouve sur un seul photon de fréquence ν , tel que $h\nu = E_2 - E_1$ ($h =$ constante de PLANCK).

Inversement quand un photon de fréquence ν rencontre un atome au niveau d'énergie E_1 celui-ci est susceptible de l'absorber, son énergie est alors $E_1 + h\nu$. Si cette dernière correspond à un niveau excité de l'atome (E_2) on a :

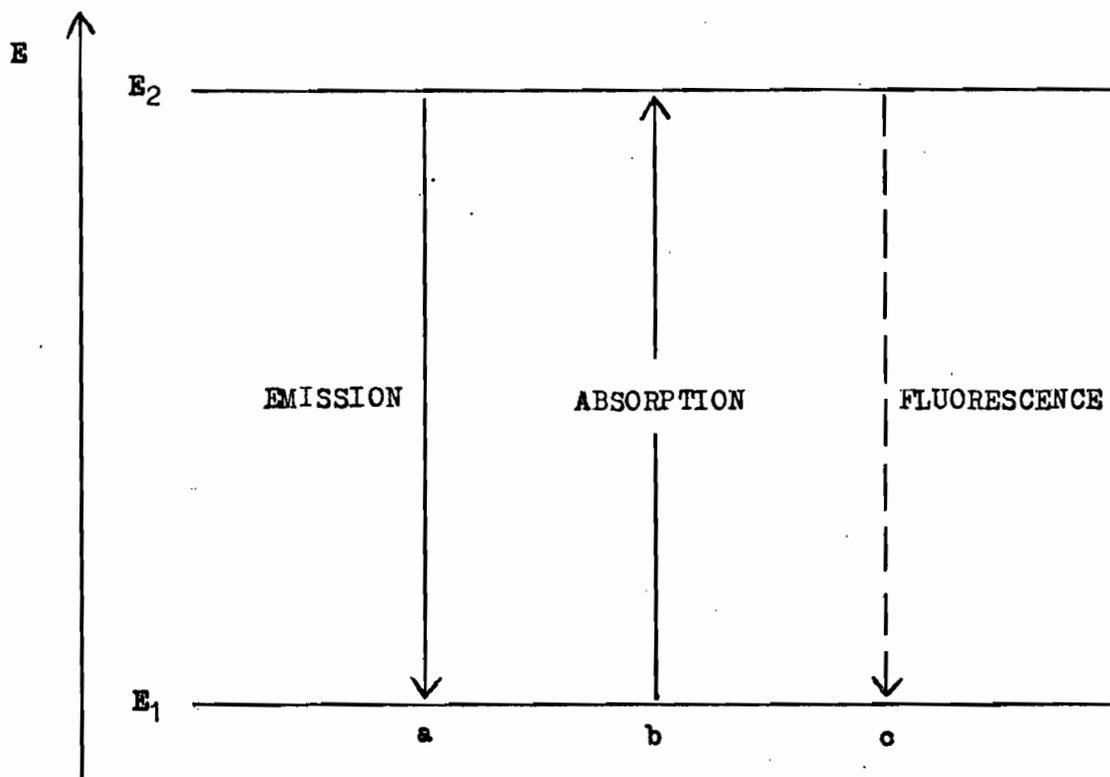
$$E_1 + h\nu = E_2$$

On retrouve la relation précédente : un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre.

Enfin, l'atome qui absorbe l'énergie électromagnétique $h\nu$ transportée par le photon se désactive aussi par la réémission d'une radiation de fréquence identique (ou plus basse) que celle d'irradiation. Ce phénomène est à la base d'une nouvelle méthode analytique : la spectrométrie de fluorescence atomique (voir le schéma).

2.3. RADIATIONS

A la transition entre le niveau de résonance et le fondamental, correspond une radiation dite de résonance. Quelle est l'importance de cette radiation caractéristique ? En absorption, on a intérêt à ce que le niveau inférieur de la transition ait la plus forte population possible. Or, dans les flammes, pratiquement tous les atomes se trouvent dans leur état électronique fondamental (à condition toutefois que la température n'excède pas 3.000°K). Si la radiation employée ne peut être absorbée que par des atomes déjà excités, ceux-ci étant beaucoup moins nombreux dans les vapeurs atomiques, le phénomène d'absorption, bien que possible, sera faible. Autrement dit, à défaut de raie de résonance utilisable, il faut choisir une raie non de résonance dont le niveau le moins élevé soit assez bas, de façon à ne pas trop diminuer la population d'atomes.



Transitions électroniques.

a: Emission d'une raie de fréquence $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$

b: Absorption de la même raie.

c: Réémission de la même raie.

La physique classique définit un facteur f , que l'on retrouve dans la théorie quantique sous le nom de force d'oscillateur. C'est un nombre qui caractérise la force d'absorption.

Tableau 1

Raies utilisables en absorption atomique.

A-A : air-acétylène, PA-A : protoxyde d'azote-acétylène.

| Élément | Raie nm | Energie des niveaux cm ⁻¹ (Kayser) | Raie de résonance | Force d'oscillateur (LANDOLT) | Sensibilité µg/ml (1 % d'absorption) |
|---------|------------|---|-------------------------|-------------------------------------|--|
| Na | 589,0 | 0-16 973 | oui | 0,67 | 0,03 A-A |
| | 330,2 | 0-30 273 | non | 0,014 | 4 A-A |
| Ca | 422,7 | 0-23 652 | oui | 2,27 | 0,05 A-A |
| | 239,9 | 0-41 679 | non | - | 20 A-A |
| BaI | 553,5 | 0-18 060 | oui | 2,10 | 0,4 A-A |
| BaII | 455,4 | 0-21 952 | oui | - | 0,4 PA-A |
| Al | 394,4 | 0-25 348 | oui | 0,13 | 1,4 PA-A |
| | 309,3 | 112-32 437 | non | 0,71 | 0,7 PA-A |

L'examen du Tableau 1 montre que pour le sodium et le calcium, c'est la raie de résonance qui conduit à la plus grande sensibilité. Cette remarque s'applique également à la raie de l'ion baryum. Par contre, la raie la plus sensible pour l'aluminium n'est pas la raie de résonance mais celle qui possède la plus grande force d'oscillateur.

2.4. RELATION ENTRE DENSITE OPTIQUE ET CONCENTRATION

Soit Φ le flux énergétique du faisceau de radiations transmis par le milieu absorbant et Φ_0 le flux énergétique du faisceau de radiations incident le facteur de transmission est : $T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$, et le facteur d'absorption est :

$\alpha = \frac{\Phi_0 - \Phi}{\Phi_0}$. A la place de ce dernier facteur, on emploie aussi le logarithme

décimal de l'inverse du facteur de transmission, c'est-à-dire la densité optique D (que l'on nomme souvent absorbance) :

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \log \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \text{ si } I_0 = 100 \text{ la relation } D = \log \left(\frac{100}{100 - \% \text{ d'absorption}} \right)$$

permet de calculer la densité optique connaissant le pourcentage d'absorption et vice-versa (les appareils fournissent généralement l'une ou l'autre information)!

En fait, on ne mesure pas, par exemple, la densité optique proprement dite mais une quantité qui porte le nom d'absorbance relative : $\log \frac{I_b}{I_e} = D_e - D_b$.

e : milieu contenant l'élément dosé et tous les corps qui l'accompagnent (essai)!

b : milieu ne contenant que les corps qui accompagnent l'élément dosé (blanc)!

On démontre que la densité optique est sensiblement proportionnelle au produit $N \cdot f \cdot L$,

N : nombre d'atomes libres (dans l'état inférieur de la transition),

f : force d'oscillateur,

L : épaisseur du milieu traversé,

Donc les courbes d'étalonnage sont en principe des droites (notamment si la concentration en atomes libres est faible)!

En résumé, la densité optique est reliée à la concentration de l'élément dosé par une loi analogue à celle de LAMBERT-BEER, : $D = K \cdot C \cdot L$,

K : constante,

C : concentration de l'élément,

L : épaisseur optique!

Mais N ne représente qu'une certaine fraction des atomes responsables de la concentration C. La relation qui relie N à C est complexe. Tout d'abord dans la flamme le nombre total d'atomes de l'élément par unité de volume, sous quelque forme que ce soit, dépend du rendement de nébulisation k (voir glossaire) : $N_{\text{total}} = kC$. Nous verrons qu'une certaine proportion de ces atomes se trouve à l'état libre. WINEFORDNER et al (1963 et 1964) proposent une relation entre N et C :

$$N = 3 \cdot 10^{21} \cdot \frac{n_{298}}{n_T} \cdot \frac{F \cdot \epsilon}{Q \cdot T} \cdot \beta \cdot C$$

N : en nombre d'atomes par cm^3 ,

C : en moles/l,

n_{298} et n_T : nombre de molécules présentes respectivement dans les gaz non encore brûlés à la température ambiante et dans les gaz brûlés à $T^\circ\text{K}$,

Q : débit des gaz (cm^3/s),

T : température de la flamme ($^\circ\text{K}$),

F : débit d'aspiration de la solution ($\text{cm}^3/\text{min.}$),

ξ : efficacité de nébulisation,

β : efficacité d'atomisation.

Ces divers paramètres sont contrôlables (choix de la flamme et réglages) excepté β qui l'est très difficilement puisqu'il dépend essentiellement de la composition de la solution. En effet :

$$\beta = \frac{N \text{ libres (non ionisés)}}{N \text{ total}}$$

C'est un facteur correctif qui tient compte de l'existence de composés indissociés, de l'ionisation éventuelle d'un certain nombre d'atomes et d'une façon générale de tous les équilibres dans la flamme. Par exemple, en flamme air- C_2H_2 , β est estimé à 0,5 pour le sodium, c'est-à-dire que 50 % des atomes sont ionisés. Pour l'aluminium, en flamme oxyacétylénique, β atteint 0,008, et 0,8 % seulement des atomes sont susceptibles d'absorber, en raison cette fois principalement d'un phénomène de non-dissociation. Naturellement, ces valeurs déterminées en milieu simple ne sont plus valables dès que le sel de l'élément n'est pas seul en solution. L'estimation de β devient alors extrêmement difficile. Pour l'instant, on commence seulement à savoir ce qui se passe qualitativement. En simplifiant on obtient :

$$N = k \beta C$$

Pour une concentration donnée C d'un élément et suivant la complexité du milieu, N peut varier considérablement. En effet, certaines perturbations des processus qui conduisent précisément à la formation d'atomes libres, sont causées surtout par les autres substances présentes simultanément dans l'échantillon analysé. C'est à une meilleure compréhension de ces phénomènes, dont β est représentatif que nous nous efforcerons d'apporter une contribution.

3 - PRINCIPE DE LA METHODE ET APPAREILLAGE

=====

3.1. PRINCIPE

En résumé il s'agit de faire absorber son propre rayonnement par un élément libéré de toute combinaison, c'est-à-dire à l'état d'atomes libres.

Il faut donc produire tout d'abord le spectre d'émission de l'élément considéré. Par ailleurs, dans une flamme par exemple, on s'efforce d'obtenir des atomes libres (de ce même élément) qui vont s'y trouver en équilibre avec des atomes excités, ionisés et surtout combinés (molécules).

Donc incidemment, première définition des interactions : perturbation des équilibres ci-dessus ayant pour effet de diminuer ou d'augmenter le nombre d'atomes libres.

3.2. APPAREILLAGE

Le processus intégrant les deux phénomènes d'émission et d'absorption, l'appareillage comprendra donc une partie émission et une partie absorption.

1°) Générateur de radiation : diverses sources d'émission sont employées, mais la plus répandue est certainement un tube à décharge un peu particulier que l'on nomme lampe à cathode creuse. Outre le fait que l'on puisse faire une cathode creuse avec presque tous les éléments, celle-ci est une des sources qui nous donnent les raies les plus fines qui soient. Une remarque théorique s'impose : on montre que la partie centrale d'une raie est plus absorbée que les parties latérales. L'élargissement d'une raie entraîne donc une diminution de ses possibilités d'absorption. Dans une cathode creuse, pratiquement, la seule cause d'élargissement d'une raie est l'effet DOPPLER (dépendant de la température). En fait, d'ailleurs l'intérêt des raies fines réside surtout dans l'obtention d'une réponse linéaire en fonction de la concentration.

Une cathode creuse doit posséder deux qualités :

- une forte luminance, qui est sans doute la propriété essentielle,
- une bonne stabilité.

Toutefois ces lampes présentent un inconvénient: toutes les raies de résonance y sont autoabsorbées. C'est tout à fait fâcheux pour faire de l'absorption atomique. Pour minimiser ce phénomène, il faut travailler avec la plus faible intensité possible, compatible avec une luminance convenable.

2°) Source d'atomisation : c'est classiquement une flamme, bien que cette source soit loin d'être idéale. Nous étudierons précisément dans la seconde partie de ce mémoire certains phénomènes très complexes dont elle est le siège. Elle est cependant très pratique et au demeurant très stable. Les résultats présentés ici ont été obtenus avec des brûleurs à prémélange dont les flammes laminaires ont une longueur d'environ 5 ou 10 cm excepté la flamme oxyhydrique pour laquelle on emploie un brûleur à injection directe (voir glossaire).

3°) Sélecteur de radiation - détecteur - appareil de mesure (voir le schéma d'un spectromètre d'absorption atomique) : la luminance de la cathode doit être suffisante pour qu'avec une ouverture de fente moyenne, on puisse faire le zéro de l'absorption sans trop augmenter la tension minimale de fonctionnement du photomultiplicateur d'électrons. Si cette opération est possible avec une faible intensité de cathode, le réglage de la partie optique et électronique de l'appareillage est alors proche de l'optimum.

4°) Modulateur : intercalé entre la source et la flamme, il "hache" le faisceau à une fréquence déterminée (modulation mécanique). Grâce à un amplificateur alternatif accordé sur cette fréquence, on élimine l'émission continue éventuelle de la flamme. On peut obtenir le même résultat en alimentant la cathode en courant alternatif (modulation électronique).

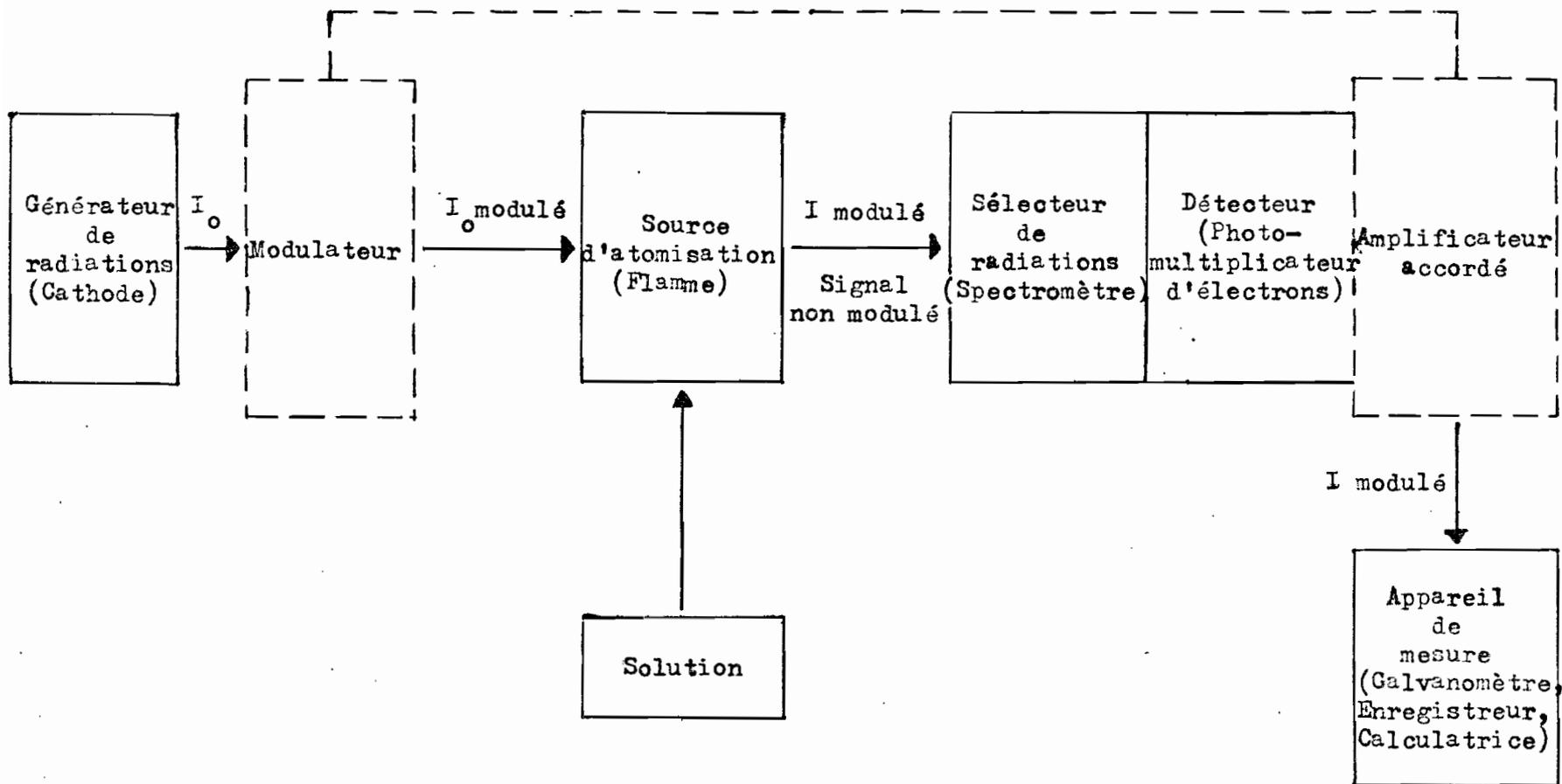


Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique classique.

CHAPITRE II

=====

LES INTERACTIONS CHIMIQUES

DANS LES FLAMMES

1 - GENERALITES

=====

1.1. IMPORTANCE DES INTERACTIONS

1°) Définitions.

Parmi les difficultés rencontrées en spectrométrie d'absorption atomique, les plus sérieuses proviennent notamment des perturbations causées par les corps qui accompagnent un élément dans l'échantillon à analyser.

Dans notre glossaire, les interactions sont définies a posteriori. Définissons-les ici, sans préjuger des résultats de nos travaux. On nomme donc interaction l'influence d'un ou plusieurs éléments du milieu analysé sur l'élément à doser. Cette action peut provoquer une erreur régulière (ou irrégulière) lors de la détermination d'un élément.

D'une façon plus générale, on entend par "effet de matrice" l'ensemble (plus exactement la résultante) des effets d'un milieu complexe sur l'élément dosé.

2°) Étapes franchies.

Depuis les premières applications de la méthode, les étapes suivantes ont été successivement franchies :

- en se basant surtout sur des considérations théoriques concernant le phénomène fondamental, on a tout d'abord pensé que l'absorption atomique était pratiquement exempte d'interactions.
- puis, on a découvert les premières interactions.
- on a alors recherché, d'une façon assez empirique, les moyens de les corriger.

- on s'applique actuellement à élucider leurs mécanismes d'action.

La compréhension de ces phénomènes doit permettre d'une part, dans une certaine mesure, de prévoir les interactions et d'autre part, de faciliter leur correction par le moyen le plus approprié.

3°) Les interactions, facteurs limitants.

Comme toute méthode, la spectrométrie d'absorption atomique a ses limites. On doit mentionner les interactions parmi les principales limitations. En effet, les interactions sont des facteurs limitant la justesse, la sensibilité et la fidélité.

L'erreur de justesse provient des erreurs systématiques. L'absorption atomique, méthode comparative, comme toutes les méthodes physico-chimiques d'analyse, est sujette aux erreurs systématiques causées par un étalonnage défectueux. La connaissance des effets interéléments est bien entendu essentielle, dans le choix d'étalons convenables.

De même, les interactions diminuent fréquemment l'absorption, donc la sensibilité. Une sensibilité moindre va d'une part, diminuer la précision finale et d'autre part, conduire à une limite de détection moins satisfaisante, ce qui sera particulièrement gênant pour la détermination des éléments-traces.

Notons aussi que certaines interactions provoquent une augmentation de l'absorption, propriété qui est alors utilisée pour améliorer la sensibilité de certaines déterminations.

Nous allons voir que les interactions peuvent varier avec les conditions opératoires (conditions de flamme notamment) et par conséquent entraîner une erreur irrégulière ; la fidélité (répétabilité et reproductibilité) en est alors affectée.

On conçoit donc la très grande importance de la connaissance des effets interéléments puisque la précision finale d'une méthode (LAURENT, 1968) dépend des trois critères sur lesquels nous venons d'examiner leur influence.

1.2. CLASSIFICATION GENERALE DES PERTURBATIONS

Plusieurs classifications des perturbations ont été proposées dans les terminologies de la spectrométrie d'émission de flamme et par certains auteurs (ALLAN, 1962 ; GILBERT, 1962).

Nos observations nous conduisent à distinguer :

- Des perturbations spectrales : ce sont toutes des superpositions (de raies ou de bandes, d'absorption ou d'émission),
- Des perturbations physiques : ce sont des modifications des propriétés physiques des solutions produisant en particulier une variation de la quantité de solution nébulisée dans la flamme. Elles ne sont pas spécifiques, étant donné que tous les corps possédant une certaine parenté produisent le même effet physique,
- Des perturbations chimiques : elles sont spécifiques. Elles sont provoquées par des réactions chimiques dans les flammes.

A ce groupe, nous rattachons des perturbations causées par des phénomènes physico-chimiques, telles l'ionisation et la désionisation. Rappelons que ces effets sont gouvernés par la composition chimique des échantillons analysés.

1.3. PERTURBATIONS NON CHIMIQUES

Les perturbations chimiques seront étudiées en détail dans ce chapitre. Quant aux autres perturbations, il convient de les signaler, du moins les principales, de façon à ne pas les confondre avec les interactions chimiques. En effet, différents types de perturbations peuvent s'observer simultanément :

1.3.1. Perturbations spectrales.

On distingue plusieurs types de perturbations spectrales :

1°) Superposition de raies d'émission de la source d'émission.

Dans les cathodes multiélémentaires, et même monoélémentaires si elles contiennent des impuretés, deux éléments différents peuvent émettre à des longueurs d'onde voisines deux radiations qui seront absorbées dans la flamme par les atomes

d'un même élément. JAWOROWSKI et WEBERLING, 1966, signalent deux cas ; une cathode cérium émet aussi la radiation du calcium qui est absorbée par les atomes de cérium dans la flamme (à 422,6 nm) ; le fer peut perturber de la même façon le nickel à 232,0 nm. SLAVIN et SATTUR, 1968, signalent que le plomb (à 216,9 nm) absorbe les radiations de l'antimoine à 217,0 nm et même à 217,5 nm. Mais ce sont là des perturbations d'ordre instrumental (il y a aussi les raies du gaz de remplissage).

2°) Superposition de raies d'absorption dues aux éléments introduits dans la flamme.

Inversement, en milieu complexe, dans la flamme, les atomes de deux éléments différents peuvent absorber la même radiation. Autrement dit, deux éléments distincts peuvent présenter des raies d'absorption à des longueurs d'onde voisines. FASSEL et al, 1968, donnent quatre exemples typiques. Le vanadium à 308,21 nm peut absorber la radiation de l'aluminium à 308,15 nm. De la même façon, on observe une interaction du vanadium (250,69 nm), sur le silicium (250,68 nm), du platine (271,902 nm) sur le fer (271,903 nm) et de l'euprotium (324,753 nm) sur le fer (271,903 nm) et de l'euprotium (324,753 nm) sur le cuivre (324,754 nm). MANNING et FERNANDEZ, 1968, signalent aussi l'interaction du cobalt sur le mercure. Ces effets peuvent être éliminés par l'emploi d'un monochromateur à grande dispersion, ou par séparation.

3°) Superposition de raies d'émission et d'absorption dues aux éléments introduits dans la flamme.

Les éléments facilement excités par les flammes émettent une radiation intense qui d'une part s'ajoute à l'émission des cathodes correspondantes et d'autre part, se superpose à leurs raies d'absorption. Il se produit donc simultanément une augmentation et une diminution de l'émission mesurée.

Par exemple, l'émission à 422,6 nm du calcium excité par la flamme peut compenser presque totalement son absorption. Cette perturbation est éliminée grâce à la modulation. Toutefois, si on considère le processus de la fluorescence atomique il est clair que la réémission qui résulte de l'absorption d'une radiation modulée sera elle aussi modulée. L'appareil de mesure recevra donc cette réémission. Cette perturbation n'a pas été encore signalée, mais théoriquement du moins, elle peut se produire. Il faut remarquer que l'énergie d'excitation transportée par les photons émis par les lampes à cathode creuse, est suffisamment faible pour que la fluorescence atomique soit souvent négligeable. Par ailleurs, ceci ne concerne naturellement que les cas où la radiation absorbée et la radiation de fluorescence émise sont de même fréquence. Néanmoins, la raie d'émission d'un élément concomitant (surtout si sa concentration est élevée), voisine de celle de l'élément dosé, risque toujours de saturer le détecteur.

4°) Superposition d'une bande d'absorption ou d'émission à une raie d'absorption dues aux éléments introduits dans la flamme.

La superposition d'une bande d'absorption donne lieu au phénomène d'absorption moléculaire. Nous verrons enfin que l'émission due à des molécules excitées par la flamme peut perturber par exemple le dosage du baryum en présence de calcium en saturant aussi le détecteur (voir page 64).

1.3.2 Perturbations physiques.

Ces effets ont été étudiés en détail par MAVRODINEANU et BOITEUX, 1965. Les propriétés physiques des solutions analysées interviennent à deux niveaux :

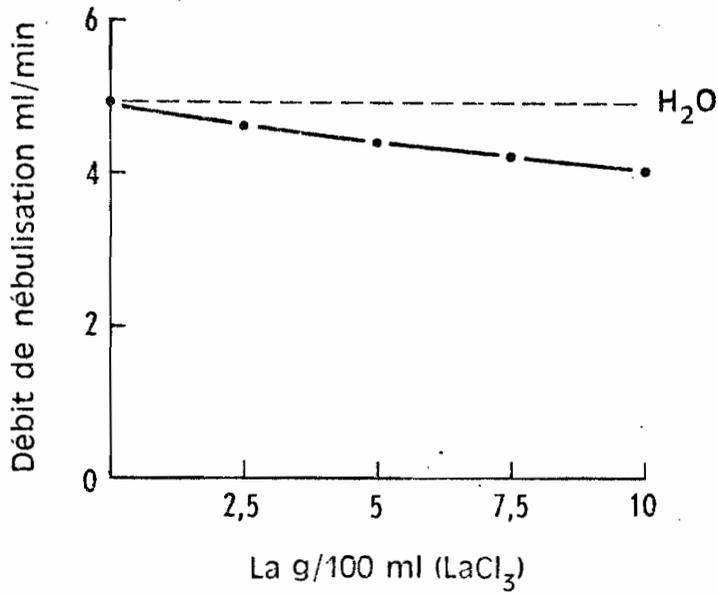
a) Action sur la nébulisation : cette action ou cet ensemble d'actions se contrôle en mesurant le débit de nébulisation qui dépend des facteurs suivants (fig.1) :

Salinité,
Viscosité,
Tension superficielle,
Densité...

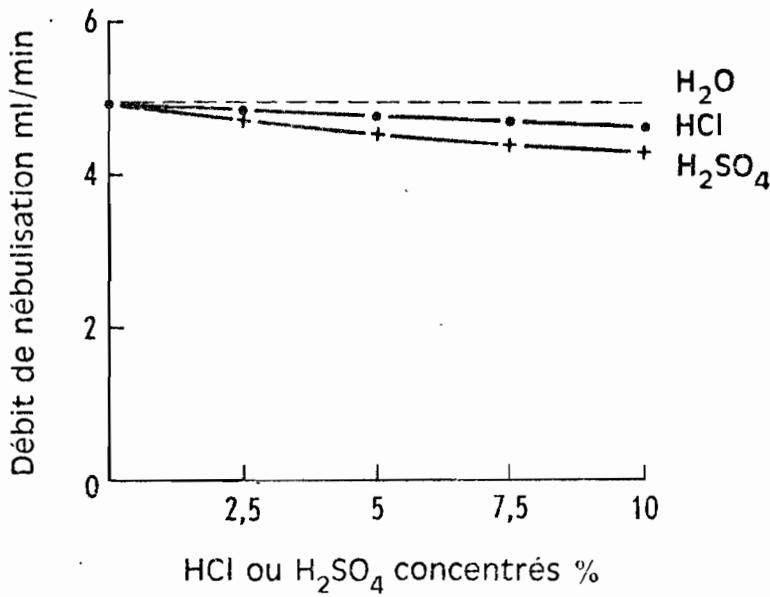
b) Action sur la flamme : l'aérosol qui parvient à la flamme modifie ses propriétés:

Température,
Composition,
Transparence,
Homogénéité...

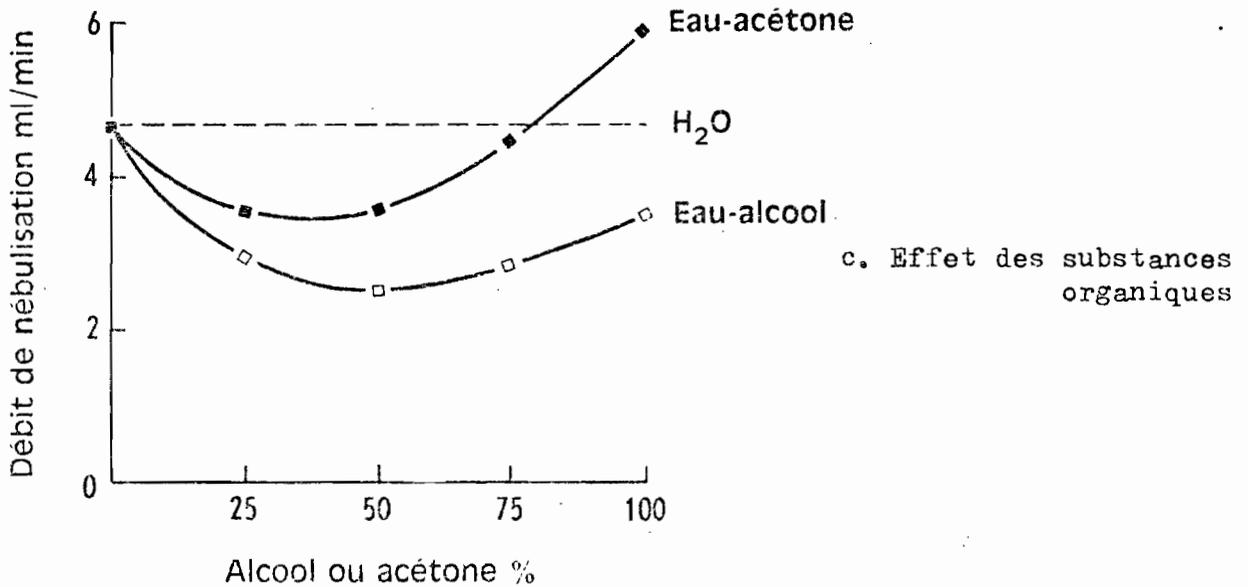
Les variations de pression ou de débit des gaz, ainsi que des autres paramètres instrumentaux, ne sont pas pris en considération ici, puisque nous étudions avant tout les effets du milieu analysé. Mais, par exemple, à débits constants, l'effet du choix du rapport des débits comburant-combustible sur les interactions sera étudié.



a. Effet de la salinité



b. Effet des acides



c. Effet des substances organiques

Fig.1 Influence des propriétés physiques des solutions sur la nébulisation

1.4. METHODES D'ETUDE DES INTERACTIONS

Plusieurs méthodes peuvent être appliquées :

1°) Spectrométrie d'absorption atomique.

- a) Méthode du rapport molaire : à une concentration donnée de l'élément dosé, on ajoute des concentrations croissantes de l'élément dont on veut étudier l'effet. Elle donne des indications le plus souvent qualitatives ou semi-quantitatives, car elle permet de déterminer l'erreur relative moyenne susceptible d'être commise (voir § 3.2).

Toutefois, dans certains cas, l'existence et la composition stoechiométrique du composé ou complexe formé (responsable de l'interaction) peuvent en être déduites.

- b) Méthode des deux nébuliseurs (POLUEKTOV et NIKONOVA, 1958). La solution de l'élément à doser est introduite dans la flamme par l'un des nébuliseurs et celle de l'élément perturbateur par l'autre. On compare les résultats obtenus avec ceux de la méthode classique dans laquelle on nébulise la solution du mélange élément dosé + élément perturbateur. Cette méthode permet de déterminer si l'interaction se produit en phase vapeur ou avant la vaporisation, c'est-à-dire en phase condensée (liquide ou solide). En effet, par nébulisation séparée, les éléments contenus dans les deux aérosols ne pourront plus réagir qu'à l'état de vapeur, les gouttalettes les entraînant séparément dans la flamme.
- c) Méthode des variations continues (JOB, 1928 ; BABKO, 1955). Des méthodes semblables à celles utilisées pour l'étude des complexes en solution, permettent de déterminer la composition des composés dont on soupçonne la formation (voir § 5.2).

2°) Spectrométrie d'émission de flamme.

Ce sont les atomes libres qui vont être excités, par conséquent, les interactions en émission et en absorption de flamme offrent beaucoup de similitudes. Cela

est très vrai surtout lorsque le même appareillage est employé pour effectuer les comparaisons, notamment si le système nébuliseur-brûleur est le même dans les deux cas.

3°) Mesure de la conductivité électrique de la flamme (GAYDON et WOLFHARD, 1953) :

Certains atomes dans certaines flammes sont ionisés et on observe une augmentation de la conductivité électrique de la flamme. Quelques chercheurs déterminent également la concentration en électrons des flammes par mesure de leur absorption des microondes (1,25 ou 3 cm). Les fréquences radio sont aussi utilisées. La comparaison par spectrographie des intensités des raies d'atomes et d'ions d'un élément, fournit également des indications. Rappelons que l'ionisation d'un élément n'est pas nécessairement suivie de l'apparition de la raie d'ion correspondante. Encore faut-il que la flamme puisse fournir l'énergie d'excitation requise. Les ions des éléments alcalins par exemple, ne peuvent pas être excités dans les flammes. La spectrométrie de masse révélera sans doute la présence de certaines espèces chimiques ionisées, qu'elles émettent ou non. Cette dernière technique sera d'un grand secours pour étudier des perturbations attribuables, semble-t-il, à des processus d'ionisation, alors que le phénomène purement thermique classique ne peut être invoqué.

4°) Analyse par diffraction des rayons X.

Nous avons mis au point une méthode permettant de recueillir dans les flammes des solides cristallisés, à partir des solutions qui y sont introduites. On les identifie ensuite par les rayons X (voir § 5.2). Tout récemment, cette identification a été également tentée par microdiffraction à l'aide du microscope électronique (voir COMPLEMENT).

5°) Spectrométrie de fluorescence atomique.

Cette méthode est susceptible de fournir des informations complémentaires intéressantes. Aujourd'hui, on connaît peu de choses encore sur les interactions en fluorescence atomique, mais rien ne laisse supposer qu'elles n'existent pas. En tout cas, elle pourra certainement être utilisée aussi comme moyen d'investigation pour l'étude des processus chimiques dans les flammes.

2 - DYNAMIQUE DES REACTIONS DANS LES FLAMMES

=====

Dans ce paragraphe, nous présentons la synthèse de nos propres résultats et de ce que nous savions des réactions générales dans les flammes. Autrement dit nous avons introduit un certain nombre de données nouvelles pour bâtir notre interprétation des phénomènes.

Nous avons exposé dans le chapitre I, d'une part, comment l'absorbance mesurée est reliée à N, le nombre total d'atomes libres rencontrés par le faisceau, et d'autre part, comment N est relié à la concentration C de l'élément dosé. Pour une concentration C donnée examinons à présent de quelles façons N est susceptible de varier.

Avant d'étudier les équilibres auxquels les éléments participent dans les flammes, examinons les processus physico-chimiques dont elles sont le siège.

Notons tout de suite que le temps de passage des produits à travers la flamme est très bref (quelques millisecondes ou moins, suivant les flammes). Il faut donc tenir compte de la vitesse des réactions, mais cette cinétique est encore très mal connue. Néanmoins, on sait que si la volatilisation de certains sels est rapide dans les flammes, leur décomposition est par contre souvent relativement lente. Les chlorures notamment sont volatilisés plus rapidement qu'ils ne sont décomposés en oxydes, ce qui, nous le verrons est très important.

2.1. PRODUCTION D'ATOMES LIBRES DANS LES FLAMMES (Absorbants ou émetteurs).

2.1.1. Milieu simple.

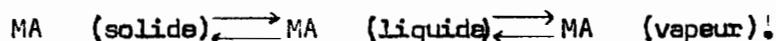
Lorsque la solution du sel d'un élément est nébulisée dans une flamme, le processus physico-chimique peut être décomposé comme suit, en une succession de réactions où M^+ est un cation et A^- un anion :

- Nébulisation de la solution : formation d'un aérosol,

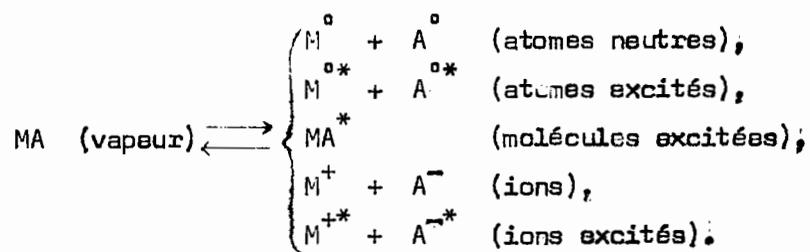
- Evaporation du solvant dans la flamme :



- Fusion et vaporisation (ou sublimation) :

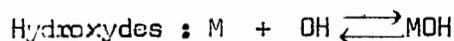
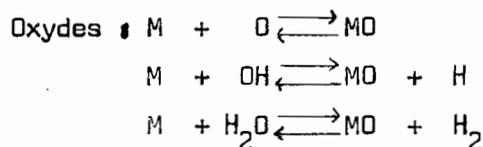


- Dissociation, excitation, ionisation :



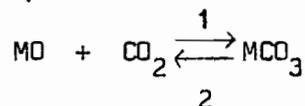
- Réactions secondaires dans la flamme entre atomes, radicaux et molécules : les produits de dissociation peuvent réagir, avec comburant et combustible ou leurs produits de combustion.

Exemples : - Formation de composés gazeux.



Hydrures.

- Formation de composés solides, notamment oxydes supérieurs M_yO_z , et carbonates. Si dans les flammes on recueille l'oxyde de magnésium, pour le calcium et le strontium, on ne récupère pas les oxydes mais les carbonates correspondants. Puisque les carbonates ne sont pas décomposés à cette température, il faut admettre que la pression partielle de CO_2 est assez élevée pour déplacer la réaction d'équilibre dans le sens 1 :



Ces réactions qui se produisent après la dissociation, surtout entre gaz, sont assez bien connues. Il n'en est pas de même pour celles qui interviennent avant. Les seules études quantitatives ne concernent encore que les éléments alcalins, le magnésium, les alcalino-terreux et quelques autres éléments.

Comment, à partir de la solution d'un sel, les atomes libres peuvent-ils être obtenus ? Nos observations nous ont amené à envisager trois possibilités, selon les éléments considérés :

A) Premier processus : les sels sont fondus, puis volatilisés et leurs molécules gazeuses dissociées en atomes.

C'est le cas des éléments alcalins. Le chlorure de sodium est fondu (P.F. 801 °C) puis vaporisé (P.E. 1413°) facilement. Les molécules gazeuses du sel seront alors totalement dissociées en atomes ainsi que les mesures de HULDT, 1948, sur le potassium et le césium le montrent. Il ne se forme donc pas d'oxyde avec les éléments alcalins. Ce résultat est d'ailleurs indépendant de l'anion : on obtient la même absorption pour une même concentration de potassium, sous forme de chlorure, de bromure ou d'iodure.

B) Deuxième processus : les sels sont décomposés en oxydes. Il s'agit de la formation d'oxydes avant la dissociation et non de la recombinaison des atomes libres avec l'oxygène. Par évaporation, les solutions de chlorure d'aluminium conduisent à l'hydroxyde, puis par élévation de la température au monohydrate, à l'alumine γ et enfin α . Dans la flamme, il se forme aussi de l'alumine, ainsi que le confirme l'analyse par diffraction X du produit recueilli quand on nébulise la solution d'un sel d'aluminium.

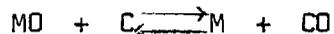
Ces oxydes doivent à leur tour être décomposés. Par exemple, décomposition thermique de Al_2O_3 en AlO et Al. En fait, ce sont alors les micro-cristaux d'oxydes qu'il faut fondre, puis vaporiser, ce qui paraît difficile, même en flamme protoxyde d'azote-acétylène pour Al_2O_3 (P.E. 2980° C) et impossible pour CaO (P.E. 2850°) et MgO (P.E. 3600°) en flamme air-acétylène. HERRMANN et ALKEMADE, 1963, (p. 28-29) sont toutefois de l'avis contraire. Dans les flammes chaudes MgO peut se sublimer complètement avant de fondre. Certains oxydes se décomposent avant de fondre, ou de se volatiliser, c'est-à-dire à l'état solide ou liquide. Il faut souligner aussi que la température définie pour un milieu représente une valeur moyenne, mais qu'un nombre appréciable de particules de ce milieu atteignent des températures beaucoup plus basses ou beaucoup plus élevées que la moyenne.

On sait que par calcination on obtient Al_2O_3 aussi bien à partir du sulfate que de l'oxinate d'aluminium. Dans la plupart des cas, la décomposition des sels conduit aux oxydes quel que soit l'anion du sel employé. Si on obtient le même oxyde avec les divers sels d'un même élément, l'absorption sera identique,

quel que soit l'anion puisqu'il faudra dissocier la même molécule d'oxyde. Ce n'est pas ce que l'on observe expérimentalement, nous le verrons.

La production d'atomes libres ne paraît donc pas passer uniquement par les oxydes. Toutefois, l'oxyde MoO_3 qui provient de la calcination du molybdate d'ammonium est facilement volatilisable (P.E. 1155°C). Cette voie peut donc être empruntée par des éléments formant des oxydes volatils. Le point d'ébullition de Al_2O_3 étant du même ordre que la température de la flamme protoxyde d'azote-acétylène et l'aluminium (sous forme de sels d'acides minéraux) produisant peu d'atomes libres, on peut en conclure que l'atomisation de cet élément passe aussi par son oxyde. Mais ce n'est certainement pas le cas lorsqu'il s'agit d'un sel organique.

Remarquons aussi que des réductions, notamment par le carbone atomique (SINGHAL et CHAKRABARTI, 1967), peuvent se produire :



La décomposition thermique et la réduction des oxydes gazeux constituent, ainsi, la deuxième phase de la génération des atomes à partir des oxydes formés (DEAN, 1966).

- C) Troisième processus : les molécules des sels introduits dans la flamme sont partiellement volatilisées, avant d'être décomposées en oxydes. Les atomes des métaux qui entrent dans la composition des molécules d'oxydes (ou autres molécules, d'ailleurs) sont perdus pour l'absorption ou l'émission si la flamme ne peut pas vaporiser et dissocier ces molécules. HULDT, 1948 ; HULDT et LAGERQVIST, 1950, ont calculé pour quelques éléments à certaines concentrations, les pressions partielles des atomes libres, d'après les mesures de l'intensité des radiations émises ; elles étaient proportionnelles à ces concentrations. Ces pressions correspondaient aux pourcentages d'atomes libres du tableau 2 (flamme air-acétylène).

Tableau 2

Pourcentages d'atomes libres des éléments du groupe II A.

| Eléments | Sel | Concentration : moles/l | Longueur : d'onde m μ | Proportion d'atomes : libres % |
|----------|-------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Mg | MgCl ₂ | 10 ⁻¹ | 285,2 | 1,44 |
| Ca | CaCl ₂ | 10 ⁻³ | 422,6 | 8,55 |
| Sr | SrCl ₂ | 10 ⁻⁴ | 460,7 | 19,6 |
| Ba | BaCl ₂ | 10 ⁻³ | 455,4 | 0,84 |

Une faible quantité de métal se trouve donc sous forme d'atomes libres. Le spectre des oxydes accompagnant toujours celui des atomes libres, quel que soit le sel employé, le reste existe surtout sous forme d'oxyde (MAVRODINEANU et BOITEUX, 1954). REID et SUGDEN, 1962, montrent que pour le manganèse il y a autant d'oxyde que de métal, pour le cuivre il y a dix fois plus de l'un que de l'autre, et pour les alcalino-terreux cent fois plus d'oxydes que d'atomes (flamme N₂ - O₂ - H₂).

Il y a peu de preuves spectrales de l'existence de molécules de sels dans les flammes (excepté les monohalogénures). RINK, dans PASCAL, (Ch. Min., tome IV) signale la coexistence, à 1000°C, de CaCl₂ avec CaCl et Ca dans la vapeur de CaCl₂. A plus haute température on ne trouve plus que certaines molécules di ou tri-atomiques (les composés gazeux plus complexes sont dissociés). Ne manifestent guère leur présence que des monoxydes, monohydroxydes, monohydrures gazeux et des ions. Les rayons X nous ont révélé par ailleurs la présence de molécules solides de monoxydes et d'oxydes supérieurs. D'après THORN et WINSLOW, 1967, on trouve des sesquioxides solides dans un certain nombre de cas mais on ne les observe généralement pas à l'état gazeux.

Conclusion : La volatilisation ne suit pas forcément la formation d'oxydes. Elle peut souvent aussi la précéder.

Exemples :

- Sels volatilisés plus rapidement qu'ils ne sont décomposés (chlorures hydratés).
- Volatilisation de chlorures anhydres (non hydrolysables).
- Sels sublimés (AlF_3) ou fondus $[Mg(NO_3)_2]$ avant d'être décomposés.
- Sels organiques décomposés à basse température, libérant directement les éléments à l'état de vapeur.
- Sels ne donnant pas ou peu d'oxydes (éléments alcalins notamment), ou en donnant indirectement (perchlorates); etc...

2.1.2. Milieu complexe.

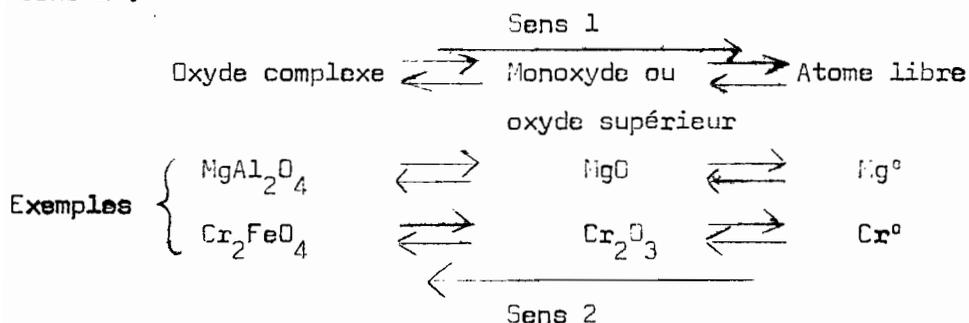
On sait que les interactions les plus gênantes dans les flammes sont dues à la formation de molécules d'halogénures (AlF_3), de sels d'acides oxygénés $[CaSO_4, Ca_3(PO_4)_2]$ ou d'oxydes complexes ($MgAl_2O_4, CaTiO_3$). Les expériences à deux nébuliseurs montrent que ces molécules se forment en phase condensée (solide). Selon nous, trois voies d'obtention de ces composés sont envisageables :

- par dessiccation de la solution du mélange des sels (au moment de la constitution des micro-cristaux),
- par réaction entre solides,
- par fusion partielle.

Les profils de flamme nous apprennent que $CaAl_2O_4$ se forme plus facilement à partir des nitrates que des chlorures de calcium et d'aluminium. Les nitrates étant peu stables, ceci indique que les oxydes doubles se forment à partir des oxydes simples, et donc vraisemblablement par réaction entre solides.

Les oxydes complexes (oxydes doubles métalliques ou sels d'acides oxygénés que l'on peut regarder comme des oxydes doubles mixtes) ont des points de fusion élevés (on ne connaît pas leurs points d'ébullition) : $CaAl_2O_4$: 1600°C, $Ca_3(PO_4)_2$: 1670°, $MgAl_2O_4$: 2135°!!!

Ces composés sont donc difficiles à vaporiser, puis à dissocier. Ainsi aux atomes engagés déjà dans des molécules d'oxydes simples, en milieu simple, vont s'ajouter les atomes engagés dans les molécules d'oxydes complexes, accroissant encore le déficit d'atomes libres. C'est pourquoi on observe fréquemment une diminution de l'absorption. Au contraire, une augmentation de l'absorption peut-être enregistrée si la nouvelle combinaison de l'élément est plus facilement atomisable que le sel de référence. En définitive, dans les flammes, la chaîne des réactions ci-après, prend place simultanément et évolue soit dans le sens 2, soit dans le sens 1 :



Le sens qui prévaut dépend d'un certain nombre de facteurs, tels que l'espèce chimique considérée, les conditions de flamme et naturellement la composition chimique de l'échantillon.

Il s'agira soit d'empêcher la formation de molécules difficiles à atomiser, soit d'essayer de les atomiser.

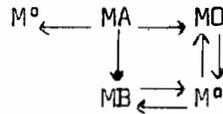
Par disparition de MgO, combiné sous forme d'un oxyde double, la chaîne des réactions ci-dessus est déplacée dans le sens 2.

Si la flamme utilisée peut décomposer la combinaison formée en oxydes simples, les équilibres ne sont pas sensiblement modifiés. Ainsi, en flamme air-C₂H₂, les phosphates forment avec le magnésium, le phosphate de magnésium. Ce sel étant décomposé en MgO, rien n'est changé et il n'y a pas d'effet des phosphates sur le magnésium.

Enfin, quand il se forme un composé plus volatil que l'oxyde simple correspondant, sans passer par ce dernier, il est évident que la proportion d'atomes libres s'en trouve majorée. C'est le cas de l'aluminium, qui forme en présence

d'un fluorure, AlF_3 .

Conclusion : les atomes libres sont produits soit directement par dissociation du sel, soit par l'intermédiaire des autres composés qu'il forme dans les flammes!



M = métal, A et B = anions!

Remarques :

La température d'ébullition des éléments n'a pas grande signification. L'argent (P.E. 1950°C) se montre plus sensible que le cadmium (P.E. 767°C); le tungstène (P.E. 5900°C) a une faible sensibilité mais il peut cependant être dosé (ROUSSELET, 1968). Ce sont les points d'ébullition des composés dans lesquels ils sont engagés qui interviennent. Le molybdène, réfractaire (P.E. 3700°C) mais dont l'oxyde MoO_3 est volatil (P.E. 1155°C) est dosé dans une flamme air-acétylène incandescente, tandis que l'aluminium (P.E. 2057°C) ayant un oxyde Al_2O_3 réfractaire (P.E. 2980°C) nécessite une flamme non seulement réductrice mais surtout beaucoup plus chaude : flamme oxy-acétylénique incandescente (DAVID, 1964), ou mieux protoxyde d'azote-acétylène.

On note une certaine corrélation entre les points de fusion ou les points d'ébullition, mais ces derniers ne sont pas tous connus, des sels de calcium (perchlorate, nitrate, chlorure, sulfate, phosphate, fluorure, silicate) et les pourcentages d'interaction correspondants ou les sensibilités relatives. Les énergies de dissociation de ces molécules interviennent également et il existe une corrélation entre les énergies de liaison de certaines molécules et la sensibilité observée (MANDELSTAM, 1939).

La dissociation moléculaire joue un rôle aussi déterminant que la vaporisation. D'ailleurs ces deux facteurs sont liés, une élévation de température et donc de la pression partielle de la molécule, favorisent toutes deux sa dissociation (aux faibles concentrations).

ALKEMADE, 1969, a exposé ce que l'on savait au sujet de ces réactions dans les flammes!

2.2. EQUILIBRES AUXQUELS LES ELEMENTS PARTICIPENT DANS LES FLAMMES

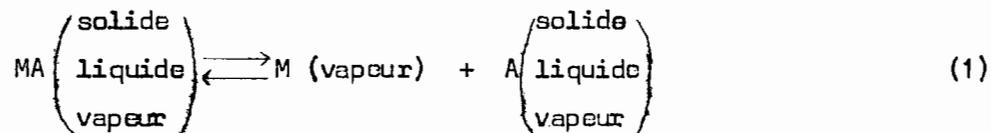
On distingue trois équilibres principaux :

- dissociation (atomisation) - combinaison,
- recombinaison - dissociation,
- ionisation - désionisation.

Certaines de nos conclusions, quant aux mécanismes des interactions étudiées figurent sur un schéma général des réactions dans les flammes que nous avons complété (fig. 2). Celui-ci est suivi d'un exemple en milieu simple (fig. 3), et de deux exemples en milieu complexe (fig. 4 et 5). Le schéma de base avait été établi par POLUEKTOV, 1961, lui-même repris par RAMIREZ-MUNOZ, 1968.

2.2.1. Les équilibres en milieu simple. Interaction éléments-flammes.

1°) L'équilibre de dissociation-combinaison, en milieu simple, pour un composé donné ne dépend que des conditions de flamme, et notamment de la température. Toutes les méthodes utilisent les chocs pour dissocier les combinaisons. Il suffit que les énergies cinétiques soient supérieures aux énergies de liaison. En absorption atomique, on utilise surtout des méthodes thermiques et classiquement c'est la flamme qui fournit l'énergie de dissociation. Si l'énergie communiquée est suffisante les atomes des molécules sont complètement séparés :



On peut appliquer la loi d'action de masse aux pressions partielles :

$$\frac{p^M \cdot p^A}{p^{MA}} = K_d \text{ (Cte de dissociation)}$$

quand p^{MA} augmente (vaporisation), la dissociation est favorisée.

Notons que les molécules peuvent également être dissociées par réaction chimique. L'aluminium offre un exemple de l'effet de la température sur la dissociation

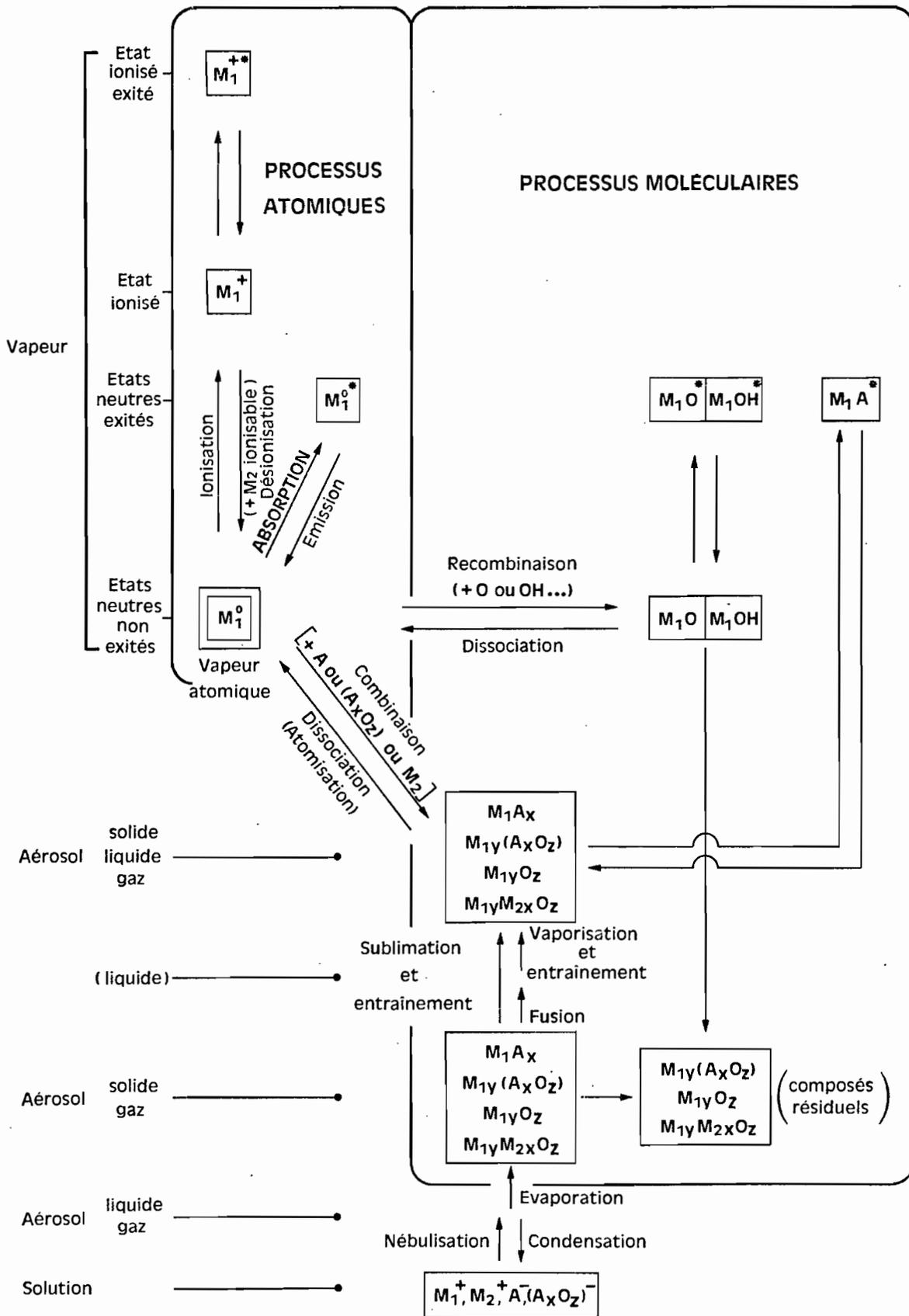


Fig. 2 - Schéma général des réactions dans les flammes en milieu simple et complexe.
 M_1 : métal déterminé ; M_2 : métal perturbateur ; M_1° : métal déterminé libre ;
 A : élément non métallique (halogène ou autre, excepté l'oxygène) ;
 $(A_x O_z)$: anion d'oxoacide ; O : oxygène ; x, y, z = 1, 2, 3

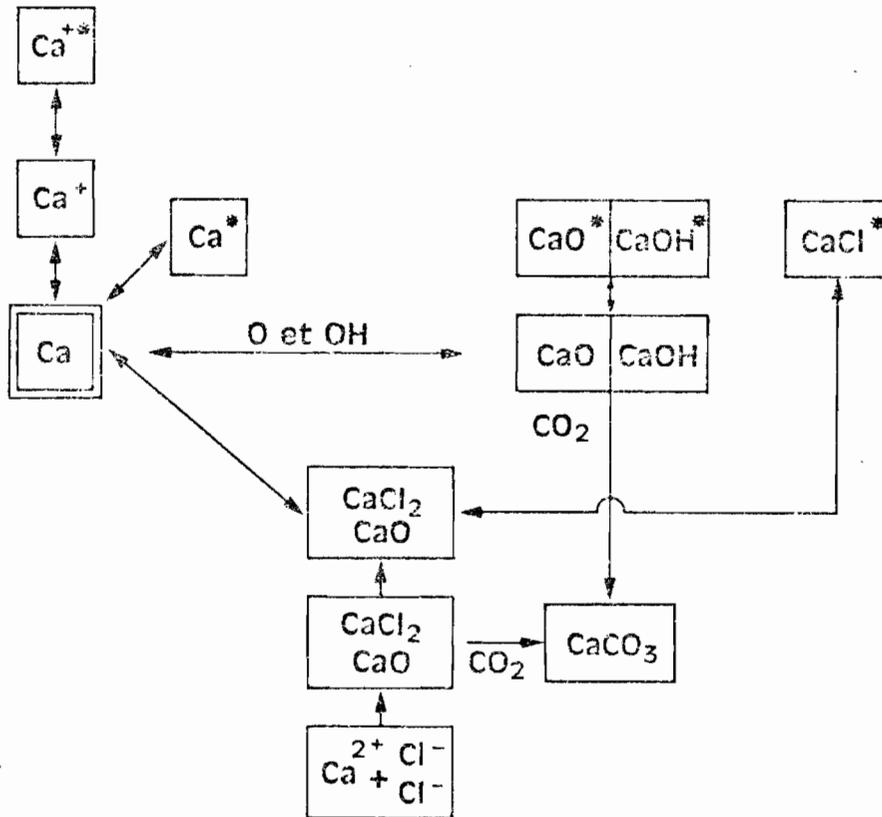


Fig.3 Réactions de CaCl_2 dans les flammes en milieu simple

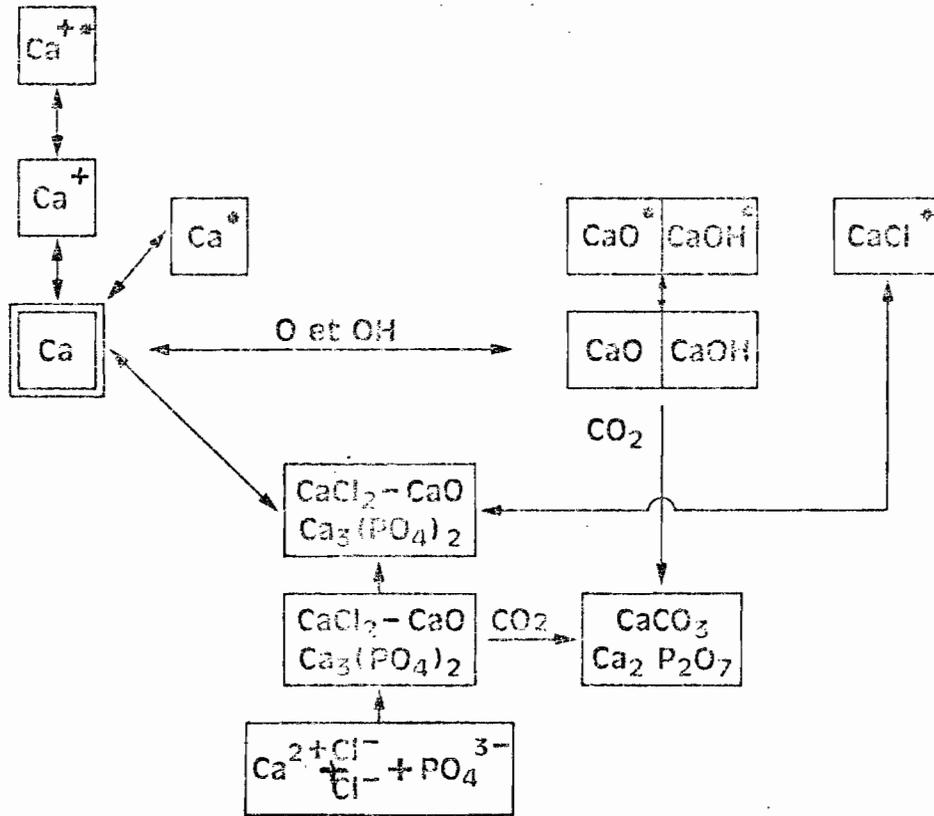


Fig.4 Réactions de CaCl_2 dans les flammes en présence de phosphore.

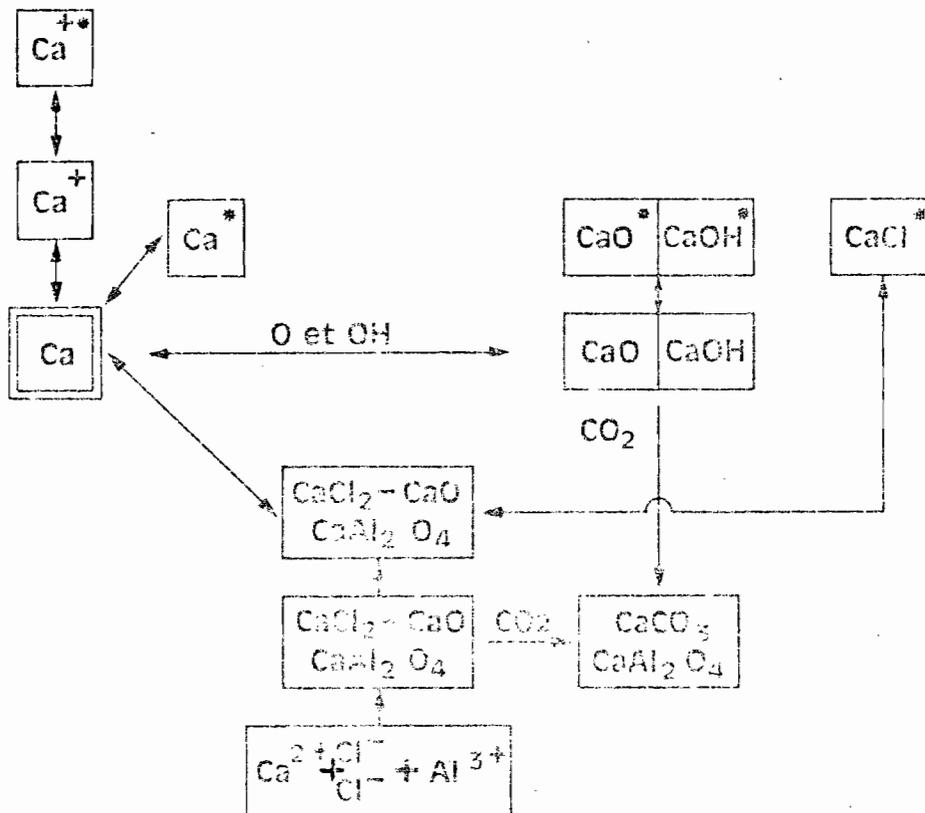


Fig.5 Réactions de CaCl_2 dans les flammes en présence d'aluminium.

tion : en flamme air-acétylène, même très réductrice, les raies atomiques sont faibles tandis que le spectre de AlO est intense ; dans les flammes oxy-acétylénique et protoxyde d'azote-acétylène, plus chaudes, on constate l'effet inverse et l'aluminium devient dosable.

2°) L'équilibre de recombinaison-dissociation, est plus particulièrement influencé par la composition de la flamme (oxydante, stoechiométrique, réductrice) c'est en fait, essentiellement, un équilibre d'oxydo-réduction. En effet, les atomes qui ne sont pas libres se trouvent surtout sous forme d'oxydes. Ils participent à l'équilibre suivant :



caractérisé par une constante :

$$\frac{p_M \cdot p_O}{p_{MO}} = K_o$$

On considère ici les oxydes formés par recombinaison des atomes libres avec l'oxygène (après l'atomisation, sens 1). Il est évident que les oxydes formés avant l'atomisation, donnant lieu à la réaction inverse (dans le sens 2, ce qui ramène à l'équilibre (1)) sont également concernés. En fait, si avant l'atomisation, il s'agit de réduire les oxydes formés, après elle il s'agit surtout d'empêcher leur formation, par recombinaison des atomes libres. Les flammes réductrices ont la propriété de déplacer cet équilibre vers la libération d'atomes de métal : le chrome et le molybdène sont peu ou pas atomisés dans une flamme air-acétylène normale, alors qu'ils le sont si cette même flamme est très réductrice. Dans ce cas le milieu réducteur est plus déterminant que la température, et ce d'autant plus qu'il en résulte encore un petit abaissement de température, fig. 6 et 7.

3°) L'équilibre d'ionisation-désionisation, pour un élément donné, dépend de la température. L'atome présent dans la flamme peut être ionisé si son potentiel d'ionisation est bas ou si la température de la flamme est élevée. D'après SAHA, l'ionisation thermique se produit suivant la réaction d'équilibre :



On applique les lois de l'équilibre chimique :

$$\frac{p^{M^+} \cdot p_{e^-}}{p^M} = K_e^-$$

Dans les conditions les plus défavorables pour le césium, 96 % des atomes sont ionisés, d'après DEAN, 1960 ; SASSOULAS, 1967 ; AMOS et WILLIS, 1966, (Tableau 3).

Tableau 3

Degré d'ionisation des éléments alcalins et alcalino-terreux
dans les flammes.

| : Élément : | : Potentiel d'ionisation : | : Proportion % d'atomes ionisés : | | | |
|---------------|----------------------------|-----------------------------------|--|---|---|
| | | : Flamme air - propane : | : Flamme air-C ₂ H ₂ : | : Flamme O ₂ -H ₂ : | : Flamme N ₂ O - C ₂ H ₂ : |
| : | : eV : | : 1925° C : | : 2100° C : | : 2660° C : | : 2900° C : |
| : Lithium : | : 5,37 : | : 0,01 : | : - : | : 1 : | : 16 : |
| : Sodium : | : 5,12 : | : 0,3 : | : - : | : 5 : | : 26 : |
| : Potassium : | : 4,32 : | : 2,5 : | : - : | : 31 : | : 82 : |
| : Rubidium : | : 4,16 : | : 13,5 : | : - : | : 44 : | : 89 : |
| : Césium : | : 3,87 : | : 28,3 : | : - : | : 69 : | : 96 : |
| : Calcium : | : 6,11 : | : - : | : 3* : | : 1 : | : 7-43* : |
| : Strontium : | : 5,69 : | : - : | : 13* : | : 2,7 : | : 17-84* : |
| : Baryum : | : 5,21 : | : - : | : - : | : 8,6 : | : 42-88* : |
| : : | : : | : : | : : | : : | : : |

* Valeurs indiquées par AMOS et WILLIS.

Dans la flamme air-acétylène, les atomes sont assez peu ionisés, excepté ceux des éléments alcalins.

Pour de faibles concentrations d'éléments qui donnent des oxydes réfractaires, MANNING, 1966, a évalué le pourcentage d'atomes ionisés dans la flamme protoxyde

d'azote-acétylène (tableau 4).

Tableau 4

Pourcentage d'atomes ionisés d'éléments nécessitant la flamme
protoxyde d'azote-acétylène.

| : Elément : | Atomes ionisés % : |
|-----------------|--------------------|
| : Lanthanides : | 35 à 80 : |
| : Thorium : | 50 : |
| : Uranium : | 45 : |
| : Yttrium : | 25 : |
| : Aluminium : | 15 : |
| : Titane : | 15 : |
| : Hafnium : | 10 : |
| : Vanadium : | 10 : |
| : Zirconium : | 10 : |
| : : | : |

4°) L'équilibre absorption-émission (pour mémoire) :



Représentation graphique de ces phénomènes.

Les figures 8, 9, 10 et 11, illustrent les variations de l'absorption en fonction des conditions de flamme (nature, région, composition) c'est-à-dire finalement les variations de l'absorption avec la température et la qualité de la flamme. Mais température et caractère réducteur, par exemple, sont liés, et ce dernier peut s'obtenir, soit en agissant sur la composition (excès de combustible) soit en choisissant la zone réductrice d'une flamme de composition stoechiométrique, qui coïncide d'ailleurs avec la région de la plus haute température (zone interzonale). Une représentation en trois dimensions s'impose donc. Mais celle-ci ne s'étant pas révélée très supérieure, nous avons conservé les diagrammes classiques.

Profil de flamme

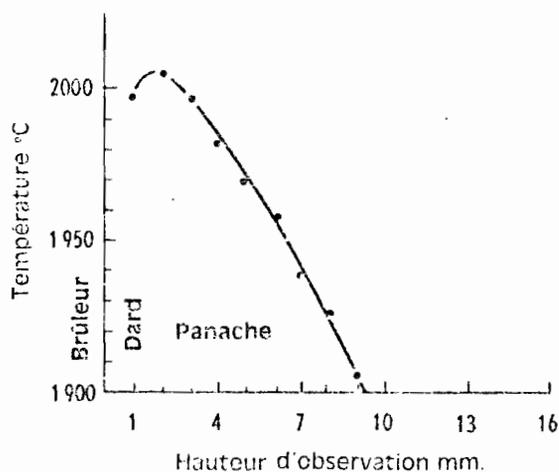


Fig.6 Variation de la température de la flamme air-C₂H₂ avec solution aqueuse en fonction de la hauteur d'observation (d'après GIRAUD et ROBIN, 1967).

Composition de la flamme

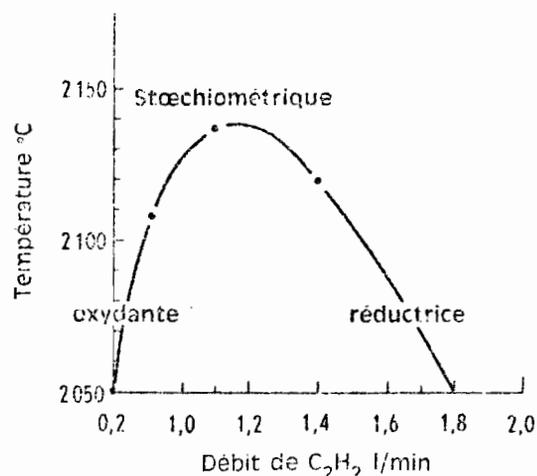
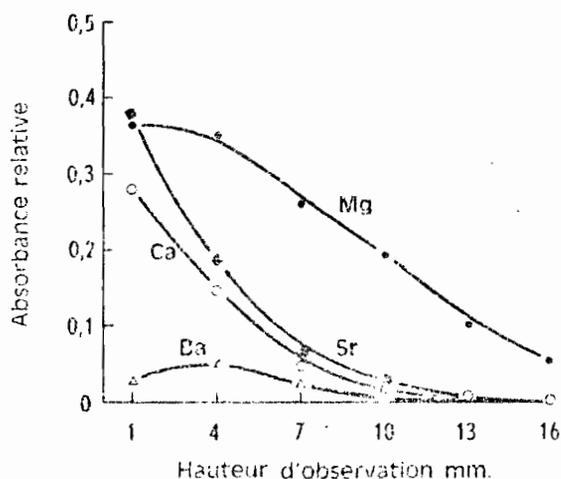


Fig.7 Variation de la température de la flamme air-C₂H₂ avec solution aqueuse en fonction de sa composition. Le débit d'air est constant: 11,2 l/min (d'après ALKEMADE et al, 1963).

a. Profil de flamme



b. Composition de la flamme

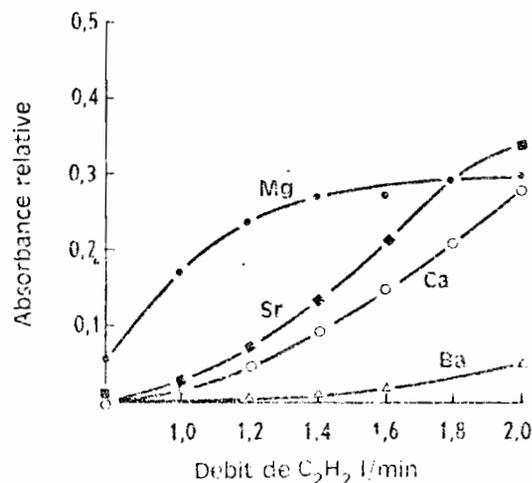


Fig.8 Variation de l'absorbance relative du magnésium 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm), calcium 3 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm), strontium 4 µg/ml (SrCl₂-460,7 nm) et baryum 100 µg/ml (BaCl₂-553,6 nm) en fonction des conditions de flamme. Le débit d'air est constant: 10,5 l/min.

a. Débits de C₂H₂: Mg 1,2 l/min - Ca 1,2 l/min - Sr 1,2 l/min - Ba 1,8 l/min.
 b. Hauteurs d'observation: Mg 8 mm - Ca 7 mm - Sr 7 mm - Ba 6 mm.

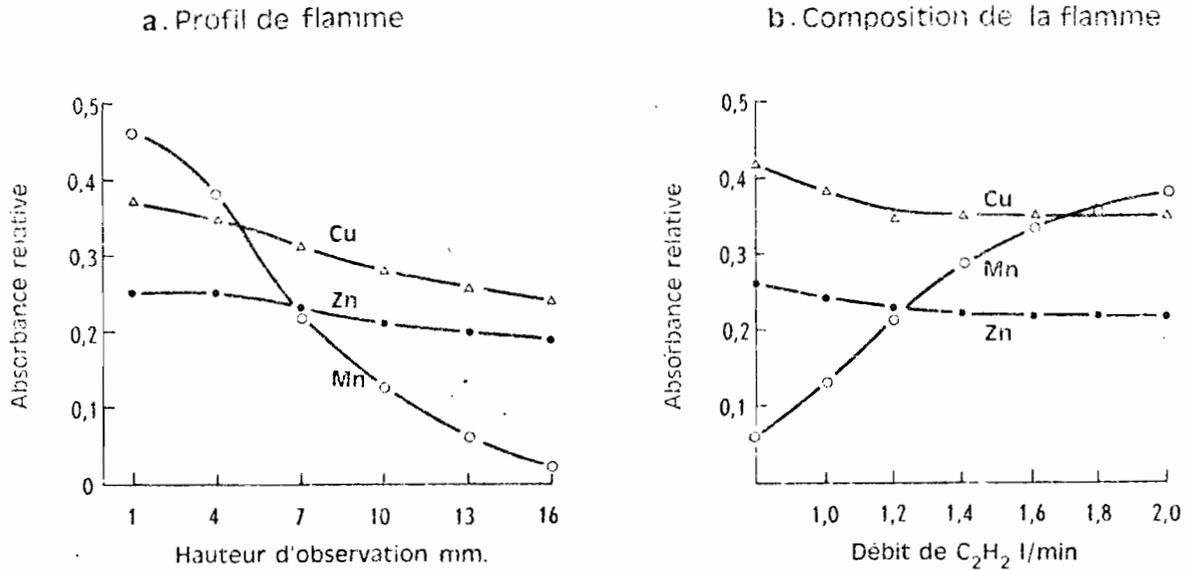


Fig.9 Variation de l'absorbance relative du cuivre 5 $\mu\text{g/ml}$ (CuCl_2 -324,7 nm), zinc 1 $\mu\text{g/ml}$ (ZnCl_2 -213,8 nm) et manganèse 4 $\mu\text{g/ml}$ (MnCl_2 -279,8 nm) en fonction des conditions de flamme. Le débit d'air est constant (10,5 l/min).

a. Débits de C₂H₂: Cu 1,2 l/min- Zn 1,2 l/min- Mn 1,2 l/min.

b. Hauteurs d'observation: Cu 4 mm- Zn 7 mm- Mn 7 mm.

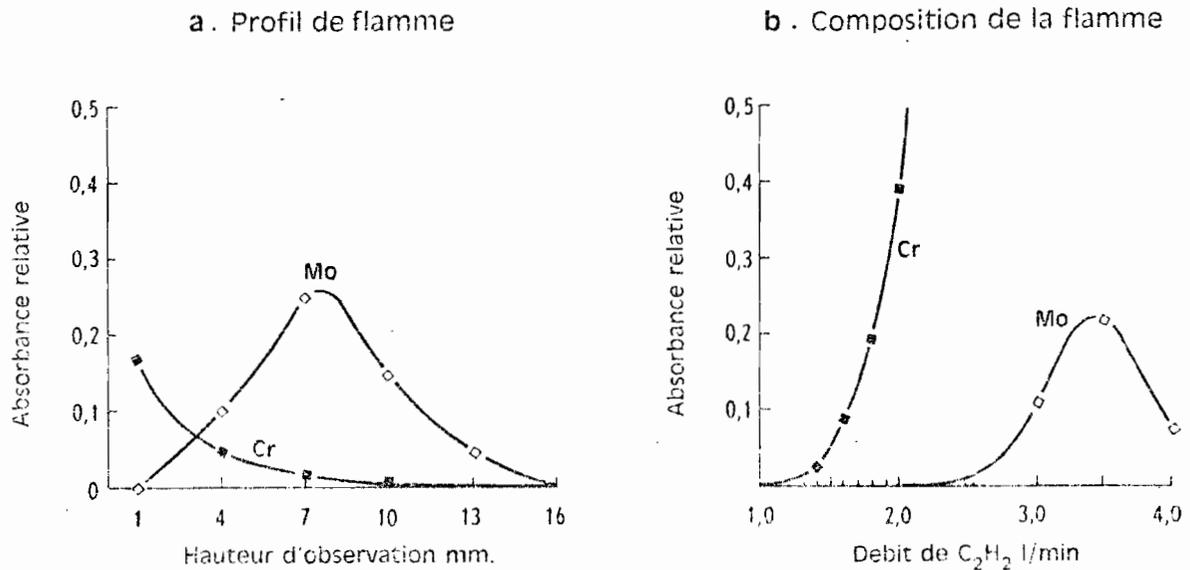
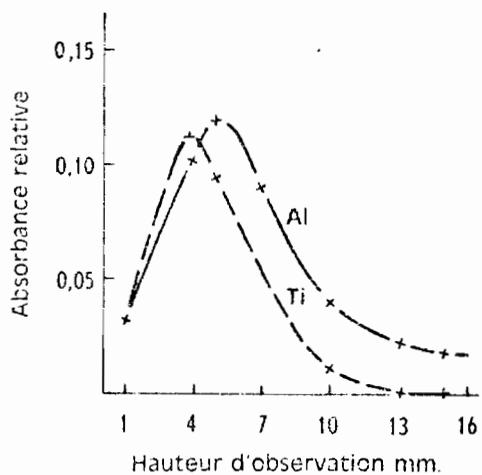


Fig.10 Variation de l'absorbance relative du chrome 20 $\mu\text{g/ml}$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -357,9 nm), et du molybdène 50 $\mu\text{g/ml}$ (Na_2MoO_4 -313,3 nm) en fonction des conditions de flamme. Le débit d'air est constant (10,5 l/min).

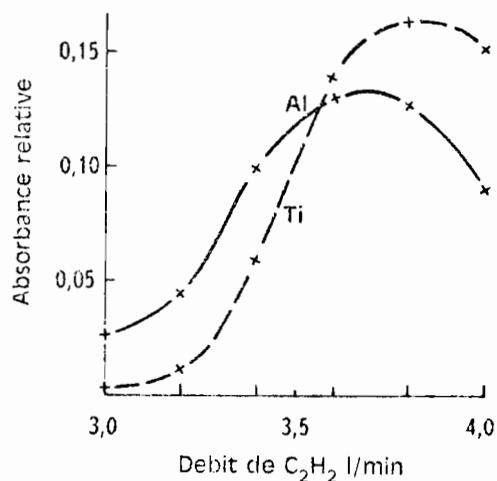
a. Débits de C₂H₂: Cr 1,2 l/min- Mo 3,5 l/min.

b. Hauteurs d'observation: Cr 7 mm- Mo 7 mm.

a. Profil vertical de flamme



b. Composition de la flamme



c. Profil horizontal de flamme

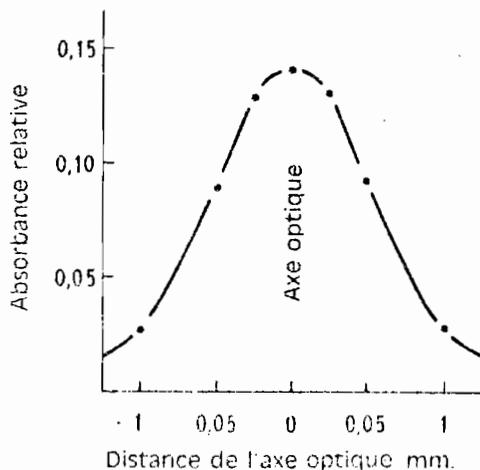


Fig.11 Variation de l'absorbance relative de l'aluminium 100 $\mu\text{g/ml}$ (AlCl_3 -309,2 nm) et du titane 200 $\mu\text{g/ml}$ (K_2TiF_6 -364,3 nm) en fonction des conditions de flamme. Le débit de protoxyde d'azote est constant (5,0 l/min).

a. Débits de C_2H_2 : Al 3,5 l/min- Ti 3,5 l/min.

b. Hauteurs d'observation: Al 5 mm- Ti 4 mm.

c. Al (débit de C_2H_2 : 3,5 l/min- hauteur d'observation: 5 mm).

D'une façon générale, on constate que l'absorption augmente quand la hauteur d'observation diminue. Toutefois, il existe une hauteur optimale pour Ba, Mo, Al, Ti... Les courbes correspondantes représentent la distribution des atomes absorbants dans le profil de flamme. La concentration a aussi, par ailleurs, un effet sur la hauteur optimale d'observation (De WAELE et HARJADI, 1969). Remarquons que pour les éléments nécessitant la flamme protoxyde d'azote-acétylène, la région de la flamme (cône rose), est très critique (profils vertical et horizontal).

Pour les éléments qui ont tendance à former des oxydes, réfractaires ou non, l'absorption augmente considérablement avec le débit d'acétylène. Le cuivre et le zinc, par contre, sont plus sensibles en flamme oxydante. Les éléments alcalins sont naturellement insensibles au milieu réducteur, excepté le lithium. Cependant l'absorption atomique du potassium augmente en flamme riche. Y serait-il moins ionisé ? Le cobalt et le nickel sont assez indifférents tandis que le fer est aussi sensible aux conditions de flamme que le manganèse.

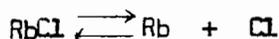
Conclusion : Les éléments ne sortent pas du dard entièrement sous forme d'atomes libres, et quand bien même ce serait le cas, ils ne resteraient pas libres et neutres dans le panache.

2.2.2. Les équilibres en milieu complexe. Effets interéléments.

1°) L'équilibre de dissociation est perturbé :

a) par la présence dans la flamme d'un excès de l'un des produits de dissociation (provenant d'un autre composé présent), ce qui fait rétrograder la dissociation. BORDOVICK-ROMANOVA, 1938, observe une diminution de l'émission du rubidium sous forme de chlorure (10 ug/ml) en présence de fortes concentrations de chlorure de sodium ou de potassium, de bromure ou d'iodure de sodium.

On a :



avec

$$\frac{p_{\text{Rb}} \quad p_{\text{Cl}}}{p_{\text{RbCl}}} = K_d$$

L'augmentation de la concentration des atomes de chlore (par addition d'un autre chlorure) déplace l'équilibre dans le sens de la recombinaison des atomes de rubidium au chlore (effet d'anion commun, fig. 12, courbe 2). Mais on observe le même phénomène par addition d'atomes de brome.

MANDELSTAM, 1939, a calculé les constantes de dissociation de divers halogénures (tab. 5) et montré que ces sels, facilement dissociables, réduisaient la pression partielle des atomes de rubidium.

Tableau 5
Constantes de dissociation des halogénures.

| Halogénures (gazeux) | Kd 1727°C |
|-------------------------|---------------------|
| RbCl | $6,3 \cdot 10^{-6}$ |
| RbBr | $4,0 \cdot 10^{-5}$ |
| RbF | $4,0 \cdot 10^{-9}$ |
| NaCl | $6,3 \cdot 10^{-6}$ |
| NaBr | $1,1 \cdot 10^{-4}$ |
| NaF | $4,0 \cdot 10^{-9}$ |
| KCl | $2,5 \cdot 10^{-6}$ |

Conformément aux constantes de dissociation, on observe pour KCl un effet moins prononcé que pour NaCl. Les fluorures, moins dissociables d'ailleurs, n'ont pas d'effet de ce type car le fluor libéré est fixé par les molécules d'eau présentes dans la flamme.

Le rubidium présente en outre les deux autres types principaux d'interaction. En effet, si la température de la même flamme est plus élevée (composition et région convenables) on observe alors une interaction électronique (fig. 12, courbe 1).

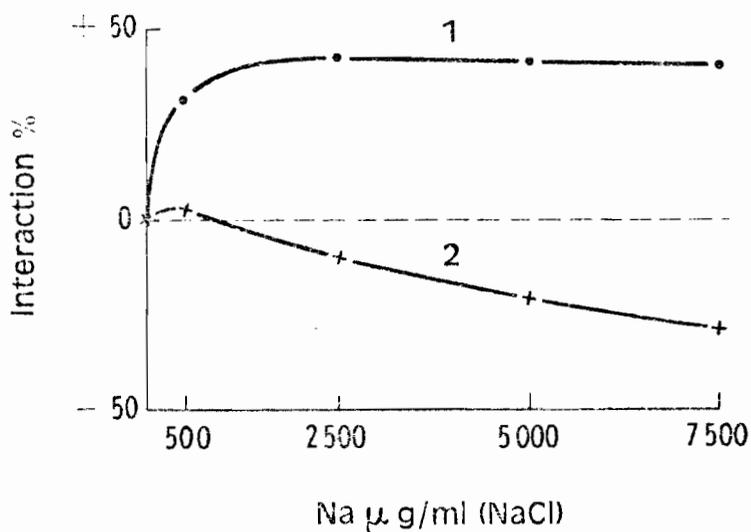


Fig.12 Variation de l'interaction du sodium sur le rubidium $4 \mu\text{g/ml}$ (RbCl - $780,0 \text{ nm}$) en flamme air- C_2H_2 refroidie en fonction des conditions de flamme.
 1. Flamme stoechiométrique - hauteur d'observation: 4 mm
 2. Flamme oxydante - hauteur d'observation: 7 mm

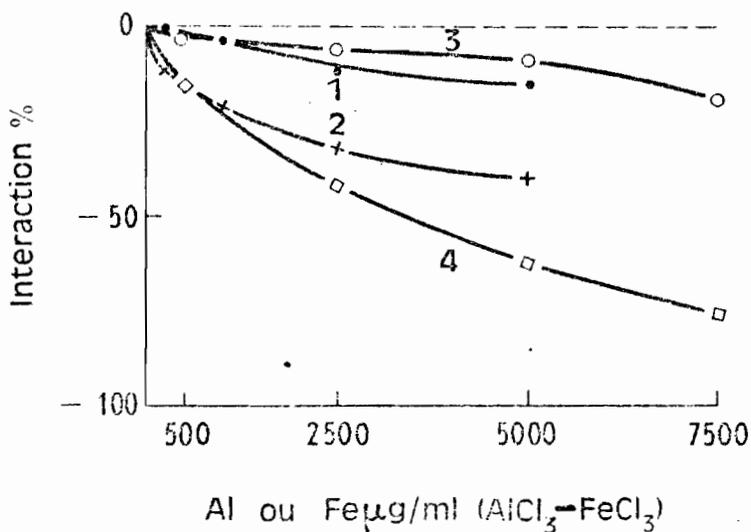
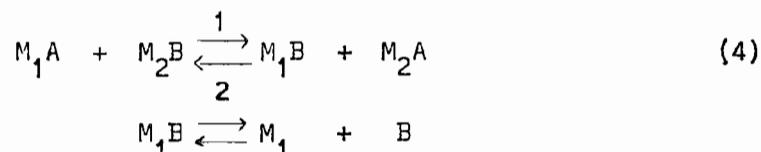


Fig.13 Variation de l'interaction de l'aluminium (courbes 1 et 2) et du fer (courbes 3 et 4) sur le rubidium $4 \mu\text{g/ml}$ (RbCl - $780,0 \text{ nm}$) en flamme air- C_2H_2 refroidie, en fonction des conditions de flamme.
 1 et 3. Flamme stoechiométrique - hauteur d'observation: 4 mm
 2 et 4. Flamme oxydante - hauteur d'observation: 7 mm

Enfin, le fer et l'aluminium diminuent l'absorption du rubidium (d'autant plus que la température est moins élevée) vraisemblablement par formation de molécules difficiles à vaporiser et à dissocier (fig. 13).

b) par formation de composés difficiles à dissocier : soit un composé M_1A dans lequel M_1 est l'atome absorbant :



M_2 = cation ; A = anion ; B = anion perturbateur (F^- , PO_4^{3-} , AlO_2^- , etc...).

Un certain nombre de ces composés ont été identifiés (§ 5.2), ce sont des oxydes doubles métalliques, des sels d'acides oxygénés (qui peuvent être considérés comme des oxydes doubles mixtes) ou des halogénures.

Nous sommes d'accord avec PUNGOR et SZASZ, 1967, (émission de flamme) pour constater qu'il n'y a pas de réduction significative de l'interaction de Al sur Ca quand la hauteur d'observation dans la flamme varie (fig. 14). Par contre, juste au-dessus du cône bleu, les absorptions du calcium seul et en présence d'aluminium varient et passent par des maxima qui coïncident. Mais le pourcentage d'interaction diminue peu dans la région la plus chaude pour un rapport donné des concentrations de Al/Ca, car les variations de la température sont faibles dans le profil de flamme. Il faudra une flamme plus chaude (protoxyde d'azote-acétylène) pour réduire et même supprimer ces interactions.

2°) L'équilibre d'oxydation-réduction.

Quoique beaucoup plus faible, l'absorption du calcium en présence d'aluminium (formation de $CaAl_2O_4$) subit les mêmes variations, en fonction de la composition de la flamme, que le calcium en milieu simple (formation de CaO). L'interaction est minimale pour une flamme légèrement réductrice ($C_2H_2 = 1,6$ l/min) ensuite la température s'abaisse trop (fig. 15).

Lors de comparaisons de l'action de diverses flammes, seront présentés des exemples de réduction des interactions plus spectaculaires (flammes à la fois chaudes et réductrices).

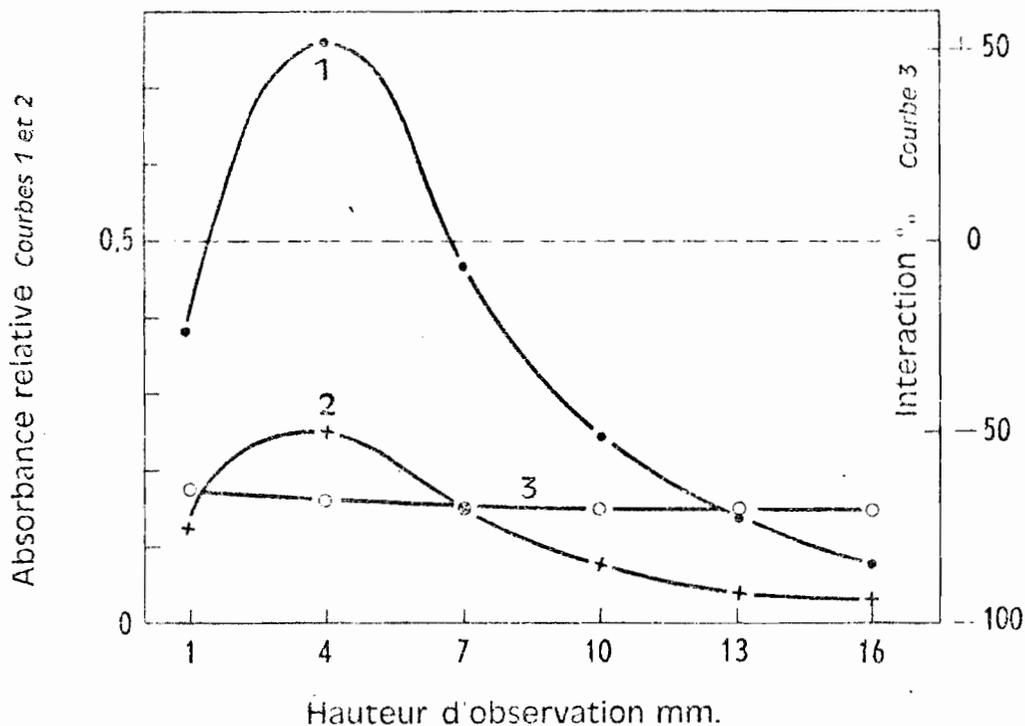


Fig.14 Variation de l'interaction de l'aluminium sur le calcium(422,6 nm) avec la région de la flamme(air: 10,5 l/min- C₂H₂: 1,8 l/min).
 Courbe 1: Ca 5 µg/ml(CaCl₂) - Courbe 2: Ca 5 µg/ml + Al 250 µg/ml(AlCl₃).
 Courbe 3: Pourcentage d'interaction.

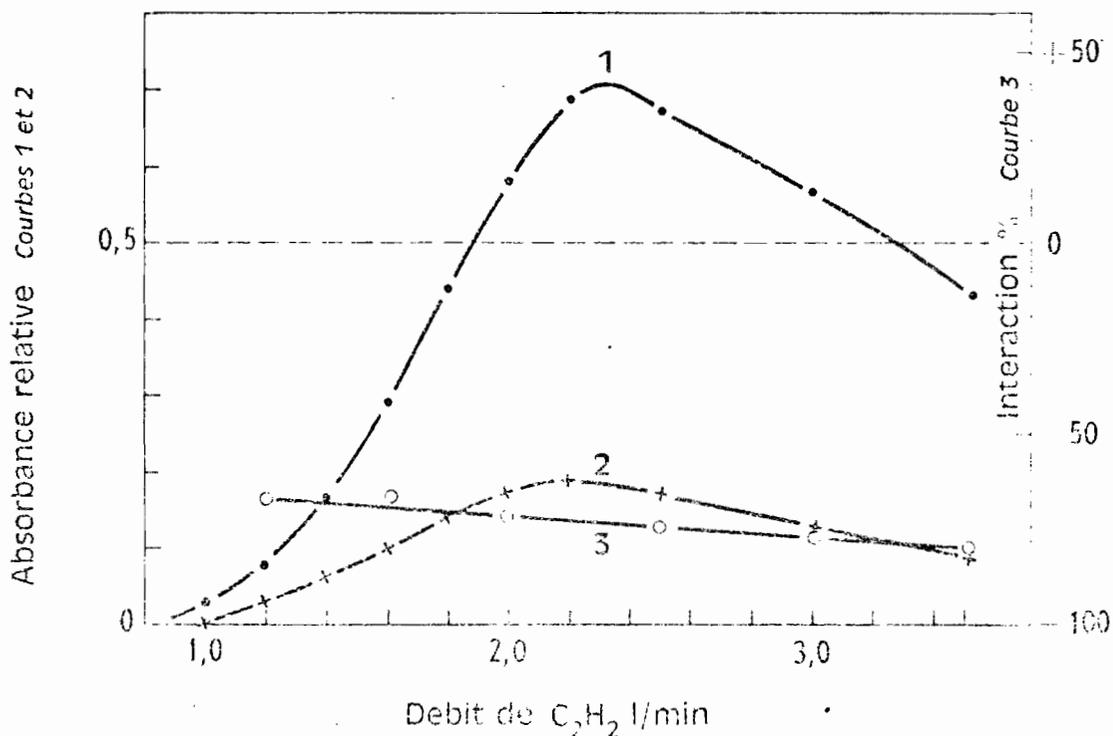
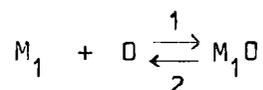
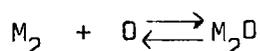


Fig.15 Variation de l'interaction de l'aluminium sur le calcium(422,6 nm) avec le débit de C₂H₂(air: 10,5 l/min- hauteur d'observation: 7 mm).
 Courbe 1: Ca 5 µg/ml(CaCl₂) - Courbe 2: Ca 5 µg/ml + Al 250 µg/ml(AlCl₃).
 Courbe 3: Pourcentage d'interaction.

Par ailleurs, il peut y avoir aussi compétition pour la formation d'oxydes (ROBINSON et al, 1967). En effet, en présence d'un autre élément M_2 également oxydable, l'équilibre :



est déplacé dans le sens de la réaction 2. Autrement dit, l'oxygène peut être fixé par cet autre élément :



et



3°) L'équilibre d'ionisation-désionisation.

Quand deux métaux ionisables M_1 et M_2 sont présents dans la flamme, entre atomes, ions et électrons s'établissent les équilibres habituels ou :

$$\begin{aligned} pM_1^+ &= pe^- \\ pM_2^+ &= pe^- \\ \text{et } pe^- &= pM_1^+ + pM_2^+ \end{aligned}$$

Par conséquent, la pression électronique augmente dans la flamme, faisant rétrograder l'ionisation des deux métaux, qui ayant récupéré leurs électrons retournent à l'état fondamental. Ces interactions électroniques majorent donc l'absorption.

L'équilibre d'ionisation-désionisation est aussi perturbé par les acides en excès. Il est alors déplacé soit dans un sens soit dans l'autre :

a) dans le sens ionisation : POLUEKTOV, 1962, a mesuré la conductivité électrique des flammes air-propane ou air-acétylène quand on y introduit uniquement la solution du sel d'un élément alcalin et lorsque de l'acide phosphorique est ajouté à cette solution. Il trouve une importante augmentation de la conductivité électrique en présence d'acide phosphorique. L'ionisation du métal s'est donc accrue. L'équilibre (3) est déplacé dans le sens de l'ionisation par la réaction

suivante (où A est un ion phosphate) :



Mais l'électron aussi peut se recombinaer à un élément électronégatif X, selon la réaction :



Dans les deux cas, l'équilibre d'ionisation du métal dosé (3) est déplacé dans le sens ionisation par disparition soit de M^+ , soit de e^- .

- b) dans le sens désionisation : AMOS et WILLIS, 1966, observent que l'acide phosphorique augmente l'absorption du calcium en flamme protoxyde d'azote-acétylène. Etant donné que cet effet disparaît par addition d'un élément facilement ionisable (potassium) on doit conclure que l'acide phosphorique est capable de réduire l'ionisation du calcium. Ces perturbations s'observent également avec les autres oxoacides.

Ce phénomène nous incline à admettre que la réaction (5) fonctionne plutôt dans le sens dissociation (en particulier dans une flamme chaude). Le processus serait alors inversé et conduirait à une augmentation de la concentration en atomes neutres. D'ailleurs, pour les éléments alcalino-terreux, la présence d'acide chlorhydrique diminue la concentration en électrons d'une flamme air- C_2H_2 réaction (6), tandis que simultanément, on observe une intensification de leurs raies d'ions. Si la réaction (5) évoluait dans le sens 1, ces raies devraient au contraire être moins intenses.

N'oublions pas enfin que si la température favorise la dissociation, elle favorise aussi l'ionisation. Il conviendra d'assurer la désionisation en particulier dans les flammes chaudes.

Conclusion : tous les équilibres peuvent être perturbés par les autres éléments présents dans le milieu et entraîner des variations du nombre d'atomes libres par rapport au milieu simple.

3 - INTERACTIONS CHIMIQUES

=====

Les interactions se traduisent par une différence entre les absorptions d'un élément en milieu simple et en présence d'un corps gênant. Dans cette étude, l'élément dosé sera introduit le plus souvent possible sous forme de chlorure. Ce sera donc le sel de référence, servant à l'étalonnage.

Pour éviter la superposition de plusieurs effets, l'élément gênant sera aussi un chlorure. Il est fait en sorte que l'effet dominant, du moins, ne puisse être attribué qu'à l'élément ajouté. Quand on étudie l'action de l'aluminium sur le calcium (CaCl_2), si on ajoute du sulfate d'aluminium on observe simultanément l'action des sulfates. Il est inévitable cependant qu'aux concentrations élevées, des perturbations physiques voire même spectrales se superposent aux perturbations chimiques.

Quand on ajoute des corps perturbateurs à des concentrations importantes par rapport à celles des éléments dosés, il convient de choisir des produits extrêmement purs. L'utilisation de solutions témoins ne permet que de constater la présence d'impuretés : en effet s'il y a interaction on n'a pas le droit de retrancher le témoin car celui-ci subit aussi l'interaction (l'interaction varie avec les concentrations et le rapport des concentrations élément perturbateur-élément dosé).

3.1. ESSAI DE CLASSIFICATION DES INTERACTIONS CHIMIQUES

A chaque équilibre perturbé, correspond un ou plusieurs types d'interactions dont la représentation graphique est caractéristique (fig. 16).

1°) Interactions atomiques (en phase vapeur).

Les interactions par excitation, qui peuvent d'ailleurs être moléculaires, y compris la fluorescence, ont été classées perturbations spectrales.

Il ne reste donc que les interactions par ionisation (dites aussi électro-
niques) si on ne les considère pas comme des perturbations physico-chimiques.

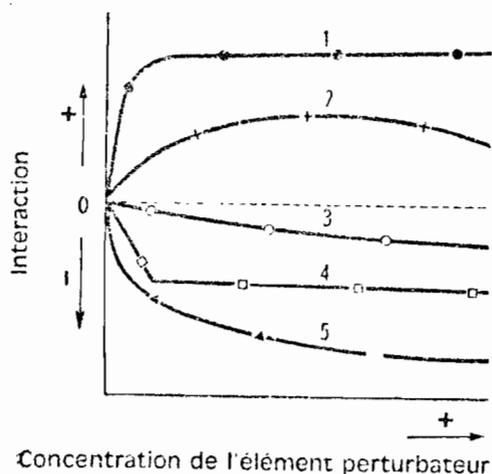


Fig.16 Courbes schématiques correspondant aux différents types d'interactions.
1 a) Interaction électronique d'un cation très ionisable sur un autre.
b) Interaction chimique d'un anion ou d'un cation.
2 a) Interaction électronique d'un cation peu ionisable sur un autre.
b) Interaction chimique d'un anion ou d'un cation.
3 Interaction d'anion commun ou non par un ion halogène en excès (excepté F^-).
4 Interaction chimique d'un anion.
5 Interaction chimique d'un cation ou d'un anion+cation.

2°) Interactions moléculaires.

Ce sont les interactions chimiques proprement dites, toutes provoquées par la formation de molécules. Il y a chaque fois perturbation des équilibres de dissociation soit avant, soit après la dissociation.

a) En phase vapeur,

- 1 - par excès d'anion (halogénure),
- 2 - par recombinaison avec les atomes, radicaux et molécules ou perturbation de l'équilibre.

b) En phase condensée, formation au moment de la dessiccation, de composés oxygénés (solutions solides) dont la dissociation est difficile.

- 1 - interaction anionique par formation de sels oxygénés (il peut se former également des sels au contraire plus facilement atomisables).
- 2 - interaction cationique par formation d'oxydes complexes doubles (métalliques).

3.2. ETUDE SEMI-SYSTEMATIQUE DES INTERACTIONS CHIMIQUES

Les phénomènes observés dépendent en grande partie du système d'atomisation employé, il est indispensable de préciser ce point. Dans notre cas, les brûleurs sont à prémélange et à fente axiale, excepté en flamme oxyhydrique, pour laquelle, étant donné sa vitesse de combustion, le brûleur est à injection directe (voir glossaire). La nébulisation est pneumatique, la condensation des grosses gouttes étant assurée par un très long trajet du brouillard avant d'arriver au brûleur.

Nous avons effectué tous nos essais avec le même appareillage afin de pouvoir les comparer valablement. Parallèlement les résultats obtenus avec la plupart des appareils commerciaux (aimablement prêtés par les constructeurs) ont été également comparés.

Il s'agit ici essentiellement des interactions rencontrées dans l'analyse des milieux naturels (roches, minerais, minéraux, argiles, sols et extraits, plantes, eaux, etc...). Les ions étudiés se trouvent naturellement dans d'autres milieux, mais généralement à des concentrations différentes. Les concentrations maximales des ions perturbateurs sont celles auxquelles conduit la mise en solution de ces milieux-en-vue

de l'analyse des éléments-traces. La prise d'essai étant importante par rapport au volume final réduit (2,5 g dans 100 ml) les teneurs en éléments majeurs de la solution spectrométrée sont alors relativement élevées. Quoi qu'il en soit, bon nombre des interactions que nous allons examiner se produisent dans d'autres milieux, ce qui confère à cette étude un caractère assez général.

Les résultats obtenus sont bien entendu qualitatifs ou semi-quantitatifs car un grand nombre de paramètres interviennent. Ils sont exprimés en pourcentage d'interaction, c'est-à-dire, d'erreur relative susceptible d'être commise sur le dosage au voisinage des concentrations et rapports de concentrations indiqués.

Examinons successivement l'action d'un certain nombre d'anions, puis de cations. Les ions sont réunis par type d'effets dominants dans l'ordre des groupes de la classification périodique. Les autres types d'interactions seront signalés le moment venu. Les éléments pour lesquels une éventuelle perturbation a été recherché sont classés aussi selon les groupes de la classification périodique, c'est-à-dire, ou bien nécessairement sur plusieurs périodes ou bien à l'intérieur d'une même période (un groupe particulier, le dernier, étant réservé aux éléments nécessitant la flamme protoxyde d'azote-acétylène) : Li, Na, K, Rb, Cs - Mg, Ca, Sr, Ba - Cu, Zn, Mn - Fe, Co, Ni - Pb - Cr, Mo - Al, Si, Ti, V.

3.2.1. Effet des anions.

Si on ajoute à une solution de sulfates (sans acide sulfurique libre) un excès d'acide chlorhydrique, tout se passe en absorption atomique comme si on avait une solution de chlorures. Conformément à la loi d'action de masse, l'acide en excès déplace de leurs sels les autres acides. Par conséquent, l'effet des acides (fig. 17 et 18) peut être confondu avec celui des anions correspondants.

1°) Interactions chimiques en phase condensée (anioniques).

Effets des borates. On signale généralement que le bore diminue l'absorption du magnésium et des métaux alcalino-terreux. Aux concentrations rencontrées dans les milieux naturels il y a peu ou pas d'action.

Effet des silicates. La silice perturbe peu les métaux alcalins, le manganèse, le fer, le cuivre et le zinc. Par contre, elle diminue considérablement l'absorption

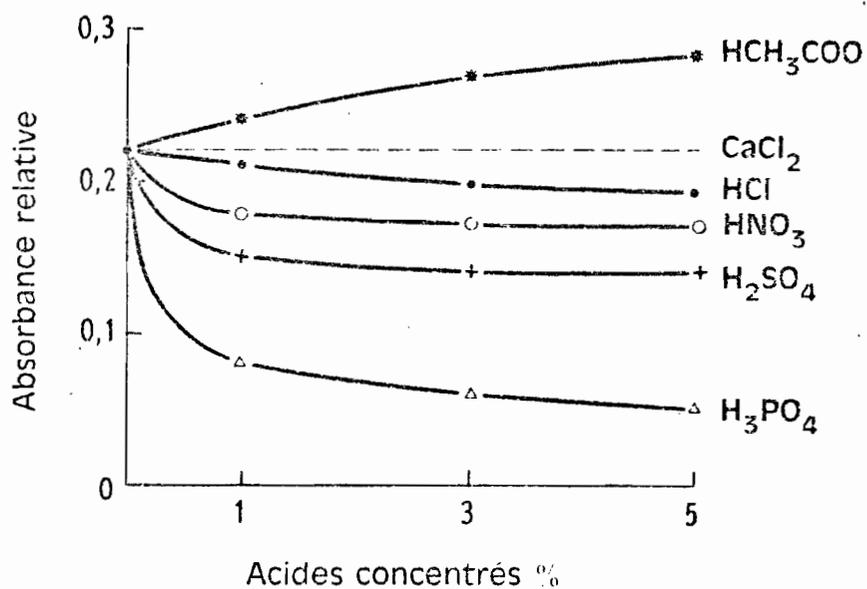


Fig.17 Interaction des acides sur le calcium 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (CaCl_2 -422,6 nm) en flamme air- C_2H_2 .

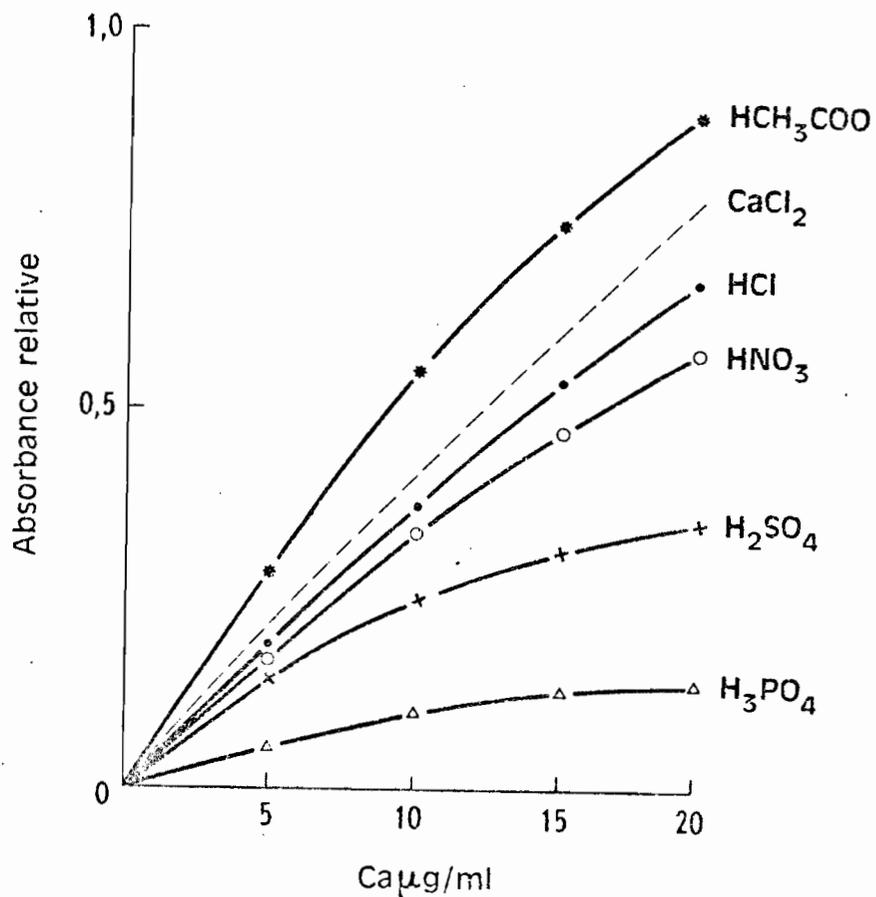


Fig.18 Variation de l'étalonnage du calcium (CaCl_2 -422,6 nm) avec la nature de l'acide (acides concentrés 5%).

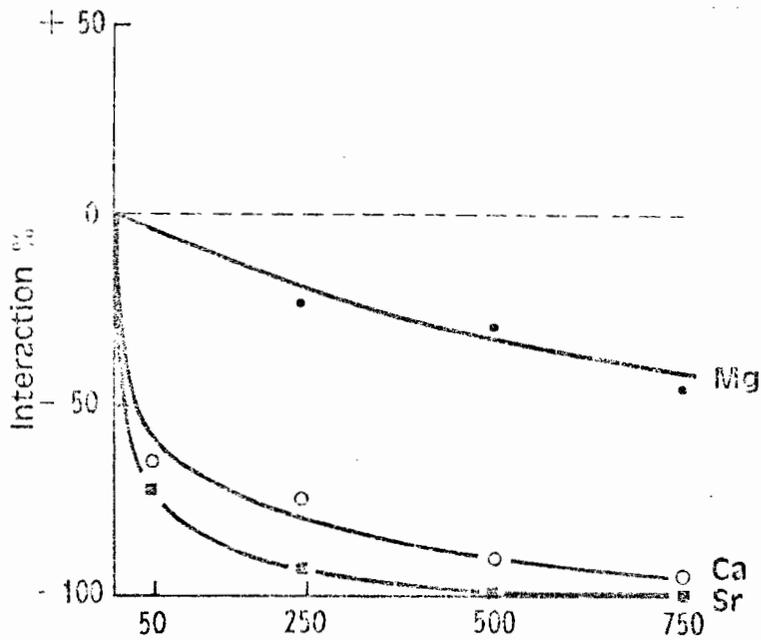
du magnésium et des métaux alcalino-terreux et ce d'autant plus que leur numéro atomique est plus élevé (fig. 19). Il y a même disparition totale de l'absorption du strontium.

En flamme protoxyde d'azote-acétylène, l'aluminium est, aussi, affecté par les silicates (fig. 20). L'erreur relative par défaut, produite par une concentration de 750 $\mu\text{g/ml}$ de SiO_2 sur 100 $\mu\text{g/ml}$ d'aluminium est d'environ 50 %. La concentration apparente de l'aluminium ne dépasse pas 50 $\mu\text{g/ml}$.

Effet des nitrates. Si les sels de référence sont des chlorures, les nitrates ont un effet dépressif sur l'absorption du magnésium et des métaux alcalino-terreux. Les expériences à deux nébuliseurs indiquent que cette interaction se produit en phase condensée. Dans une flamme plus chaude que la flamme air-acétylène, on observe au contraire une absorption du calcium plus forte en présence d'acide nitrique. Celui-ci empêcherait donc l'ionisation du calcium.

Effet des phosphates. Sur la figure 21, on compare les effets du phosphore sur le magnésium et les métaux alcalino-terreux. La dépression croît avec le numéro atomique de l'élément. Les interactions du phosphore, de la silice, des sulfates et de l'aluminium sur le magnésium (premier élément dosé par absorption atomique) ont été très étudiées (DAVID, 1960 ; PLATT et MARCY, 1965 ; FISHMAN et DOWNS, 1966). HALLS et TOWNSHEND, 1966, en ont déterminé la nature en travaillant avec la flamme air-propane. Il est certain aujourd'hui que le phosphore n'a pas d'action sur le magnésium en flamme air-acétylène voisine de la stoechiométrie. Le phosphate de magnésium se forme bien, mais il est décomposé en MgO , ce qui ne change rien. Les phosphates majorent légèrement l'absorption atomique du sodium, zinc, manganèse et fer. Celle du potassium passe par un maximum pour de faibles concentrations en phosphore. Il y a là superposition de deux effets opposés. POLUEKTOV, 1962, a montré que l'acide phosphorique déplaçait l'équilibre d'ionisation des alcalins ; le potassium étant davantage ionisé, son absorption diminue. Mais aux faibles concentrations en acide, le potassium paraît être, au contraire, moins ionisé, nous verrons plus loin que les désionisations sont généralement plus intenses quand le désioniseur est dilué.

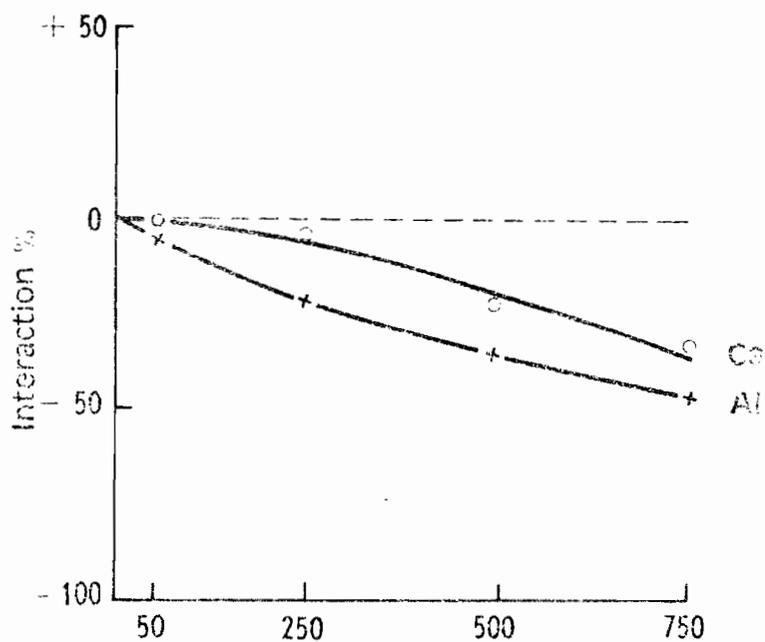
En flamme protoxyde d'azote-acétylène, l'absorption de l'aluminium diminue tandis que celle du calcium augmente (fig. 22). De même que le silicate, le phosphate



SiO₂ μg/ml (Na₂SiO₃ - Na et Cl constants)

Fig.19 Interaction de la silice sur des éléments du groupe IIA en flamme air-C₂H₂.

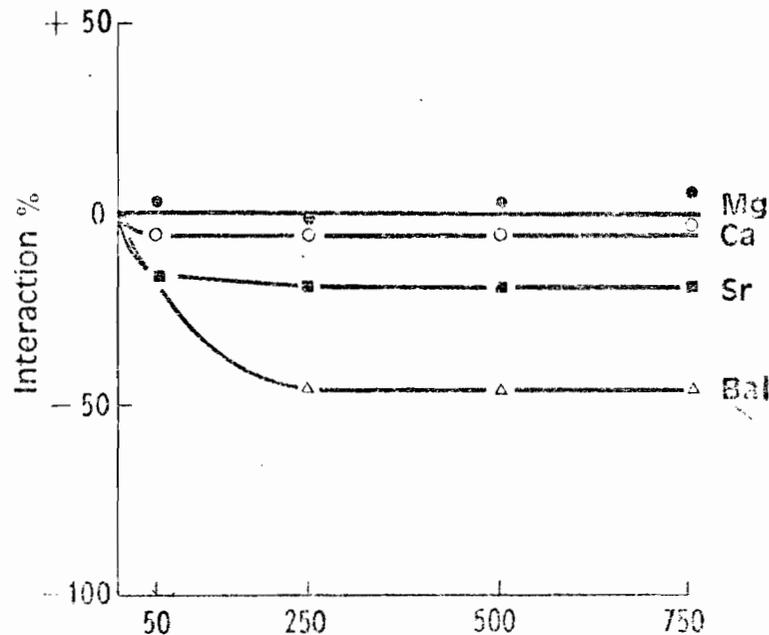
Mg 0,5 μg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
 Ca 4 μg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Sr 8 μg/ml (SrCl₂-460,7 nm)



SiO₂ μg/ml (Na₂SiO₃ - Na et Cl constants)

Fig.20 Interaction de la silice en flamme N₂O-C₂H₂ sur le calcium et l'aluminium.

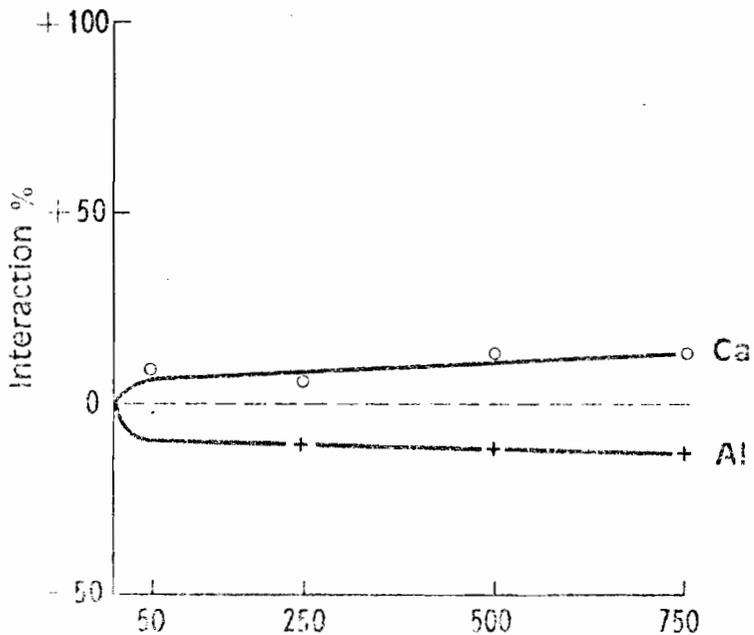
Ca 4 μg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Al 100 μg/ml (AlCl₃-309,2 nm)



P μg/ml (H₃PO₄)

Fig.21 Interaction du phosphore sur des éléments du groupe IIA en flamme air-C₂H₂.

Mg 0,5 μg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
 Ca 4 μg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Sr 8 μg/ml (SrCl₂-460,7 nm)
 Ba 50 μg/ml (BaCl₂-553,6 nm)



P μg/ml (H₃PO₄)

Fig.22 Interaction du phosphore en flamme N₂O-C₂H₂ sur le calcium et l'aluminium.

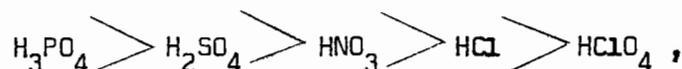
Ca 4 μg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Al 100 μg/ml (AlCl₃-309,2 nm)

d'aluminium formé est donc difficile à dissocier dans cette flamme. L'acide phosphorique, par ailleurs, désionise le calcium dans les flammes chaudes (AMOS et WILLIS, 1966). C'est le phénomène inverse de celui que nous venons d'examiner pour le potassium. Le phosphore présente donc des interactions de différentes natures.

Effet des sulfates. Les interactions des sulfates sont semblables à celles des phosphates, bien que moins importantes.

Effet des perchlorates. L'acide perchlorique (jusqu'à 5 % d'acide concentré du commerce) n'a pas d'effet sur les éléments suivants : Na, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe. Le strontium en flamme air-acétylène subit une faible interaction par défaut (10 %) ainsi que l'aluminium dans la flamme au protoxyde d'azote.

Remarques sur les effets des acides. Par interaction chimique en phase condensée la diminution de l'absorption du calcium (sal de référence, le perchlorate) se produit dans l'ordre suivant :



par ailleurs, les acides perturbent tous plus ou moins les équilibres d'ionisation.

Effet des fluorures. Les fluorures n'ont pas d'action sur Na, Sr, Zn, Mn, Fe. On observe une faible exaltation de l'absorption de K et Mg.

Dans la flamme air-acétylène, le calcium subit une interaction considérable, par défaut, presque aussi importante que celle due à la silice. Cette interaction n'est pas sensiblement modifiée dans la flamme au protoxyde d'azote (fig. 23 et 24). Sur le titane et l'aluminium, ainsi que sur le zirconium, on enregistre l'effet inverse (fig. 24).

2°) Interactions chimiques en phase vapeur (effet d'anion commun ou en excès).

Effets des chlorures. Les chlorures perturbent tous les éléments étudiés. Il y a toujours réduction de l'absorption (fig. 25, 26, 27 et 28). Le rubidium est le plus affecté par cette interaction (voir BOROVICK-ROMANOVA, 1938 ; MANDELSTAM, 1939). Enfin, on remarque que l'équilibre d'ionisation du potassium est perturbé par l'acide chlorhydrique. Cette perturbation est tout à fait semblable à celle causée par l'acide phosphorique.

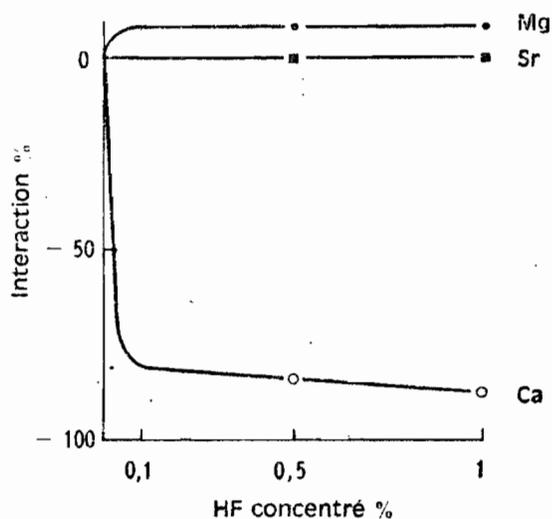


Fig.23 Interaction des fluorures sur des éléments du groupe IIA en flamme air-C₂H₂.

Mg 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
Sr 8 µg/ml (SrCl₂-460,7 nm)

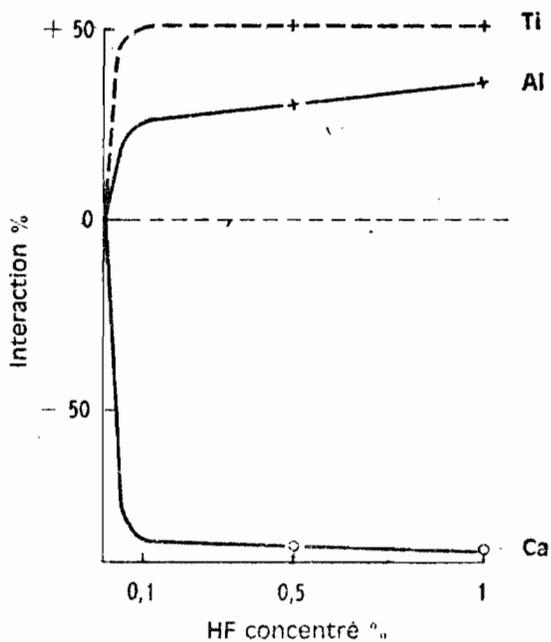


Fig.24 Interaction des fluorures en flamme N₂O-C₂H₂ sur le calcium, l'aluminium et le titane.

Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
Al 100 µg/ml (AlCl₃-309,2 nm)
Ti 200 µg/ml (K₂TiF₆-364,3 nm)

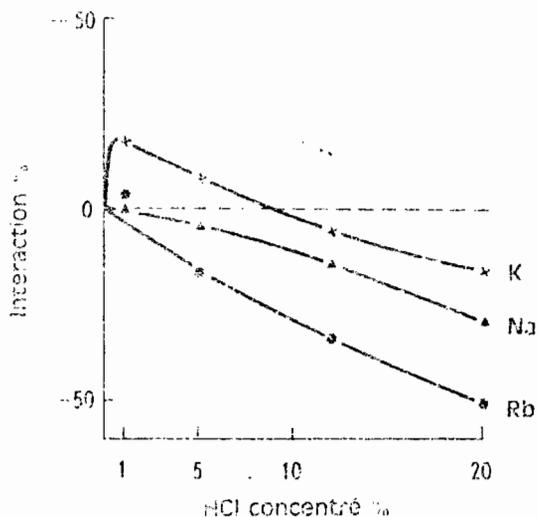


Fig.25 Interaction des chlorures sur des éléments du groupe IA en flamme air-C₂H₂.

Na 4 µg/ml (NaCl-589,0 nm)
 K 4 µg/ml (KCl-766,5 nm)
 Rb 4 µg/ml (RbCl-780,0 nm)

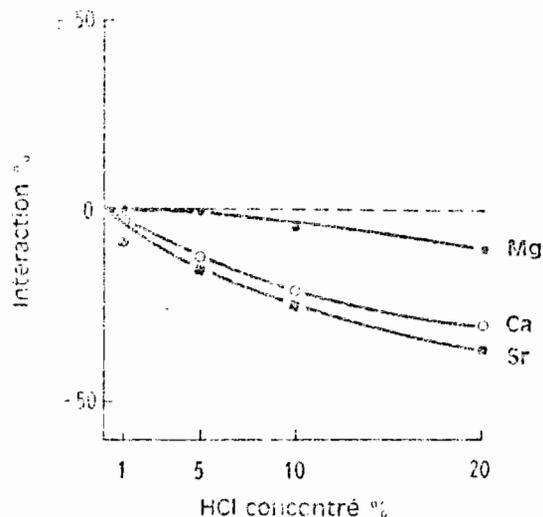


Fig.26 Interaction des chlorures sur des éléments du groupe IIIA en flamme air-C₂H₂.

Mg 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
 Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Sr 8 µg/ml (SrCl₂-460,7 nm)

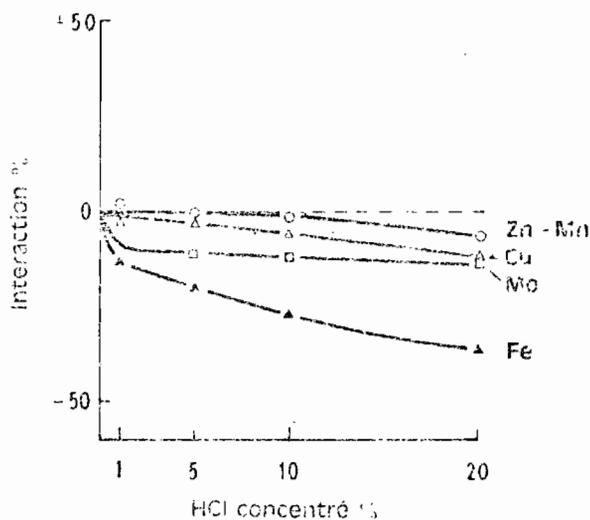


Fig.27 Interaction des chlorures sur des éléments des 4^e et 5^e périodes en flamme air-C₂H₂.

Cu 4 µg/ml (CuCl₂-324,7 nm)
 Zn 1 µg/ml (ZnCl₂-213,8 nm)
 Mn 4 µg/ml (MnCl₂-279,8 nm)
 Fe 12 µg/ml (FeCl₃-248,3 nm)
 Mo 50 µg/ml (Na₂MoO₄-313,3 nm)

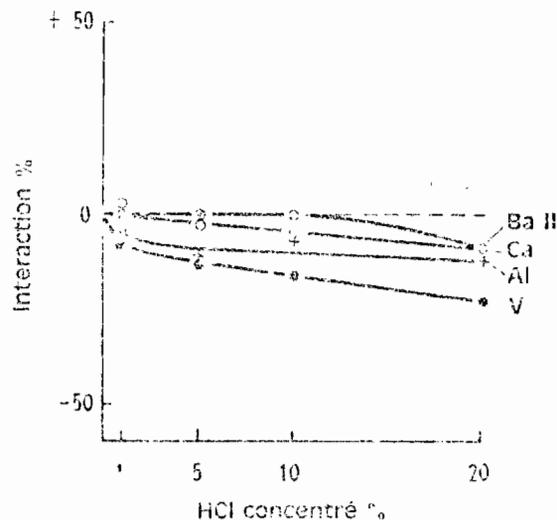


Fig.28 Interaction des chlorures en flamme N₂O-C₂H₂ sur le calcium, l'aluminium, le baryum et le vanadium.

Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Ba 8 µg/ml (BaCl₂-445,4 nm)
 Al 100 µg/ml (AlCl₃-309,2 nm)
 V 60 µg/ml (NH₄VO₃-318,4 nm)

3°) Effets comparés des anions!

Le calcium, sensible à l'action de tous les anions courants est généralement choisi pour effectuer ces comparaisons. L'importance relative des interactions de divers anions sur le calcium est schématisée fig. 29, le sel de référence étant le chlorure.

3.2.2: Effet des cations!

Anions et cations se trouvent généralement dans cette étude sous forme de chlorures. Pour neutraliser l'action des chlorures nous avons adopté uniformément un milieu à 5 % d'acide chlorhydrique, ce qui correspond d'ailleurs à l'acidité moyenne à laquelle conduit la mise en solution.

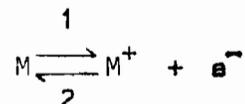
Les conditions de flamme sont généralement optimales du point de vue de la sensibilité de l'élément dosé. Il se trouve que pour le calcium ces conditions (flamme réductrice) coïncident avec celles qui provoquent le minimum de perturbations. Ce n'est pas le cas du fer, pour lequel la flamme réductrice adoptée ici, permet d'obtenir une grande sensibilité, mais fait apparaître des interactions. En flamme air-acétylène stoechiométrique ou oxydante, le fer est peu perturbé. On le compare souvent, de ce point de vue, au manganèse. Les conditions de flamme idéales résultent donc d'un compromis entre maximum de sensibilité et minimum d'interaction.

1°) Interactions d'ionisation (ou électroniques)!

Elles augmentent généralement l'absorption atomique des éléments qui y sont sensibles du fait du retour à l'état fondamental des atomes correspondants ionisés.

Effet du sodium. L'interaction sur les métaux alcalins est d'autant plus importante que leur potentiel d'ionisation est moins élevé (fig. 30). L'absorption des métaux alcalino-terreux, peu ionisés en flamme air-acétylène, varie peu (fig. 31) mais dans une flamme plus chaude, l'interaction du sodium sur le calcium, dépasse + 100 % (fig. 33). Il n'y a pas d'effet sur Al, Zn, Mn et Mo. Le fer en flamme air-acétylène réductrice se comporte comme s'il était ionisé (fig. 32).

Reconsidérons l'équilibre d'ionisation :



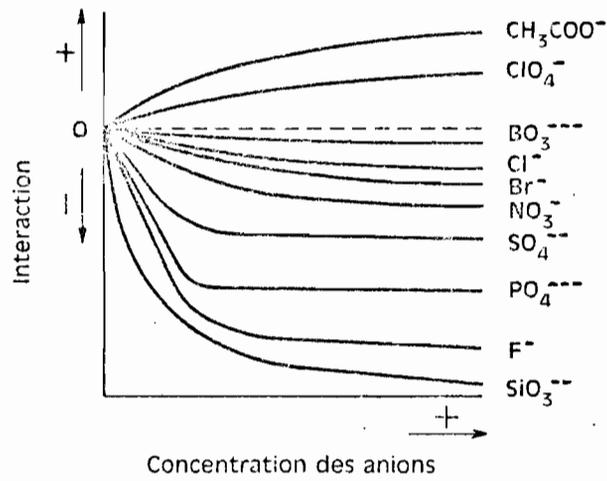


Fig.29 Effets comparés schématiques des anions sur le calcium(CaCl_2 -422,6 nm)en flamme air- C_2H_2 .

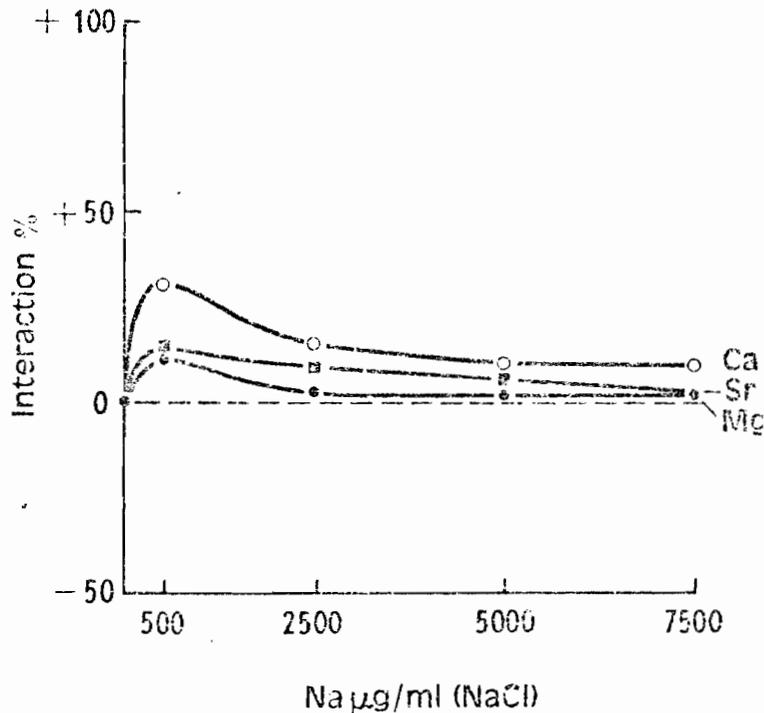
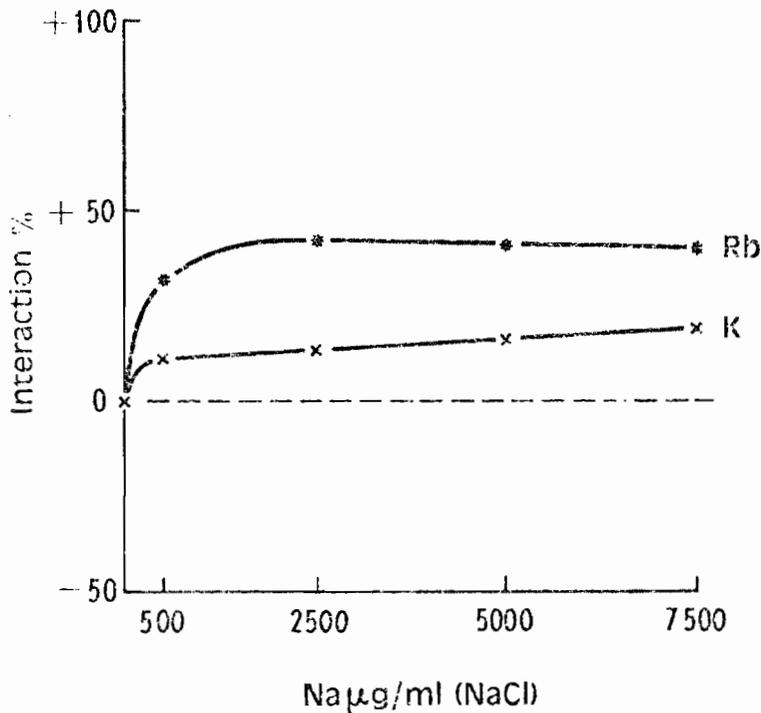


Fig.30 Interaction du sodium sur des éléments du groupe IA en flamme air-C₂H₂.
 K 4 µg/ml (KCl-766,5 nm)
 Rb 4 µg/ml (RbCl-780,0 nm)

Fig.31 Interaction du sodium sur des éléments du groupe IIA en flamme air-C₂H₂.
 Mg 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
 Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Sr 8 µg/ml (SrCl₂-460,7 nm)

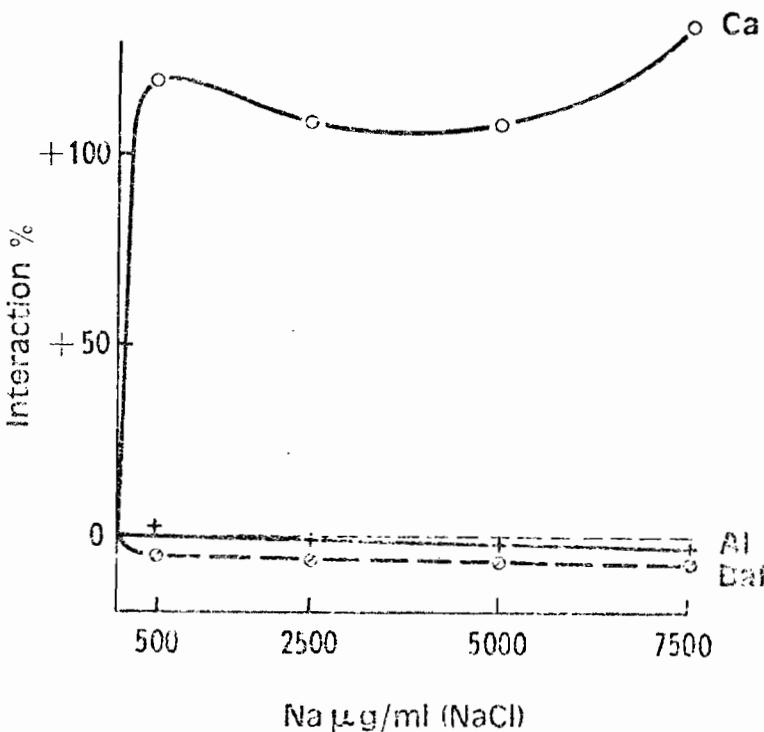
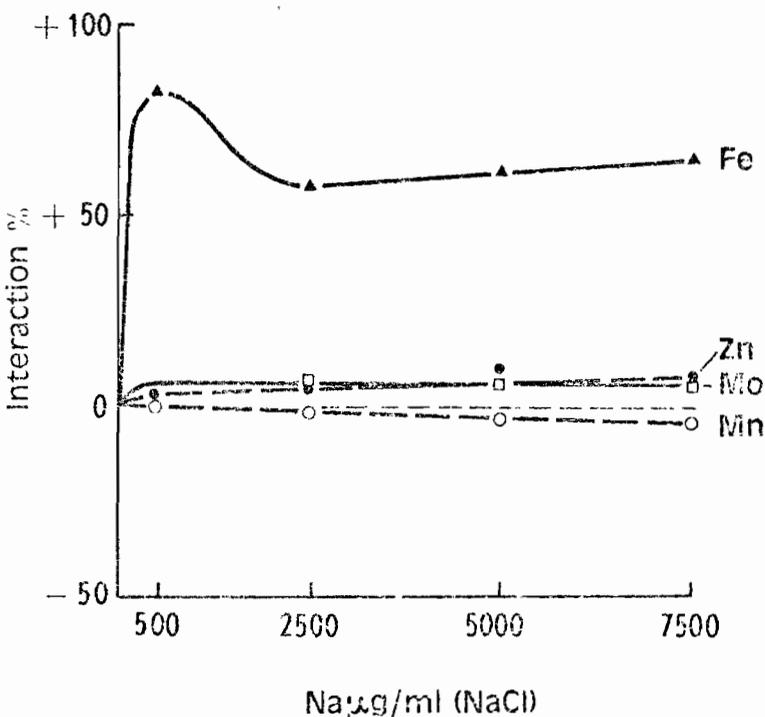


Fig.32 Interaction du sodium sur des éléments des 4^e et 5^e périodes en flamme air-C₂H₂.

Zn 1 µg/ml (ZnCl₂-213,8 nm)
 Mn 4 µg/ml (MnCl₂-279,8 nm)
 Fe 12 µg/ml (FeCl₃-248,3 nm)
 Mo 50 µg/ml (Na₂MoO₄-313,3 nm)

Fig.33 Interaction du sodium en flamme N₂O-C₂H₂ sur le calcium le baryum et l'aluminium.

Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Ba 8 µg/ml (BaCl₂-445,4 nm)
 Al 100 µg/ml (AlCl₃-309,2 nm)

Si on augmente trop (e^-), la réaction est déplacée dans le sens 2, en vertu des lois du déplacement de l'équilibre et l'ionisation sera plus importante aux faibles concentrations de sodium, l'absorption des éléments perturbés s'en trouve donc exaltée. C'est pourquoi certaines courbes passent par des maxima.

Effet du potassium: Il est tout à fait comparable à celui du sodium, mais encore plus considérable, conformément aux potentiels d'ionisation (fig.34,35,36 et 37). L'interaction sur l'atome de baryum ($BaI = 553,6 \text{ nm}$) atteint pondéralement + 300% (pour 100 $\mu\text{g/ml}$ de baryum la concentration apparente est de 400 $\mu\text{g/ml}$). Par contre, l'ion baryum ($BaII=445,4 \text{ nm}$) par désionisation voit sa concentration et par suite son absorption diminuer.

Pour des concentrations supérieures à 1000 $\mu\text{g/ml}$ les radiations du potassium à 766 et 770 nm et le rubidium à 780 nm. Il conviendra donc d'employer de préférence du sodium comme tampon d'ionisation.

2°) Interactions chimiques en phase condensée (cationiques):

Effet du magnésium: Les effets chimiques de cet élément sont peut importants. Néanmoins les combinaisons du magnésium—ainsi que celles du calcium et du strontium—avec l'aluminium notamment, ont pour résultat de diminuer le nombre d'atomes libres de ce dernier. Le magnésium a toutefois sur l'aluminium beaucoup moins d'effet que l'aluminium sur le magnésium et les éléments alcalino-terreux.

ROCCHICCIOLI et TOWNSHEND, 1968, signalent une inhibition du calcium par le magnésium, HALLS et TOWNSHEND, 1966, une exaltation du magnésium par le calcium en flamme air-propane. En flamme air-acétylène, nous observons les effets inverses; ceci suggère que les solides formés au moment de la dessiccation par le mélange de ces deux éléments et par un seul d'entre eux, ont des volatilités différentes, et variables suivant les conditions de flamme.

En flamme protoxyde d'azote-acétylène, le magnésium majore bien davantage encore l'absorption atomique du calcium. Ce dernier étant très ionisé dans cette flamme, on doit penser à une rétrogradation de son ionisation. En raison du potentiel d'ionisation du magnésium (7,65 eV), il faut faire appel à un processus de chimionisation, par exemple la réaction suivante :



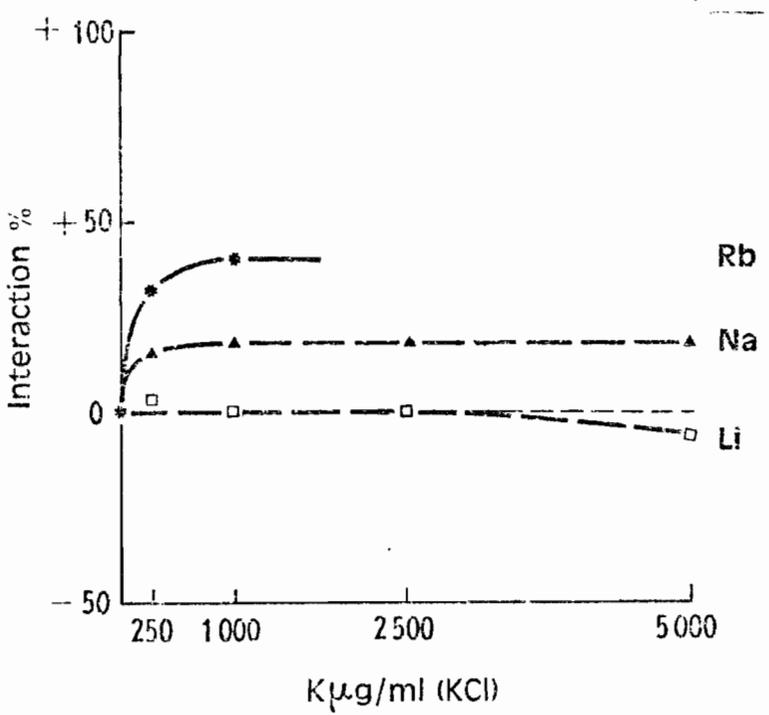


Fig. 34 Interaction du potassium sur des éléments du groupe IA en flamme air-C₂H₂
 Li 4 µg/ml (LiCl-670,8 nm)
 Na 4 µg/ml (NaCl-589,0 nm)
 Rb 4 µg/ml (RbCl-780,0 nm)

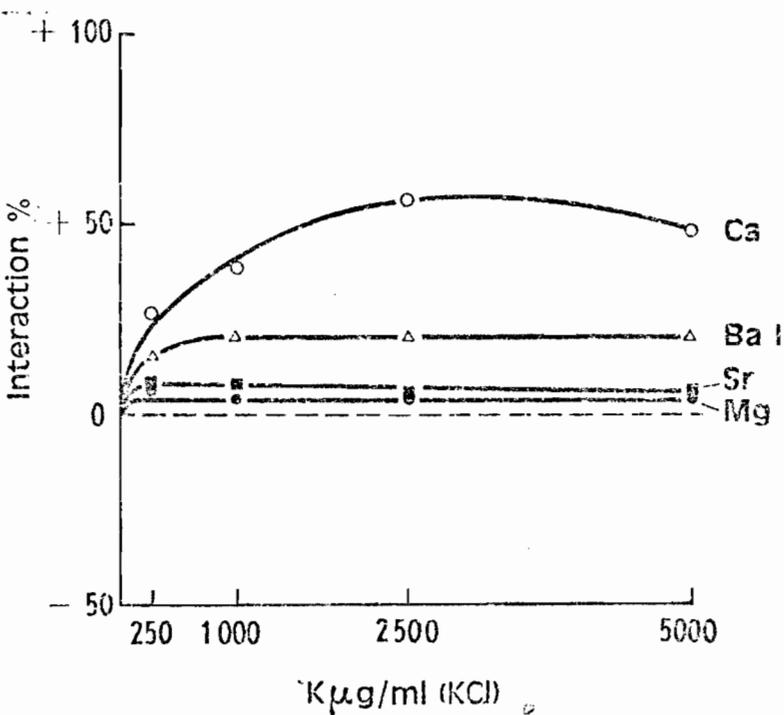


Fig. 35 Interaction du potassium sur des éléments du groupe IIA en flamme air-C₂H₂
 Mg 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
 Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Sr 8 µg/ml (SrCl₂-460,7 nm)
 Ba 50 µg/ml (BaCl₂-553,6 nm)

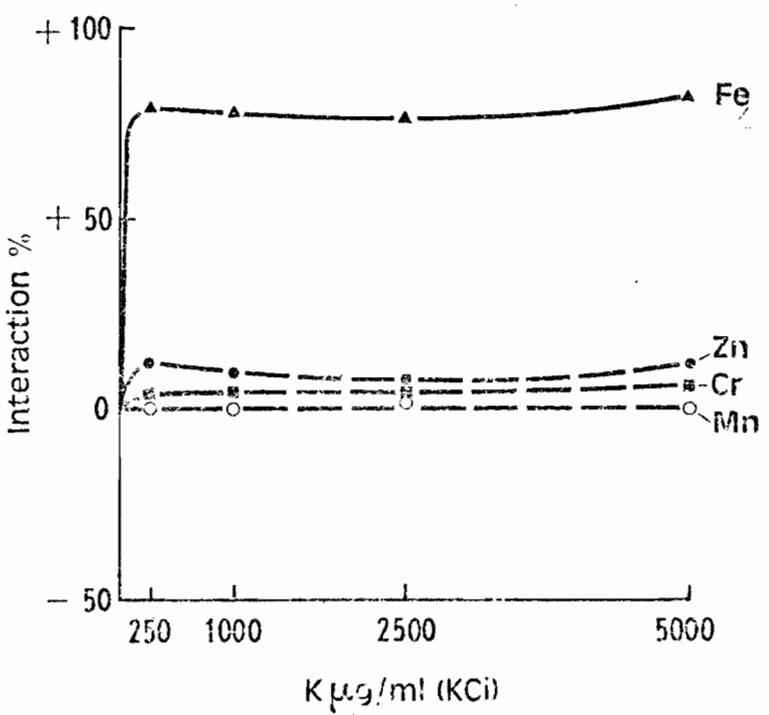


Fig. 36 Interaction du potassium sur des éléments de la 4^e période en flamme air-C₂H₂.
 Zn 1 µg/ml (ZnCl₂-213,8 nm)
 Mn 4 µg/ml (MnCl₂-279,8 nm)
 Fe 12 µg/ml (FeCl₃-248,3 nm)
 Cr 16 µg/ml (K₂Cr₂O₇-357,9 nm)

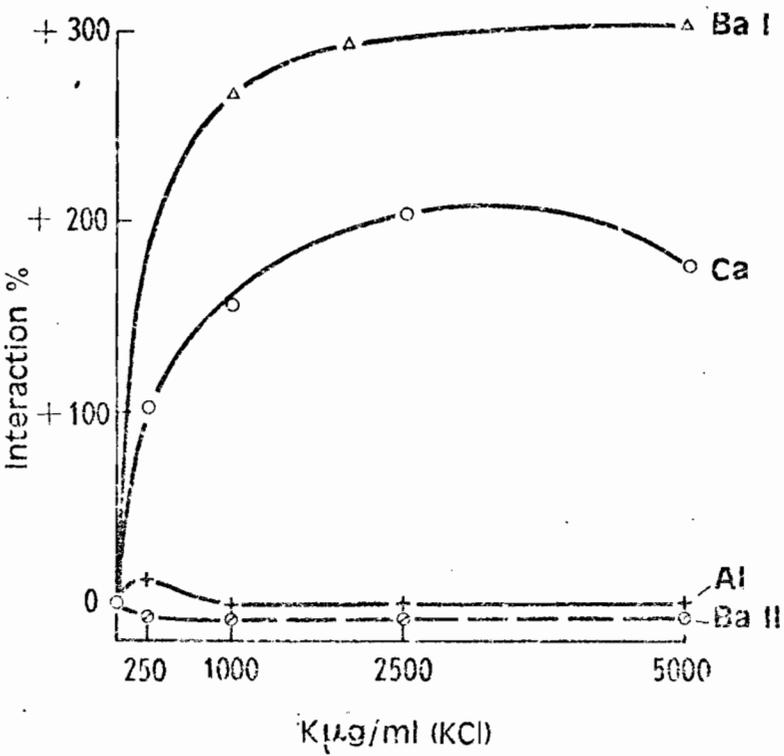


Fig. 37 Interaction du potassium en flamme N₂O-C₂H₂ sur le calcium le baryum et l'aluminium.
 Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 BaI 100 µg/ml (BaCl₂-553,6 nm)
 BaII 8 µg/ml (BaCl₂-445,4 nm)
 Al 100 µg/ml (AlCl₃-309,2 nm)

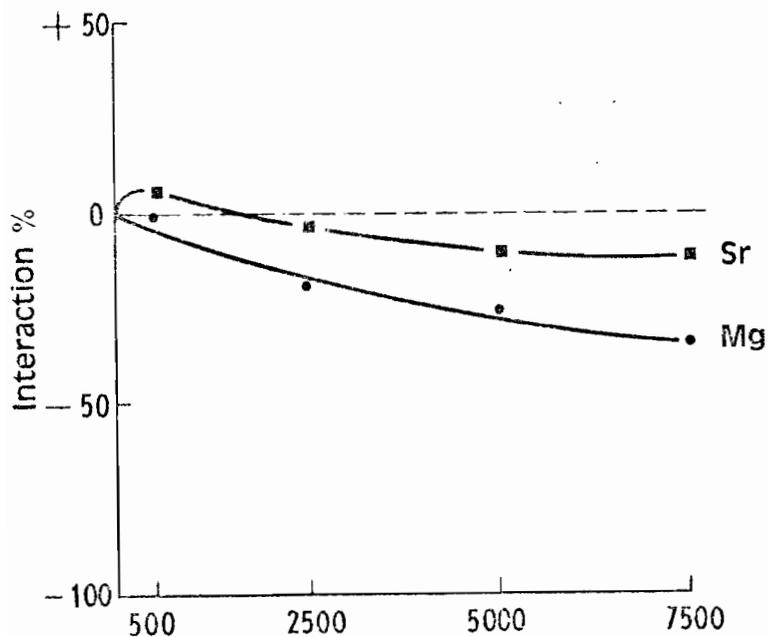
Effet du calcium. (fig. 38 et 39). Il diminue modérément l'absorption atomique des éléments suivants : K, Mg, Sr, Mn. Il n'a pas d'action sur le chrome en flamme réductrice. En flamme incandescente il forme une combinaison particulièrement difficile à atomiser avec le molybdène, aussi l'absorption de celui-ci est presque totalement supprimée. Les concentrations apparentes du fer et du zinc sont majorées.

Sur le baryum deux types de perturbations spectrales seraient susceptibles d'intervenir en particulier si la concentration en calcium est importante, ce qui est souvent le cas. Dans la flamme, il y a formation de l'hydroxyde CaOH, dont la bande d'émission qui présente un maximum aux environs de 554 nm, se superpose à la raie d'atome du baryum (BaI) à 553,5 nm. La modulation est donc indispensable afin d'éliminer une perturbation par excitation. Toutefois, la modulation n'empêche pas cette émission de saturer le détecteur quand la concentration en calcium est élevée. Il en résulte un bruit de fond intense qui gêne les mesures. Par ailleurs, la bande CaOH peut éventuellement absorber la radiation du baryum BaI à 553,5 nm. Ces perturbations par absorption moléculaire sont causées le plus souvent par des éléments alcalino-terreux (consulter BILLING, 1965 ; KOIRTYOHANN et PICKETT, 1966). Mais si absorption moléculaire il y a, elle est faible, même en flamme air-acétylène. (On a prétendu que la molécule CaOH était dissociée en flamme protoxyde d'azote-acétylène, ce qui est inexact, nous venons de le voir). L'absorption de BaI augmente bien, mais en raison de sa désionisation par le calcium, de même que celle de l'ion baryum BaII à 455,4 nm (qui lui n'est plus perturbé par CaOH) diminue pour la même raison.

Des phénomènes analogues se produisent également en présence de lanthane (bandes LaO ?) et de strontium (effet peut être dû alors à un reflet de lumière atteignant le détecteur, Sr émettant à 460,7 nm ?).

Effet du strontium. Cet élément est étudié en raison de son utilisation en tant que tampon spectral. Il a ses interactions propres (fig. 40 et 41). Remarquons la superposition d'un effet électronique sur le calcium dans la flamme au protoxyde d'azote.

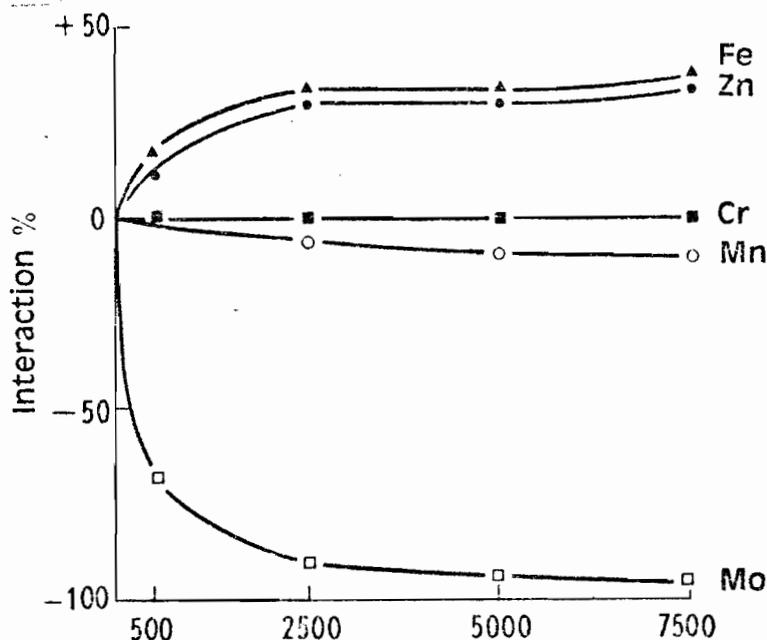
Effet de l'aluminium. (fig. 42, 43, 44, et 45). Les effets de l'aluminium, classés parfois comme interactions anioniques, sur les éléments du groupe II A, sont désormais classiques. Il n'en est pas de même de son action sur le vanadium, lequel



Ca µg/ml (CaCl₂)

Fig. 38 Interaction du calcium sur des éléments du groupe IIA en flamme air-C₂H₂.

Mg 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
Sr 8 µg/ml (SrCl₂-460,7 nm).



Ca µg/ml (CaCl₂)

Fig. 39 Interaction du calcium sur des éléments de la 4^e période en flamme air-C₂H₂.

Zn 1 µg/ml (ZnCl₂-213,8 nm)
Mn 4 µg/ml (MnCl₂-279,8 nm)
Fe 12 µg/ml (FeCl₃-248,3 nm)
Cr 16 µg/ml (K₂Cr₂O₇-357,9 nm)
Mo 50 µg/ml (Na₂MoO₄-313,3 nm)

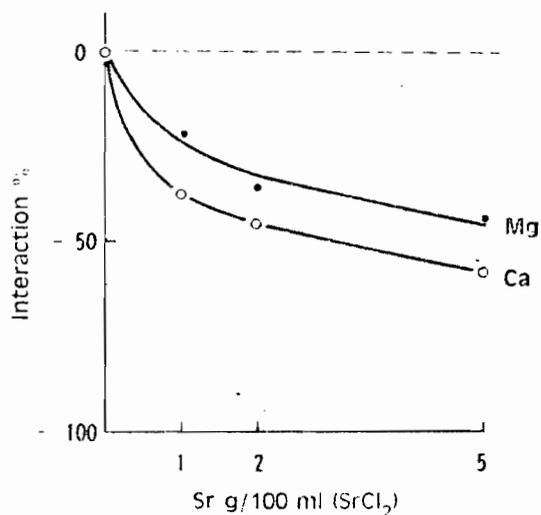


Fig. 40 Interaction du strontium sur des éléments du groupe IIA en flamme air-C₂H₂.

Mg 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)

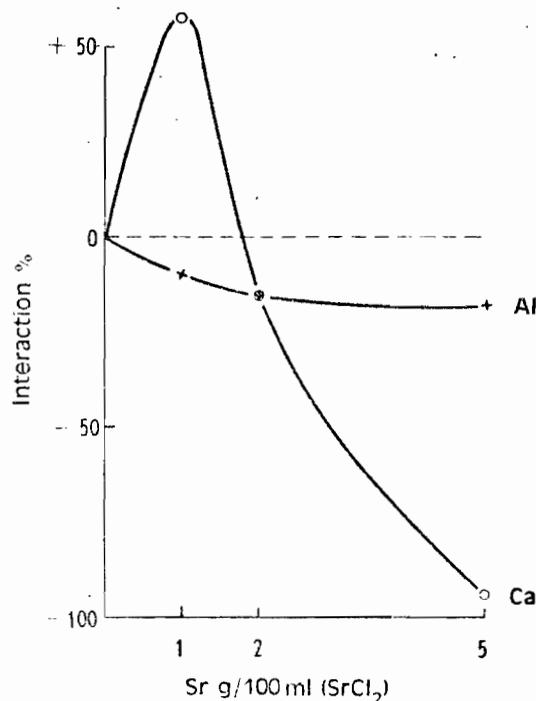


Fig. 41 Interaction du strontium en flamme N₂O-C₂H₂ sur le calcium et l'aluminium.

Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
Al 100 µg/ml (AlCl₃-309,2 nm)

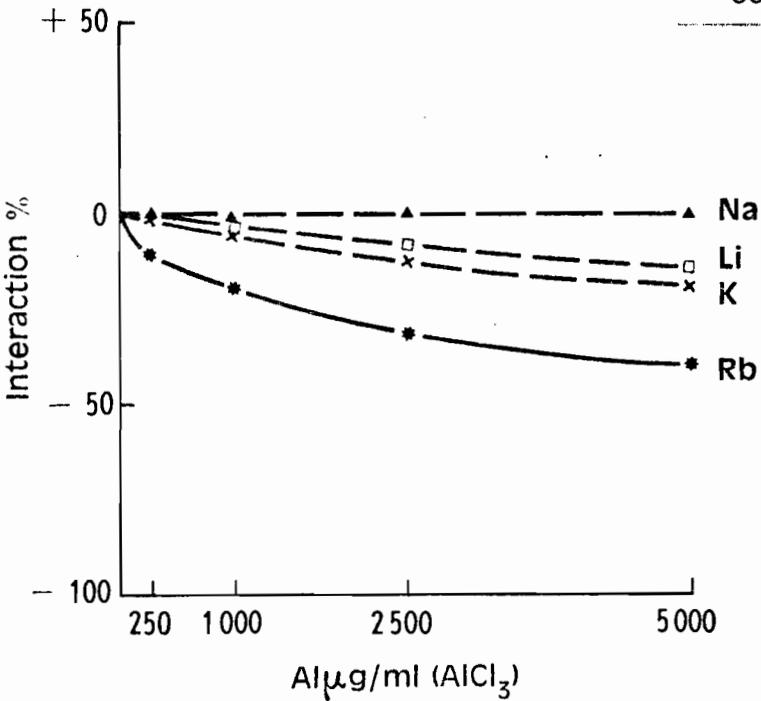


Fig. 42 Interaction de l'aluminium sur des éléments du groupe IA en flamme air-C₂H₂.
 Li 4 μg/ml (LiCl-670,8 nm)
 Na 4 μg/ml (NaCl-589,0 nm)
 K 4 μg/ml (KCl-766,5 nm)
 Rb 4 μg/ml (RbCl-780,0 nm)

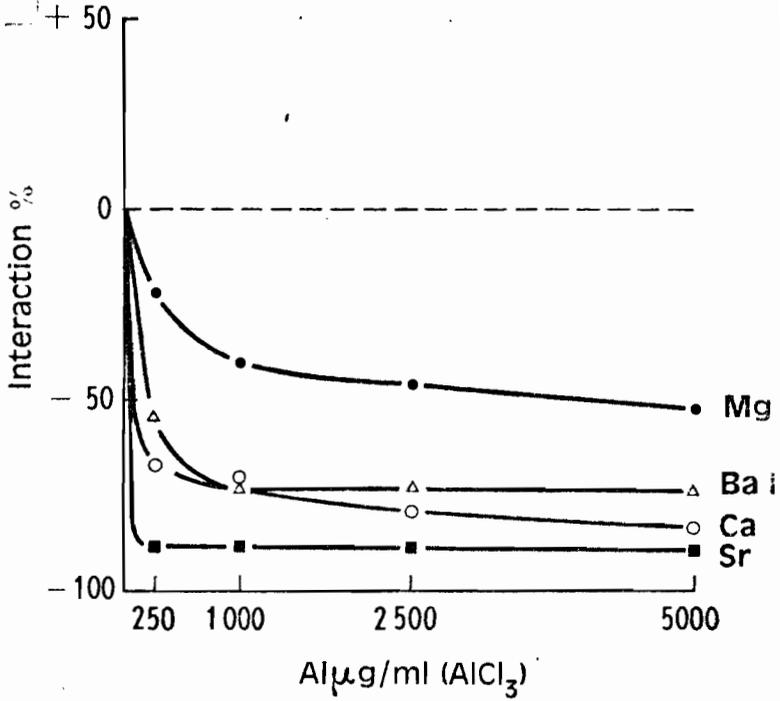


Fig. 43 Interaction de l'aluminium sur des éléments du groupe IIA en flamme air-C₂H₂.
 Mg 0,5 μg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
 Ca 4 μg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Sr 8 μg/ml (SrCl₂-460,7 nm)
 Ba 50 μg/ml (BaCl₂-553,6 nm)

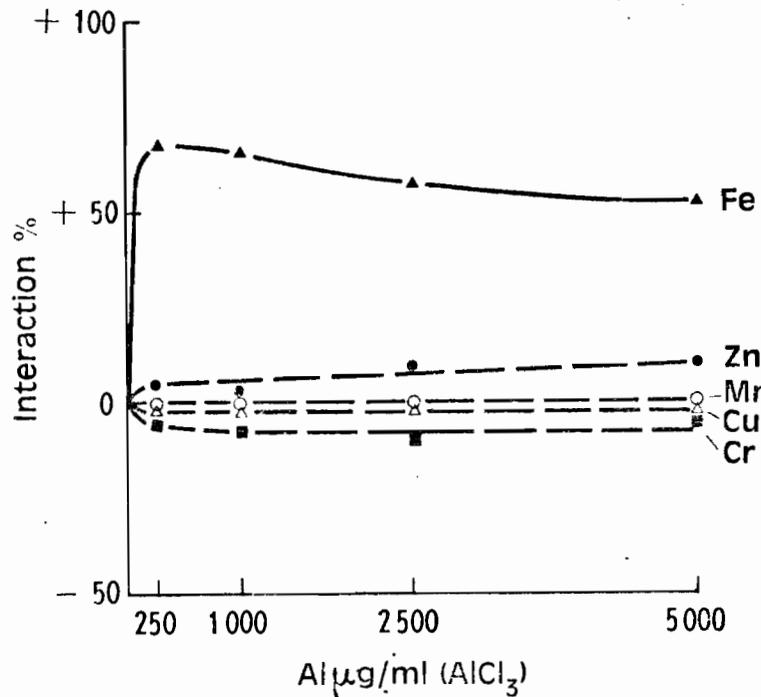


Fig. 44 Interaction de l'aluminium sur des éléments de la 4^e période en flamme air-C₂H₂.

- Cu 5 μg/ml (CuCl₂-324,7 nm)
- Zn 1 μg/ml (ZnCl₂-213,8 nm)
- Mn 4 μg/ml (MnCl₂-279,8 nm)
- Fe 12 μg/ml (FeCl₃-248,3 nm)
- Co 8 μg/ml (CoCl₂-240,7 nm)
- Ni 4 μg/ml (NiCl₂-232,0 nm)
- Cr 16 μg/ml (K₂Cr₂O₇-357,9 nm)

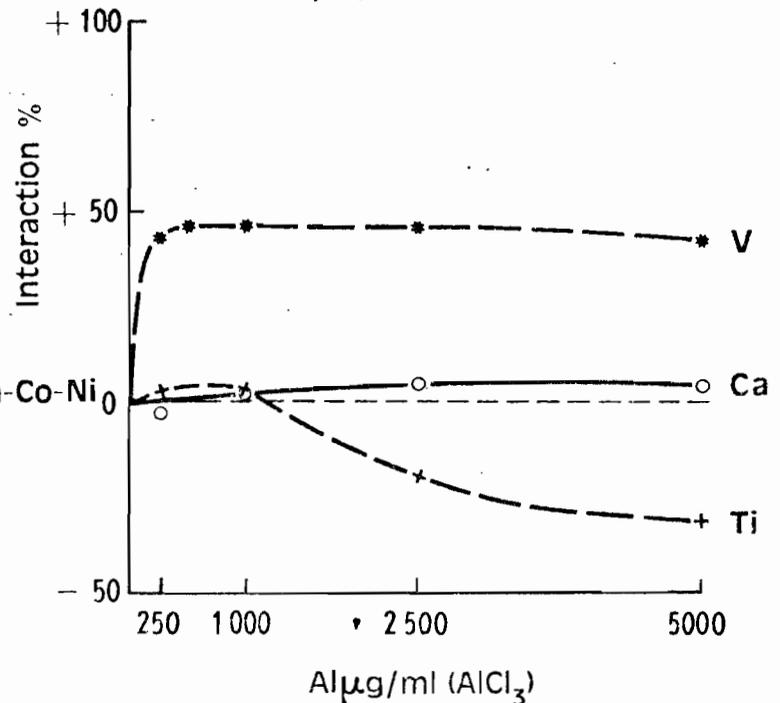
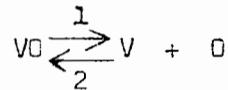


Fig. 45 Interaction de l'aluminium en flamme N₂O-C₂H₂ sur le calcium le titane et le vanadium.

- Ca 4 μg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
- Ti 200 μg/ml (K₂TiF₆-364,3 nm)
- V 60 μg/ml (NH₄VO₃-318,4 nm)

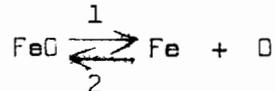
dans la flamme conduit à l'équilibre :



L'aluminium, plus oxydable que le vanadium, déplace l'équilibre dans le sens de la réaction 1 (ROBINSON et al, 1967).

Malheureusement, cette interaction se produit en phase condensée (il n'y a pratiquement pas de différence d'absorption lorsque les deux éléments sont introduits séparément dans la flamme). On doit donc en conclure que l'augmentation de l'absorption du vanadium résulte de la formation d'une combinaison avec l'aluminium plus facilement dissociée. Cette interaction est assez bien corrigée par le lanthane.

En flamme réductrice, l'interaction de l'aluminium sur le fer signalée aussi par REUTER, 1967 et 1968, se produit en phase vapeur. On peut donc penser à une compétition pour la formation d'oxydes, l'aluminium déplaçant l'équilibre :



dans le sens 1 (PINTA et RIANDEY, 1968). Cette interaction n'est d'ailleurs que partiellement corrigée par le lanthane.

L'absorption atomique du fer, en flamme air-acétylène réductrice, est majorée d'ailleurs par la plupart des cations. Vis-à-vis notamment du sodium (voir aussi RANPON, 1969) et du potassium, cet élément se comporte comme s'il était ionisé; les courbes d'interactions correspondantes ressemblent étrangement à des représentations d'effets électroniques. En présence de sodium, l'effet du potassium est complètement masqué et vice-versa. Le lanthane même, corrige parfaitement ces perturbations. Comme pour le cadmium, ionisé malgré un potentiel d'ionisation de 9,0 eV, des processus de transfert de charge et de chimionisation (voir § 5.1) pourraient expliquer l'ionisation excessive du fer (potentiel : 7,87 eV). Il faut rendre compte ici de la formation d'atomes de fer ionisés et pas seulement d'espèces moléculaires ionisées du fer.

Effet du lanthane. Utilisé comme tampon spectral, il a, tout comme le strontium, des effets spécifiques (fig.46) ; son action sur le calcium et même sur l'aluminium en flamme protoxyde d'azote-acétylène (fig.47) montre qu'il peut aussi

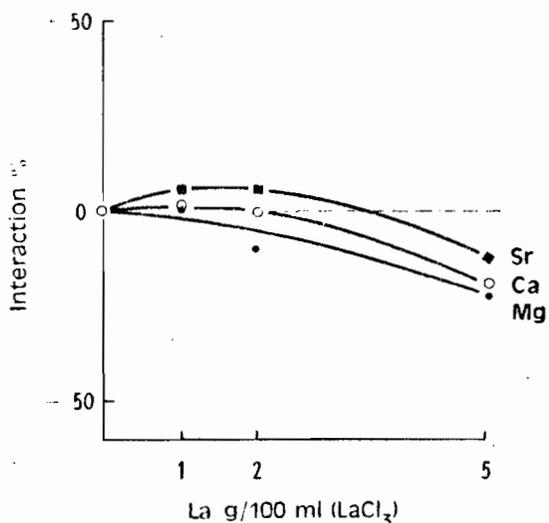


Fig.46 Interaction du lanthane sur des éléments du groupe IIA en flamme air-C₂H₂.

Mg 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
 Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Sr 8 µg/ml (SrCl₂-460,7 nm)

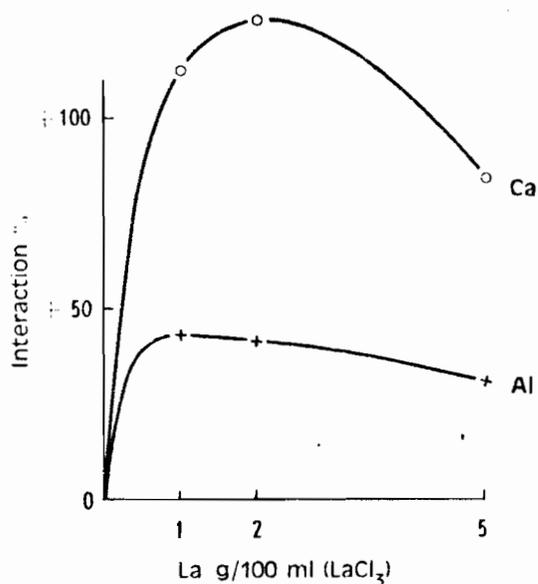


Fig.47 Interaction du lanthane en flamme N₂O-C₂H₂ sur le calcium et l'aluminium.

Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Al 100 µg/ml (AlCl₃-309,2 nm)

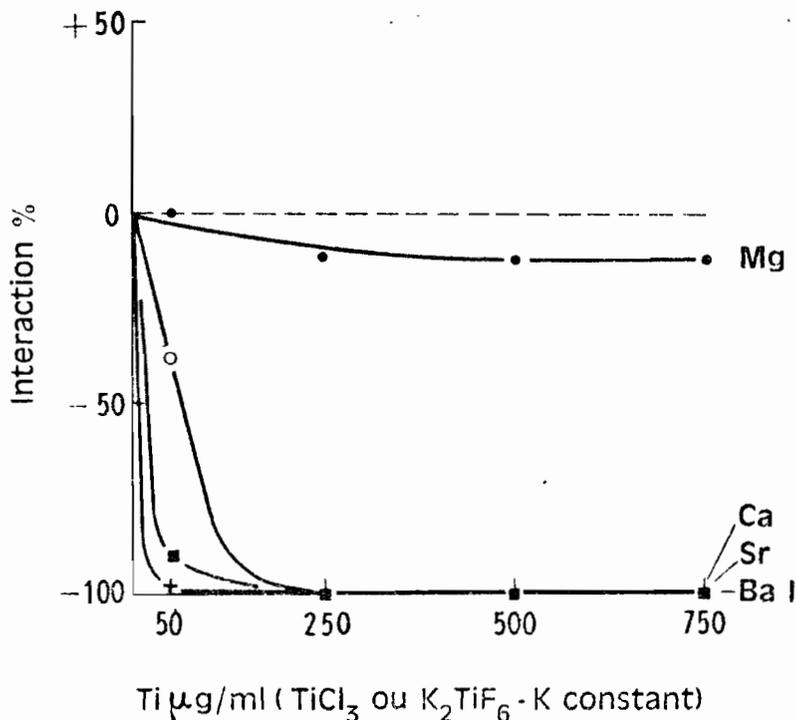


Fig.48 Interaction du titane sur des éléments du groupe IIA en flamme air-C₂H₂.

Mg 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm)
 Ca 4 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm)
 Sr 8 µg/ml (SrCl₂-460,7 nm)
 Ba 50 µg/ml (BaCl₂-553,6 nm)

jouer le rôle de tampon d'ionisation, en raison de son faible potentiel d'ionisation (voir § 2.2.1., Tab. 4).

Effet du titane. Même en faible concentration, il supprime totalement l'absorption atomique du sodium et des éléments alcalino-terreux (fig.48).

Effet du manganèse. Aux concentrations rencontrées dans les milieux naturels, il y a peu ou pas d'action.

Effet du fer. Il perturbe tous les éléments étudiés sauf le cuivre, cobalt, nickel et plomb (fig.49, 50, 51 et 52). Les absorptions atomiques du lithium et du chrome sont fortement réduites par la formation de composés difficiles à atomiser; nous précisons lesquels lors de l'étude des mécanismes d'action des interactions (§ 5.2.). En ce qui concerne l'interaction du fer sur le titane, les résultats varient suivant la nature et la concentration de l'acide contenu dans la solution nébulisée. AMOS et WILLIS, 1966, constatent que le fer accroît l'absorption du titane en présence d'acide fluorhydrique. BOWMAN, et WILLIS, 1967, observent au contraire une dépression dans l'acide sulfurique à une concentration inférieure à la normalité. Une majoration de l'absorption dans l'acide chlorhydrique 4N est rapportée par VAN LOON et PARISSIS, 1968. Enfin, dans un milieu HCl 5%, nous enregistrons une forte interaction par défaut (fig.52).

Dans la flamme au protoxyde d'azote, on sait que le calcium est ionisé. Sa désionisation par le fer n'implique pas nécessairement la présence d'atomes ionisés de cet élément. Des électrons pourraient être libérés par formation d'un ion moléculaire du fer par une réaction de chimionisation.

Conclusions : Nous avons rencontré principalement des perturbations de la dissociation (même dans la flamme prémélangée au protoxyde d'azote) et de l'ionisation (même en flamme air-acétylène pour des éléments dont le potentiel d'ionisation est élevé). Le mécanisme de ces dernières ne peut donc pas être expliqué en invoquant seulement le phénomène purement thermique.

3.3. INTERACTIONS COMPAREES DANS DIVERSES FLAMMES

1°) Flammes oxhydrique et air-acétylène.

Les interactions classiques de quelques ions sur le calcium dans ces deux flammes sont comparées fig. 53. Malgré sa température, la flamme oxhydrique ne minimise

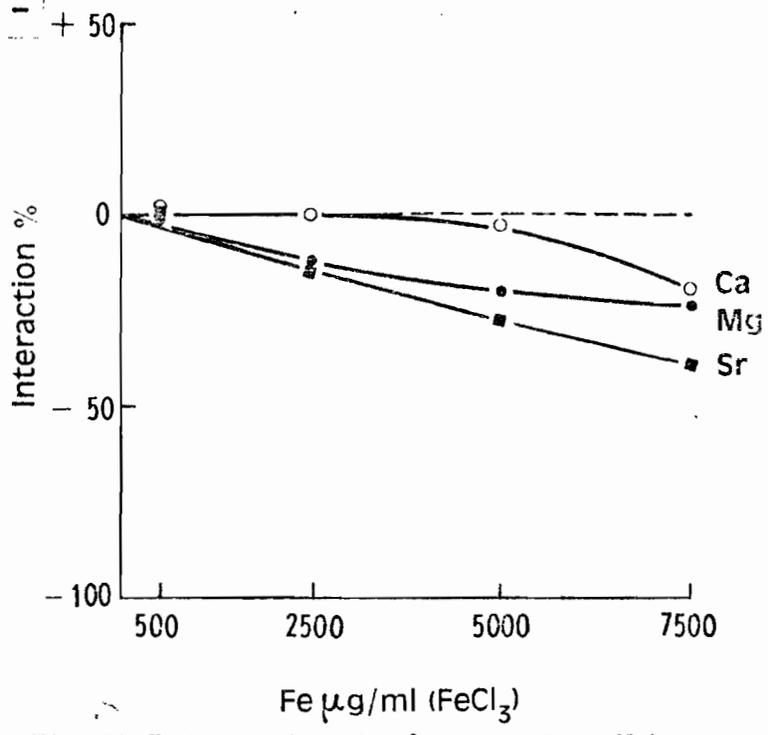
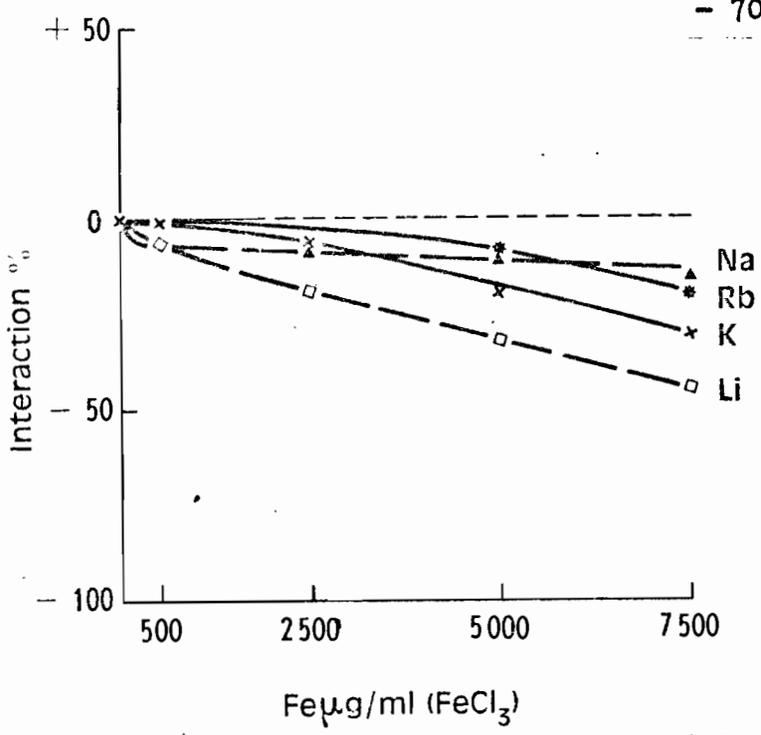


Fig. 49 Interaction du fer sur des éléments du groupe IA en flamme air- C_2H_2 .
 Li 4 $\mu\text{g/ml}$ (LiCl -670,8 nm)
 Na 4 $\mu\text{g/ml}$ (NaCl -589,0 nm)
 K 4 $\mu\text{g/ml}$ (KCl -766,5 nm)
 Rb 4 $\mu\text{g/ml}$ (RbCl -780,0 nm)

Fig. 50 Interaction du fer sur des éléments du groupe IIA en flamme air- C_2H_2 .
 Mg 0,5 $\mu\text{g/ml}$ (MgCl_2 -285,2 nm)
 Ca 4 $\mu\text{g/ml}$ (CaCl_2 -422,6 nm)
 Sr 8 $\mu\text{g/ml}$ (SrCl_2 -460,7 nm)

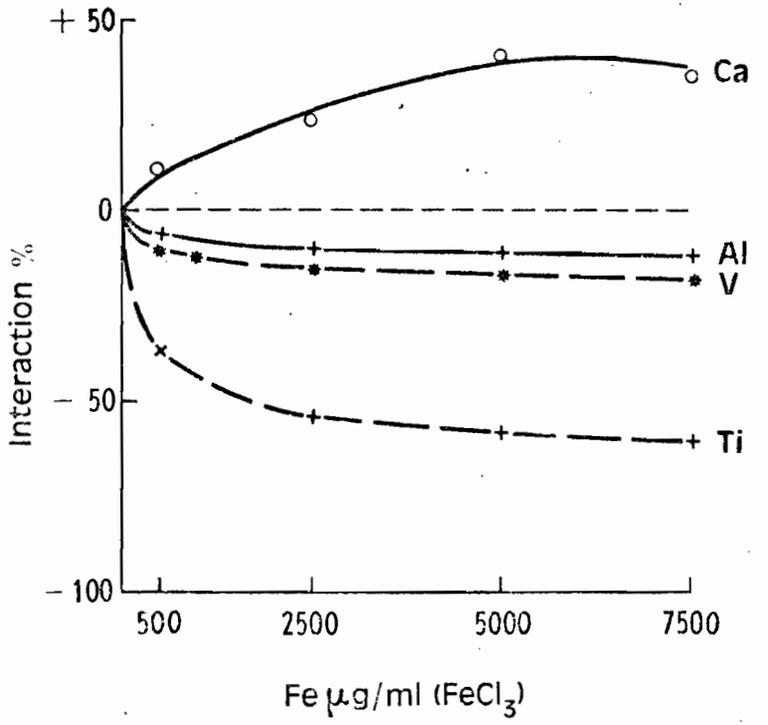
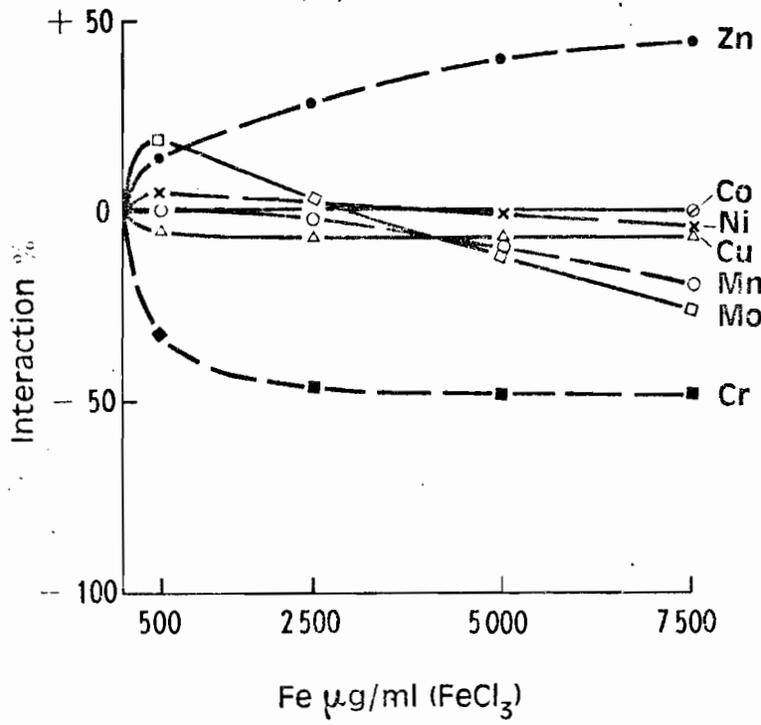


Fig. 51 Interaction du fer sur des éléments des 4^e et 5^e périodes en flamme air- C_2H_2 .
 Cu 4 $\mu\text{g/ml}$ (CuCl_2 -324,7 nm)
 Zn 1 $\mu\text{g/ml}$ (ZnCl_2 -213,8 nm)
 Mn 4 $\mu\text{g/ml}$ (MnCl_2 -279,8 nm)
 Co 8 $\mu\text{g/ml}$ (CoCl_2 -240,7 nm)
 Ni 4 $\mu\text{g/ml}$ (NiCl_2 -232,0 nm)
 Cr 16 $\mu\text{g/ml}$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -357,9 nm)
 Mo 50 $\mu\text{g/ml}$ (Na_2MoO_4 -313,3 nm)

Fig. 52 Interaction du fer en flamme $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ sur le calcium, l'aluminium, le titane et le vanadium.
 Ca 4 $\mu\text{g/ml}$ (CaCl_2 -422,6 nm)
 Al 100 $\mu\text{g/ml}$ (AlCl_3 -309,2 nm)
 Ti 200 $\mu\text{g/ml}$ (K_2TiF_6 -364,3 nm)
 V 60 $\mu\text{g/ml}$ (NH_4VO_3 -318,4 nm)

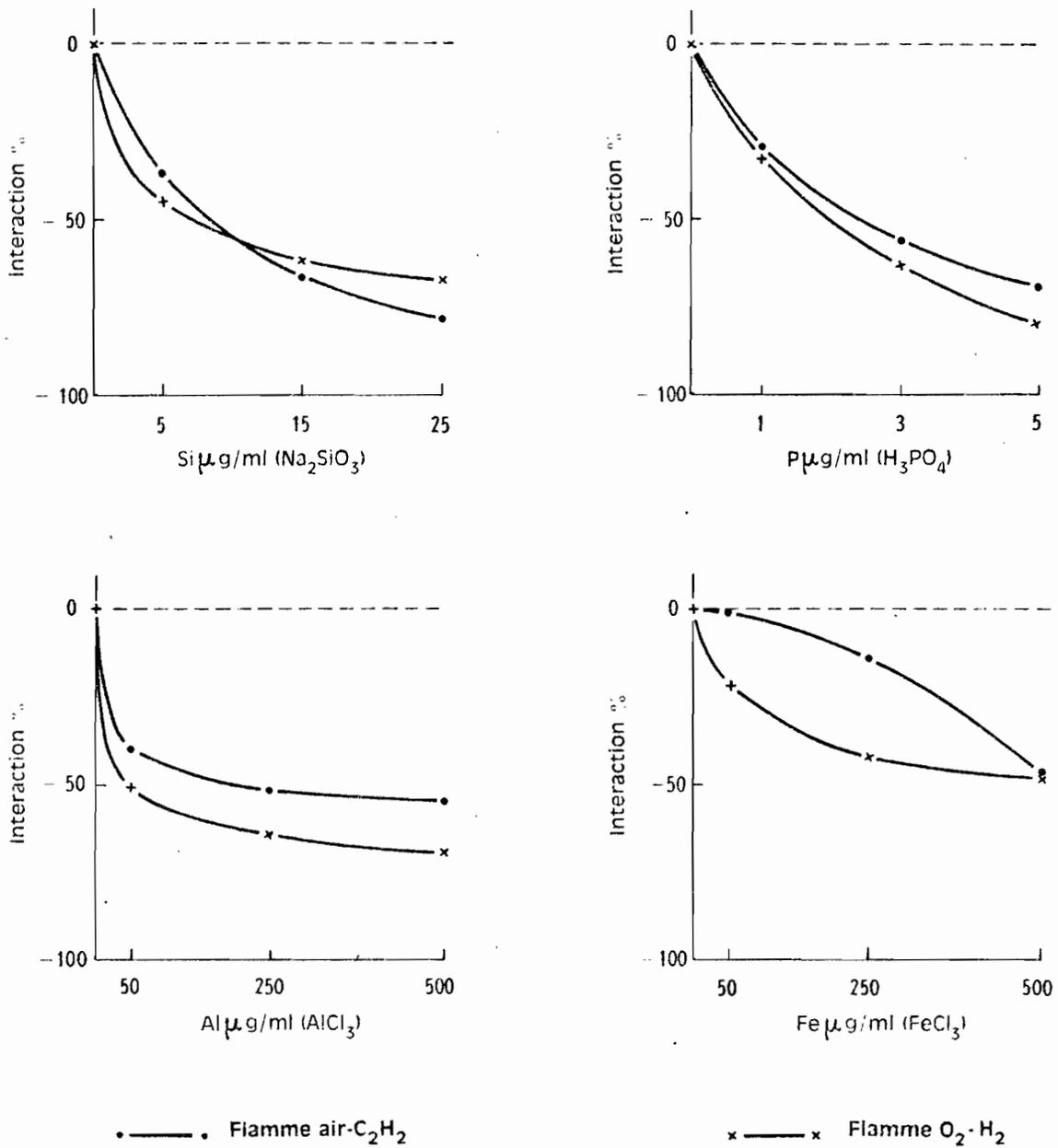


Fig. 53 CALCIUM $4 \mu\text{g/ml}$ (CaCl_2 -422,6 nm) Variation des interactions avec la nature de la flamme.

pas les effets, bien au contraire. Le brûleur à injection directe est responsable de cet échec. La flamme air-acétylène, ici stoechiométrique, donne de meilleurs résultats, notamment pour l'interaction du fer, et, en la rendant réductrice, nous allons voir qu'il est possible de les améliorer encore.

2°) Flammes air-acétylène stoechiométrique refroidie, réductrice et protoxyde d'azote-acétylène (fig. 54 a, b et c)!

Toutes les interactions chimiques en phase condensée diminuent considérablement l'absorption atomique du calcium en flamme air-acétylène stoechiométrique refroidie ; seuls le perchlorate et l'acétate conduisent à une meilleure atomisation que le chlorure.

La flamme air-acétylène réductrice permet d'obtenir de meilleurs résultats, tant du point de vue de la sensibilité que de celui des interactions. Il y a correction des effets du phosphore, du fer et de certains acides, mais peu d'amélioration en présence de silice, d'acide fluorhydrique et d'aluminium. Néanmoins, cette flamme convient parfaitement au calcium. Remarquons que les interactions d'ionisation (par Na, K) sont insensibles au milieu réducteur!

Si la flamme au protoxyde d'azote corrige les effets chimiques en phase condensée, elle les remplace aussi par des interactions d'ionisation (MANNING et CAPACHO-DELGADO, 1966 ; FULTON et BUTLER, 1968)!. Augmentent également l'absorption du calcium, les éléments ionisés dans cette flamme (Na, K, Sr, Al, La, Fe) ainsi que les acides oxygénés (HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4)!. En définitive, cette flamme ne dispense nullement de l'emploi d'un tampon, il sera simplement différent!

3°) Flammes air-propane et air-acétylène!

Le zinc est un peu plus sensible en flamme air-propane. Mais suivant le milieu analysé, il peut être avantageux de le doser en flamme air-acétylène dans laquelle il est moins perturbé (fig. 55)!

L'ensemble des résultats discutés dans les paragraphes 3.2 et 3.3 est consigné dans le tableau récapitulatif des interactions (tab. 6).

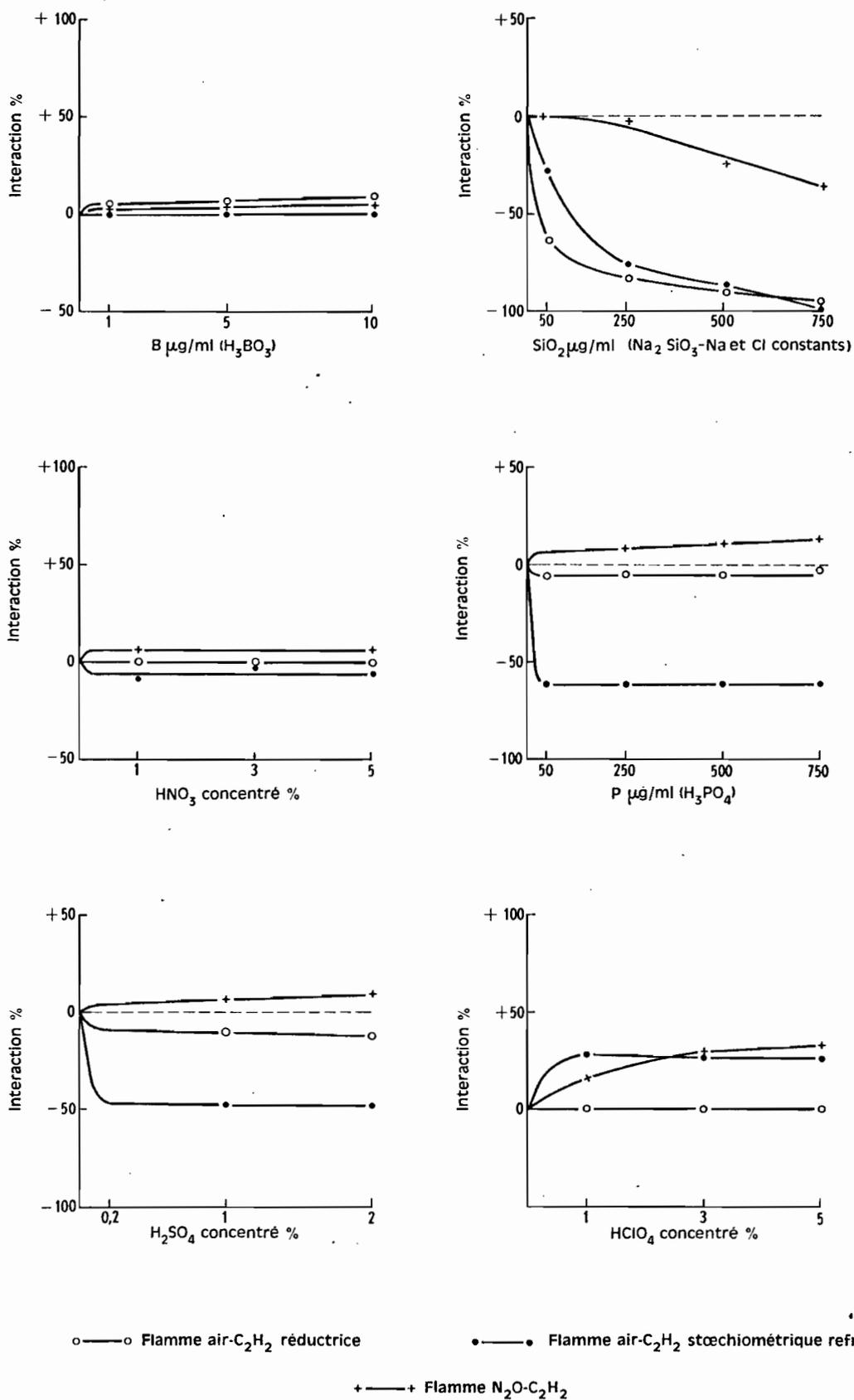


Fig. 54a - CALCIUM 4 µg/ml (CaCl₂ - 422,6 nm) Variation des interactions avec les conditions de flamme.

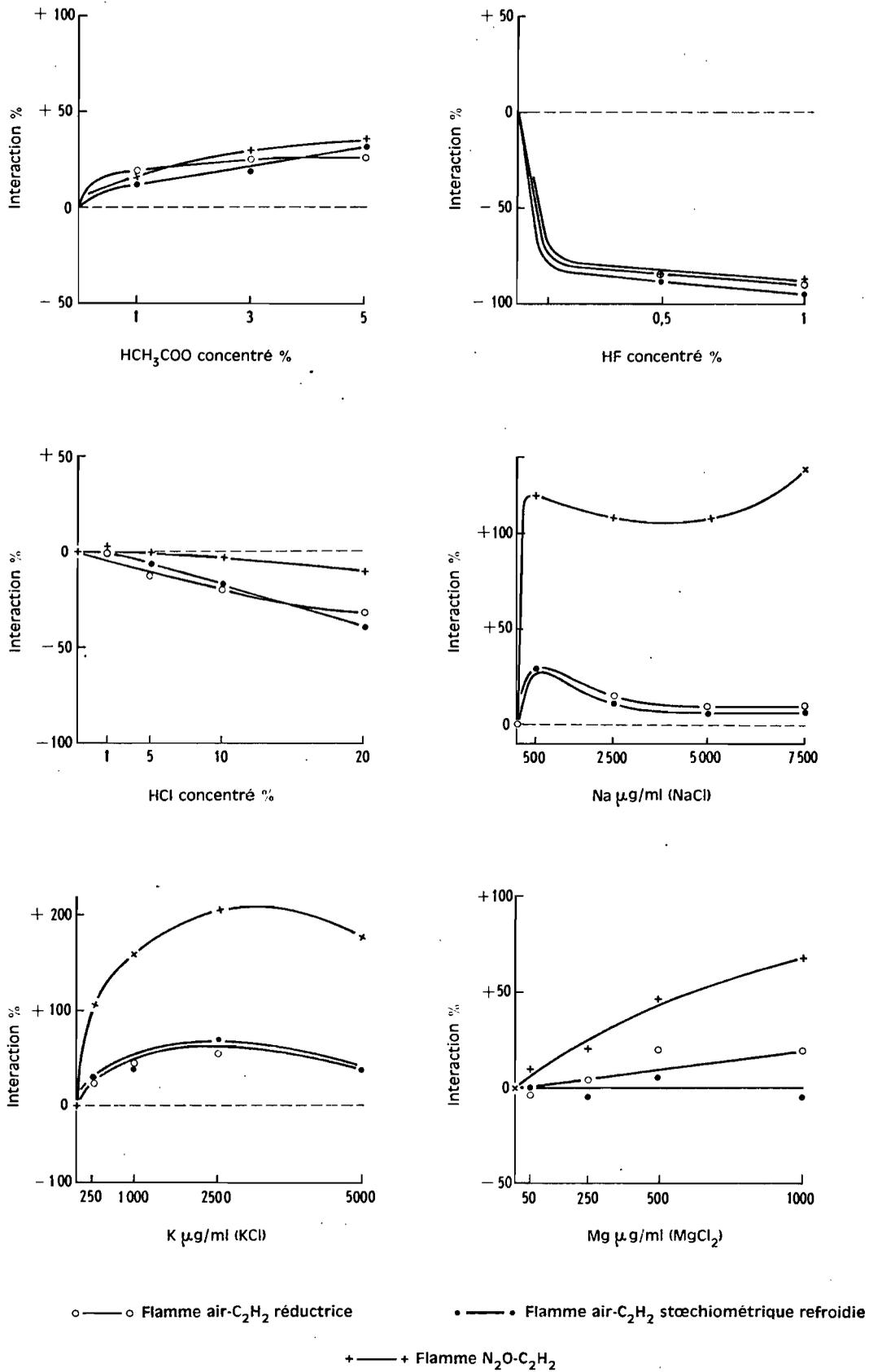


Fig. 54b — CALCIUM 4 $\mu\text{g/ml}$ (Ca Cl₂ - 422,6 nm) Variation des interactions avec les conditions de flamme.

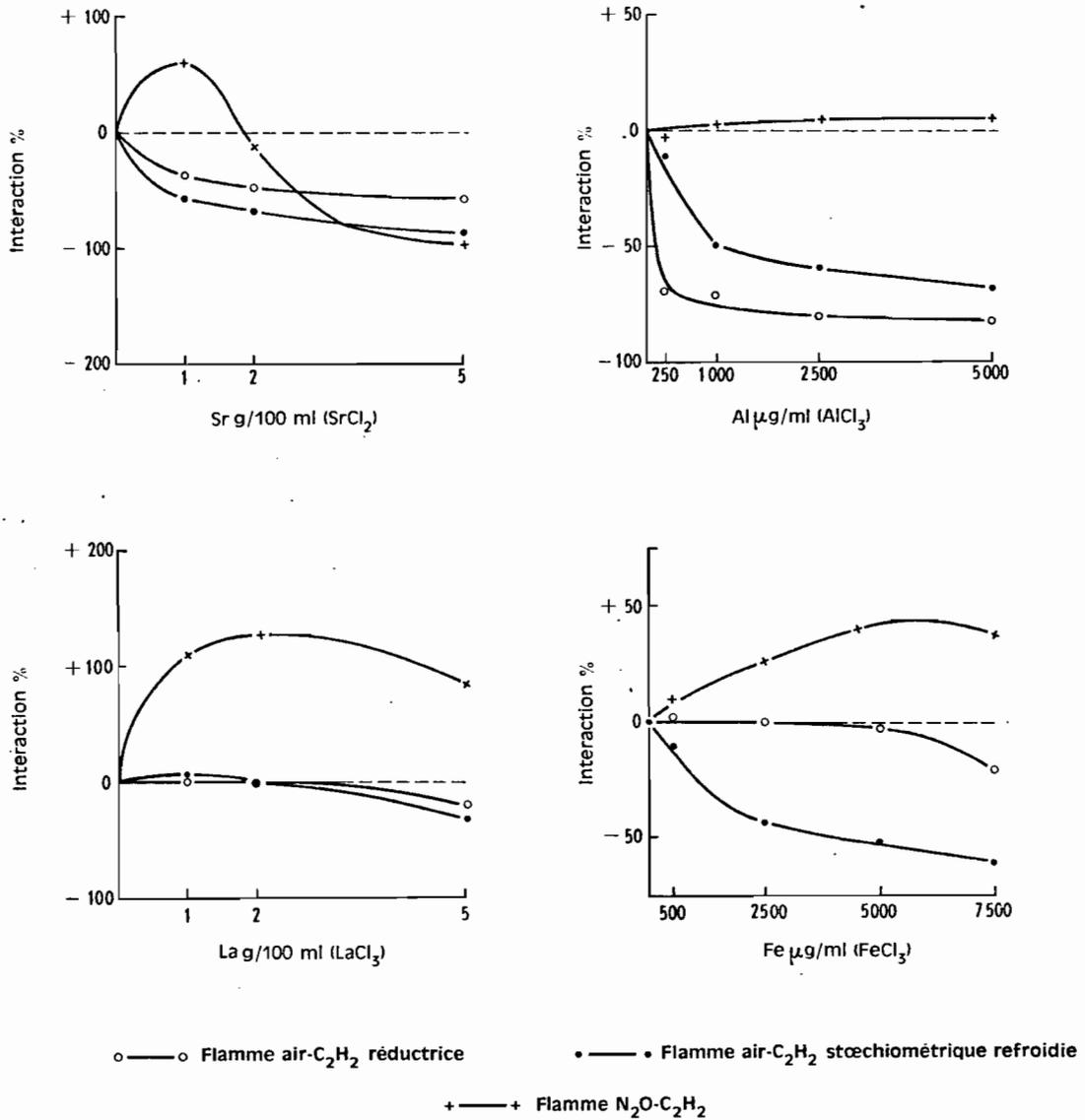
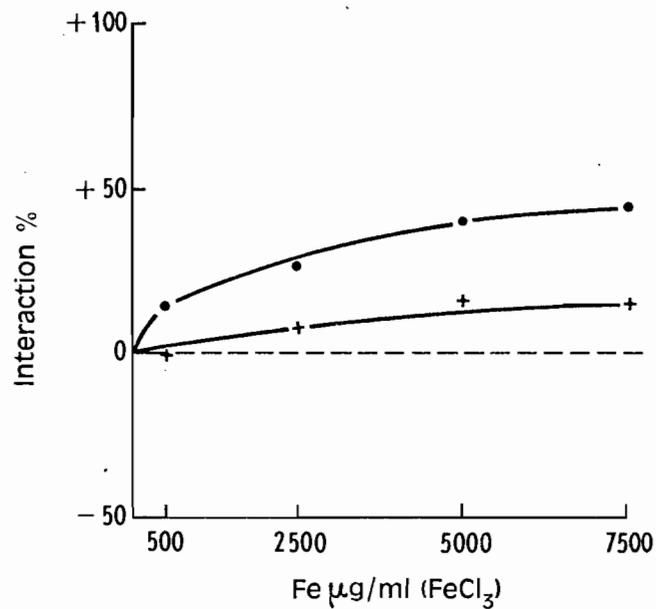
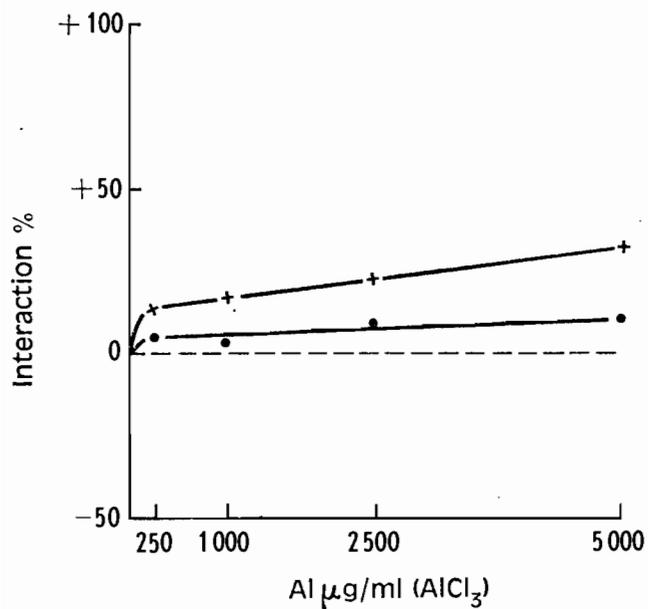
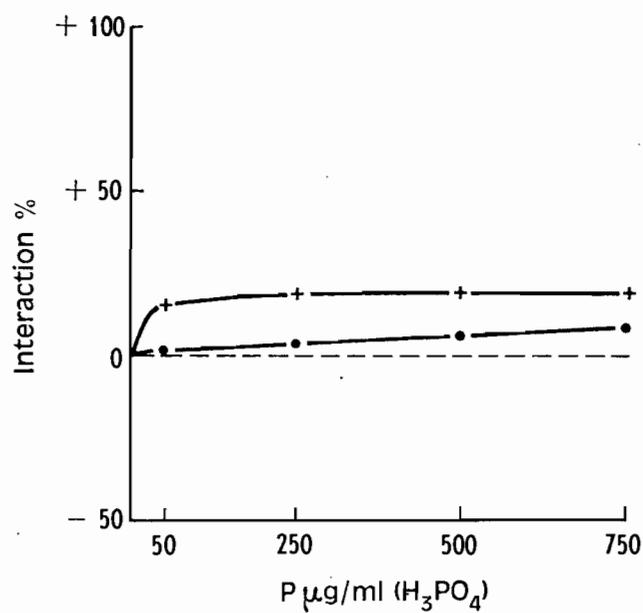
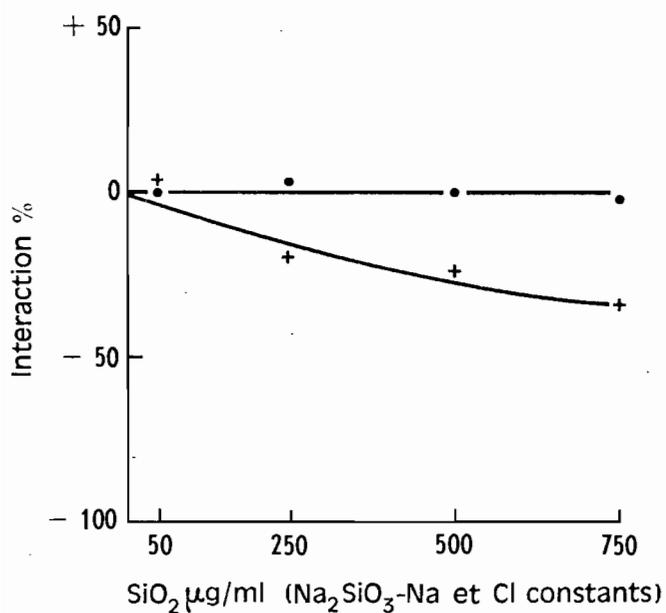


Fig. 54c — CALCIUM 4 μg/ml (Ca Cl₂ - 422,6 nm) Variation des interactions avec les conditions de flamme.



● — ● Flamme air-C₂H₂

+ — + Flamme air-propane

Fig. 55 — ZINC 1 µg/ml (ZnCl₂ - 213,8nm) Variation des interactions avec la nature de la flamme.

Conclusion : la flamme prémélangée au protoxyde d'azote, d'une part ne supprime pas tous les effets en phase condensée, et d'autre part, certains d'entre eux réapparaissent quand la concentration du corps gênant augmente. Néanmoins, sa tolérance est plus grande que celle de la flamme air-acétylène réductrice.

3.4. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES INTERACTIONS

L'examen de nos propres résultats (Tabl. 6) et de ceux publiés par divers auteurs (Tabl. 7) permet de faire les constatations suivantes :

- 1°) Certains éléments sont pratiquement exempts d'interaction (Co, Cu, Ni, Pb...).
- 2°) Le brûleur à prémélange minimise les interactions en phase condensée. Malheureusement, les auteurs donnent peu de précisions sur le système nébuliseur-brûleur employé. Mais en principe, dans le tableau 7, les brûleurs sont à injection directe seulement pour les flammes oxhydrique et oxyacétylénique. La flamme oxhydrique, malgré sa température, ne réduit pas les interactions. Nous attribuons son inefficacité surtout au fait que cette flamme nécessite un brûleur à injection directe. Avec ce type de brûleur, les conditions de nébulisation sont particulièrement défavorables (la solution est nébulisée directement dans la flamme). Un tel système ne facilite évidemment pas les processus de désolvatation et de vaporisation. Les avantages du brûleur à prémélange apparaissent d'une manière plus évidente encore quand on étudie l'effet de certains réactifs organiques. Mais la qualité de l'aérosol n'est pas le seul facteur important.
- 3°) Les conditions de flamme (nature, région, composition) doivent être choisies judicieusement puisqu'elles permettent de supprimer certaines perturbations.
- 4°) Pour comparer des résultats en matière d'interaction, il est indispensable de préciser les conditions d'obtention, tout au moins les paramètres essentiels :
 - nature de l'anion du sel de référence,
 - forme sous laquelle l'espèce chimique testée est introduite,
 - concentrations respectives des corps en présence et rapport des concentrations,
 - système nébuliseur-brûleur employé,
 - conditions de flamme, etc...sinon, on risque d'aboutir à des conclusions en apparence divergentes et même contradictoires.

Tableau 7

Etude bibliographique des interactions. (légende p.82)

| Elément | Flammes | Espèces chimiques testées | Action | Références |
|---------|------------------|---|------------------|---------------------------------|
| Al | $O_2-N_2-C_2H_2$ | Ca, Cu, Mg, Na, Pb, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Zn | 0 | AMOS, THOMAS, 1965. |
| | | Cl, Fe | - | |
| | $N_2O-C_2H_2$ | SiO_3^{2-} | - | PRICE, 1969. |
| | O_2-H_2 | PO_4^{3-} | - | YOFE et al, 1963. |
| Ba | $O_2-N_2-C_2H_2$ | PO_4^{3-} | 0 | FASSEL, BECKER, 1969. |
| | $N_2O-C_2H_2$ | PO_4^{3-} , K. | + | MANNING, CAPACHO-DELGADO, 1966. |
| | $N_2O-C_2H_2$ | K. | + | AMOS, WILLIS, 1966. |
| Cd | O_2-H_2 | $B_4O_7^{2-}$, SiO_3^{2-} | - | RAMAKRISHNA et al, 1967. |
| | Air- C_2H_2 | Al, NO_3^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} K, La, Li, Na, Mg, Sr. | - + 0 - | DICKSON, JOHNSON, 1966. |
| | O_2-H_2 | PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ClO_4^- | - + | GIBSON et al, 1963. |
| Ca | $O_2-N_2-C_2H_2$ | BO_3^{3-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} | 0 | FASSEL, BECKER, 1969. |
| | $N_2O-C_2H_2$ | PO_4^{3-} | + | AMOS, WILLIS, 1966. |
| | $N_2O-C_2H_2$ | K | + | AMOS, WILLIS, 1966. |
| | Air- C_2H_2 | Na, K, Rb | + | JANAUER et al, 1967. |

| Elément | Flammes | Espèces chimiques testées | Action | Références |
|---------|---|---|--------|---|
| Cr | Air-C ₂ H ₂ | Fe ⁺ | - | KINSON et al, 1963; BARNES, 1966! |
| Co | Air-C ₂ H ₂ | Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, PO ₄ ³⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , Ti, W, V. | 0 | Mc PHERSON, 1965! |
| Cu | Air-C ₂ H ₂ | NO ₃ ⁻ , Ca, Cl ⁻ , Mg, PO ₄ ³⁻ , K, Na. | 0 | Du PREEZ, 1966! |
| | | SO ₄ ²⁻ | - | |
| | O ₂ -H ₂ | NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ | - | RAMAKRISHNA et al, 1967. |
| Fe | Air-C ₂ H ₂ | SiO ₃ ²⁻ | - | PRICE, 1969 ; PLATTE et MARCY, 1965! |
| Li | Air-C ₂ H ₂ | NO ₃ ⁻ , Ca, Cl ⁻ , Mg, Na, K, SO ₄ ²⁻ | 0 | FISHMAN, DOWNS, 1966. |
| | | Sr ⁺ | - | |
| | Air-gaz de houille | F ⁻ | - | BOND, O'DONNELL 1968. |
| Mg | Air-C ₂ H ₂ | Al ⁺ | 0 | HARRISON, WADLIN, 1969. |
| | N ₂ O-C ₂ H ₂ | Al, Ti. | + | |
| | | | 0 | |
| | O ₂ -N ₂ -C ₂ H ₂ | PO ₄ ³⁻ | 0 | FASSEL, BECKER 1969. |
| | N ₂ O-C ₂ H ₂ | Al ⁺ | + | AMOS, WILLIS, 1966. |
| Mn | Air-C ₂ H ₂ | SiO ₃ ²⁻ | - | PRICE, 1969. |
| | Air-C ₂ H ₂ | Mo, SiO ₃ ²⁻ , W. | - | SPRAGUE, SLAVIN, 1964, 1965! |
| Mo | Air-C ₂ H ₂ | Ba, Ca, Fe, Mn, Sr. | - | DAVID, 1961! |
| Ni | Air-C ₂ H ₂ | Al, NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Cr, Co, Cu, Mo, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , W, V. | 0 | KINSON, BELCHER, 1964! |

| Elément | Flammes | Espèces chimiques testées | Action | Références |
|---------|---|---|--------|---|
| Pb | Air-propane | Al, Be, Th, Zr. | - | DAGNALL, WEST, 1964. |
| | Air-C ₂ H ₂ | Cr, Mn, Mo, Ni, SiO ₃ ²⁻ . | 0 | Mc PHERSON, 1965. |
| | - | Al, NO ₃ ⁻ , Ca, Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻ , Cu, Sn, Fe, Mg, Ni, SiO ₃ ²⁻ , Na, Zn. | 0 | ELWELL, GIDLEY, 1961. |
| K | Flammes "froides" | Cs, Rb. | + | MANNING et al, 1965. |
| | Air-C ₂ H ₂ | Cs, Rb, Na. | + | BAKER, GARTON, 1961. |
| Rb | Air-gaz de pétrole | Na. | 0 | SLAVIN et al, 1965, JANAUER et al, 1967. |
| | Air-C ₂ H ₂ | Na, K. | + | |
| Si | N ₂ O-C ₂ H ₂ | Al, Ca, Fe. | + | PRICE, 1969. |
| Na | Flammes "froides" | Cs, Rb. | + | MANNING et al, 1965. |
| Sr | Air-C ₂ H ₂ | Al, PO ₄ ³⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ . | - | DAVID, 1962 b. |
| | O ₂ -H ₂ | PO ₄ ³⁻ . | - | YOFÉ et al, 1963. |
| | O ₂ -N ₂ -C ₂ H ₂ | PO ₄ ³⁻ . | 0 | FASSEL, BECKER, 1969. |
| | N ₂ O-C ₂ H ₂ | K. | + | AMOS, WILLIS, 1966. |
| Ti | O ₂ -N ₂ -C ₂ H ₂ N ₂ O-C ₂ H ₂ | Fe, F ⁻ . | + | AMOS, WILLIS, 1966. |
| | N ₂ O-C ₂ H ₂ | Al. | + | BOWMANN, WILLIS, 1967. |
| | | Fe. | - | |
| | N ₂ O-C ₂ H ₂ | Cl ⁻ . | - | VAN LOON, PARISSIS, 1968. |
| | | Al, Ca, Fe, Mg, Na. | + | |

| Elément | Flammes | Espèces chimiques testées | Action | Références |
|---------|-----------------------------------|---|--------|--------------------------|
| V | $N_2O-C_2H_2$ | Al, Bi, Cr, Cs, Fe, K, Li, Na, PO_4^{3-} , Ti | + | ROBINSON et al, 1967. |
| | Air- C_2H_2 | NO_3^- , Ca, Cl, Mg, PO_4^{3-} , K, Na | 0 | Du PREEZ, 1966. |
| | | SO_4^{2-} | - | |
| Zn | Air- C_2H_2 | NO_3^- , NO_2^- , BC_3^{3-} , Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, PO_4^{3-} , Pb, Sig Na, SO_4^{2-} | 0 | PLATTE, MARCY, 1965. |
| | O_2-H_2 | $B_4O_7^{2-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} | - | RAMAKRISHNA et al, 1967. |
| | $O_2-N_2-C_2H_2$ $N_2O-C_2H_2$ | Fe, F^- | + | AMOS, WILLIS, 1966. |
| Zr | $N_2O-C_2H_2$ | F^- | + | BOND, O'DONNELL, 1968. |
| | $N_2O-C_2H_2$ | K | + | SLAVIN et al, 1966. |

(+) = Interaction par excès. (0) = Interaction nulle ou négligeable.
 (-) = Interaction par défaut.

3.5. EFFET DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Les corps organiques sont également capables d'exalter ou d'inhiber l'émission ou l'absorption atomique des éléments. La littérature propose un certain nombre d'explications pour ces phénomènes :

- action sur la nébulisation ou effet physique. (tension superficielle de la solution, viscosité..., SMIT et al, 1951 ; GIRAUD, 1967 ; WANNINEN et LINDHOLM, 1967).
- action sur la température de la flamme ou effet thermique. Il y a accroissement de l'énergie thermique disponible dans la flamme.

- Influence réductrice des composés organiques sur la formation des oxydes, ou effet réducteur (FASSEL et al, 1962).

Mais, il existe un autre processus très important : l'effet chimique proprement dit!

Plusieurs effets peuvent se faire sentir, mais comme pour les substances inorganiques, à des degrés divers. Afin de mettre en évidence l'influence dominante, il convient de distinguer les substances organiques qui forment avec l'élément à doser des complexes, chélatés, ou autres composés plus ou moins bien définis, et celles qui sont plus inertes chimiquement, comme les solvants. Pour les premières, l'effet chimique est prépondérant tandis que pour les secondes, ce sont les effets physique et thermique, ce dernier étant lié aux chaleurs de combustion des molécules. Dans les deux cas, l'effet réducteur est faible!

Le propanol, à raison de 50 %, exalte l'absorption atomique de certains éléments (LOCKYER et al, 1961). Mais, si on introduit dans la flamme des volumes égaux d'une solution aqueuse d'un élément et de propanol, par deux nébuliseurs différents, l'exaltation attendue ne se produit plus. L'interaction des substances organiques se produit donc en phase condensée. Cette constatation est capitale!

En effet, nos recherches sur les perturbations en phase condensée nous permettent d'affirmer que les complexes se forment dans la flamme pendant la dessiccation et la cristallisation. Nous conservons la dénomination de complexe, mais il s'agit de simples composés organiques, sans propriétés particulières (décomposables à basse température). A la limite, il y a occlusion dans les micro-cristaux, des molécules de l'élément dosé au sein de molécules organiques. Ces "structures" sont de nature à remettre en cause une fois de plus, la définition de la combinaison chimique. Les solvants organiques sont donc à classer à part : ils agissent surtout avant la cristallisation!

Effet des solvants organiques (miscibles à l'eau ou non).

ROBINSON, 1960, rapporte que l'absorption atomique du nickel à 341,4 nm, peut être augmentée plus de trente fois par l'acétone.

L'hexone (méthylisobutylcétone) augmente environ trois fois l'absorption des éléments suivants : Ag, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Pd. (TAKEUCHI et al, 1966).

Dans les flammes chaudes (protoxyde d'azote-acétylène) l'exaltation est due principalement à l'amélioration du rendement de la nébulisation. Avec la méthylisobutylcétone, ce rendement peut facilement être de 80 % contre 10 % environ pour la solution aqueuse. En diluant le fuel avec du toluène, on peut multiplier par 50 la sensibilité du vanadium, par rapport à la phase aqueuse, dans la flamme au protoxyde d'azote.

Les solvants non miscibles permettent d'extraire l'élément à doser en le séparant de la matrice et en le concentrant. Cependant, il est souvent nécessaire de former un complexe avant l'extraction, ce qui ramène au cas des réactifs organiques.

Effet des acides organiques.

L'acide acétique par exemple, augmente l'absorption d'un grand nombre d'éléments, si le sel de référence est le chlorure (voir fig. 54 b). Le sel d'origine est converti en acétate au moment de l'évaporation. On sait que les acétates sont facilement dissociés dans la flamme (destruction de l'anion par combustion). Signalons aussi l'effet exaltateur des acides citrique et tartrique.

Effet des constituants organiques des milieux biologiques.

Les protéines diminuent l'absorption atomique de certains éléments, soit par interaction chimique (combinaison métal-protéine non dissociée dans la flamme), soit par perturbation physique (augmentation de la viscosité).

Effet des réactifs organiques.

Précisons tout de suite que ces chélateurs n'ont pratiquement d'effet chimique que lorsqu'un brûleur à injection directe est employé. Avec les systèmes à prémélange, on observe encore une certaine exaltation lorsque les conditions de nébulisation sont défavorables, mais si la flamme est chaude et réductrice, il n'y a plus d'effet chimique. L'effet des réactifs organiques est relié de façon inverse à la qualité de l'aérosol qui doit être constitué uniquement de fines gouttelettes. Pour un même système nébuliseur-brûleur il est également inversement relié à la température de la flamme. En flamme protoxyde d'azote-acétylène, l'oxine chlorhydrique a encore une

légère action sur l'aluminium; mais l'oxine acétique n'en a plus. Cette dernière constatation a également été faite par VARLOT, 1970 et URBAIN et VARLOT, 1970. En milieu acétique, l'absorption est plus grande qu'en milieu chlorhydrique. Cette différence est attribuable à l'effet exaltateur de l'acide acétique.

VOINOVITCH et al, 1966, ont étudié l'effet, sur l'émission de l'aluminium, de molécules organiques linéaires ou cycliques. Selon ces auteurs, il existe une relation entre la structure moléculaire et la sensibilité. Les molécules cycliques confèrent une plus grande sensibilité que les molécules linéaires. Si on relie les sensibilités obtenues aux chaleurs de combustion de ces molécules, on constate qu'il est difficile d'imputer à ce seul facteur les améliorations obtenues. De toute façon, la chaleur de combustion d'une molécule est liée à sa structure. Le mécanisme d'action des molécules organiques sur l'exaltation de la sensibilité est aujourd'hui en partie élucidé : les sensibilités anormalement élevées sont dues au fait que les molécules correspondantes forment des complexes avec l'aluminium. A l'effet thermique s'ajoute alors un effet chimique important. DEBRAS-GUEDON, 1968, démontre que l'aluminium forme un complexe identifiable avec l'oxine (hydroxy-8-quinoléine). L'augmentation de l'émission de l'aluminium par l'oxine est due essentiellement à un effet chimique, l'effet thermique est comparable à celui d'autres molécules chimiquement inertes, l'effet réducteur étant négligeable par rapport aux deux premiers.

HARTLAGE, 1967, indique que les amines provoquent une interaction sur les métaux; notamment le cobalt. Il explique la diminution de l'absorption atomique par la formation de complexes métal-amine, non dissociés dans la flamme air-acétylène.

Quand le complexe organique d'un élément est extrait par un solvant convenable, à l'effet chimique peut se superposer un effet thermique plus important, ce dernier se trouvant renforcé par le solvant.

3.6. AUTRES MILIEUX

Certains éléments à l'état de traces, dans les milieux naturels par exemple, peuvent être des constituants majeurs dans d'autres milieux et vice-versa. Quand la concentration de l'élément perturbateur augmente et devient au moins égale à celle de l'élément à doser, une interaction apparaît. Par conséquent, dans les autres milieux on peut rencontrer de nouveaux exemples d'interactions. Quant à leur nature, ces effets

peuvent toujours être rattachés à l'un des types d'interactions étudiés précédemment.

Le molybdène qui se trouve à de très faibles concentrations dans les roches et les sols ne peut pas gêner. Mais il perturbe le dosage du nickel (TAKEUCHI et al, 1963,) et du manganèse (SPRAGUE et SLAVIN, 1964) dans le fer et les aciers.

Pour le métallurgiste il s'agit de doser les impuretés ou les éléments alliés, en présence d'un très grand excès du constituant majeur. La méthode d'absorption classique n'est pas toujours suffisamment sensible, d'où nécessité de solubiliser des quantités importantes d'échantillon. Dans ces conditions, il est bien rare de ne pas observer, au moins, des perturbations physiques (dues à la forte concentration en acide et en constituant majeur).

Dans des milieux très particuliers, comme ceux des semi-conducteurs, le silicium et le germanium perturbent pratiquement tous les éléments. S'il est impossible de les volatiliser complètement, on s'efforce du moins de les éliminer partiellement.

4 - CORRECTION DES INTERACTIONS

=====

Lorsque plusieurs éléments perturbateurs sont présents simultanément, l'effet global n'est pas égal à la somme, même algébrique, des interactions particulières. Généralement l'élément le plus gênant impose son effet s'il est à une concentration suffisante. Heureusement, souvent aussi, en milieu complexe les interactions sont minimisées en raison de la présence d'espèces antagonistes. Par exemple, la dépression produite par $Al_2(SO_4)_3$ sur le calcium est environ 10 à 15 % inférieure à la somme des dépressions de $Al + SO_4$ seuls. Deux tiers éléments, inactifs séparément, peuvent avoir une influence liée à leur présence simultanée. Il est intéressant, alors, de faire appel à l'analyse factorielle pour étudier de tels problèmes (LEVERT, 1968). Cependant, malgré leur complexité, il est parfaitement possible de tenir compte de tous ces effets, souvent même d'une façon très simple.

4.1. MOYENS DE CORRECTION DES INTERACTIONS

4.1.1. Interaction des acides.

Les acides sont introduits généralement dans le milieu lors de la solubilisation ou de tout autre traitement de l'échantillon. Pour neutraliser leurs actions

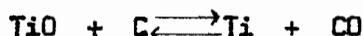
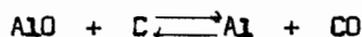
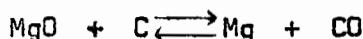
il suffit donc de tamponner les solutions d'étalonnage et d'analyse, avec les mêmes acides aux mêmes concentrations. D'une façon générale il y a intérêt à travailler en milieu chlorhydrique ou nitrique.

4.1.2. Interactions chimiques en phase condensée (anioniques ou cationiques).

Pour libérer l'atome M, il existe cinq possibilités :

1°) Augmenter la température : la décomposition croît exponentiellement avec la température.

2°) Employer une flamme réductrice, permettant de réduire les oxydes simples ou complexes formés, ou d'empêcher leur formation. L'augmentation de la population d'atomes libres dans les flammes riches en combustible, a été attribuée aux propriétés réductrices du carbone atomique; exemples :



Dans la flamme protoxyde d'azote-acétylène, la dissociation des oxydes réfractaires est possible grâce à l'action de radicaux tels que CN et NH (CN surtout est présent dans la région du cône rose) qui diminuent la pression partielle de l'oxygène atomique (KIRKBRIGHT et al., 1967 et 1968).

L'influence des conditions de flamme sur les interactions de Al, Ti et Zr sur Mg ont été examinées par HARRISON et WADLIN, 1969.

3°) Combinaison l'élément perturbateur avec un correcteur (C) formant un composé plus stable.



M = élément dosé ; A = anion formant un composé normalement dissociable ;

B = anion perturbateur (F^- , PO_4^{3-} , AlO_2^- etc...).

La réaction (4) du paragraphe 2.2.2. évoluait dans le sens 1. Si on ajoute un excès de correcteur (par exemple 1g de méthane ou de strontium pour 100 ml) en vertu de la loi d'action de masse, l'équilibre (5) est déplacé dans le sens 2. L'élément

à doser se trouve alors engagé dans une combinaison facile à dissocier ; il est en quelques sorte libéré.

a) Correction par le lanthane. C'est le correcteur (releasé pour les anglo-américains) le plus employé.

Magnésium. Le lanthane corrige bien l'interaction de faibles concentrations de silicium. Pour de fortes doses d'aluminium, une concentration en lanthane de 0,1 g/100 ml est insuffisante. Quand le silicium et l'aluminium sont présents simultanément, la correction est satisfaisante à partir de 0,5 g de lanthane pour 100 ml de solution nébulisée. (Fig. 56, 57 et 58).

Calcium. La détermination de la dose de lanthane nécessaire et suffisante pour corriger les interactions du silicium, du phosphore, de l'aluminium et du fer sur le calcium est étudiée sur les figures 59, 60, 61, 62 et 63. L'action du phosphore est facilement neutralisée. Le lanthane déplace les éléments alcalino-terreux de leurs phosphates. La présence concomitante des quatre éléments nécessite une concentration minimale de 1 g de lanthane pour 100 ml de solution. Mais il faut attirer l'attention sur le fait qu'un milieu plus complexe encore, ou plus concentré, exige une dilution simultanée de la solution d'attaque. Si on néglige cette précaution, la correction risque de n'être que partielle.

En ce qui concerne les éléments alcalino-terreux, consulter YOFÉ et al, 1963 ; ADAMS et PASSMORE, 1966.

Chrome. Son absorption atomique en présence de fer, même à forte dose, est très bien restaurée par le lanthane, à raison de 1 g/100 ml (fig. 64).

Vanadium. La correction par le lanthane de la perturbation de l'aluminium n'est pas suffisamment indépendante de la concentration en aluminium pour être satisfaisante (fig. 65). Dans ce cas, il est préférable d'ajouter l'élément gênant, puisqu'il augmente l'absorbance, plutôt que le correcteur. A partir d'une concentration en aluminium de 300 µg/ml, l'absorption atomique du vanadium ne varie plus (palier). On établit une gamme d'étalonnage en conséquence. Ainsi dans certains cas une espèce perturbatrice peut être ajoutée volontairement (exemple aussi du fluor pour doser le titane). Mais, toujours en flamme protoxyde d'azote-acétylène, on fait réapparaître l'absorption de l'aluminium supprimée par le silicium, en ajoutant du lanthane (PRICE, 1969).

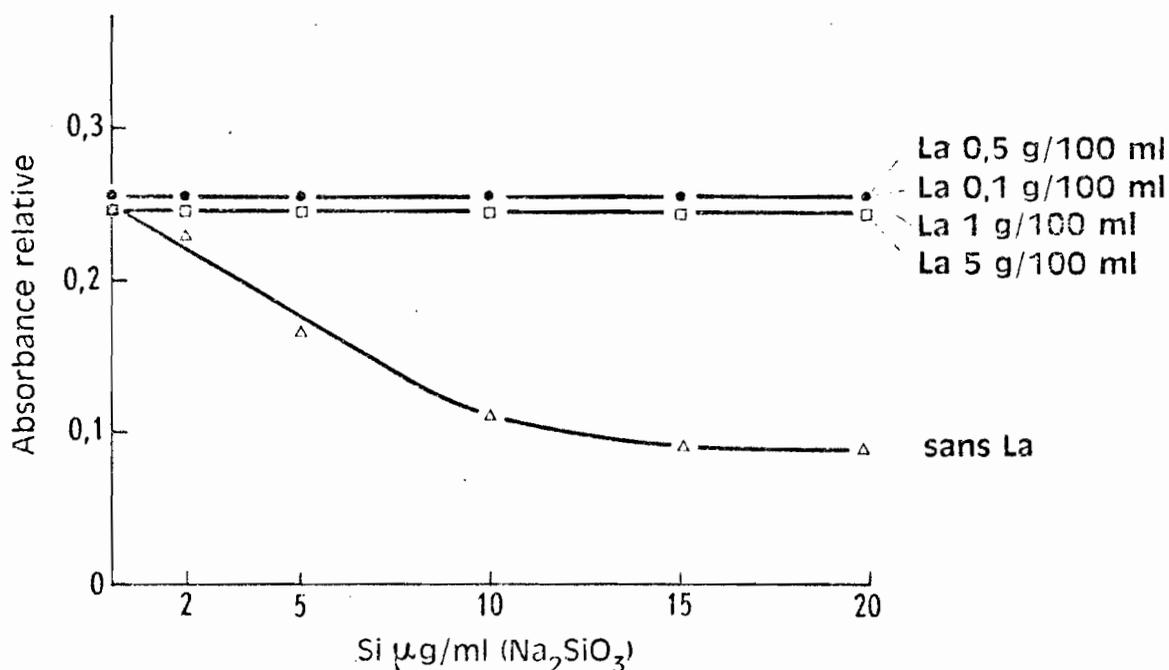


Fig.56 Correction de l'interaction du silicium sur le magnésium 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm) par des concentrations croissantes de lanthane (LaCl₃).

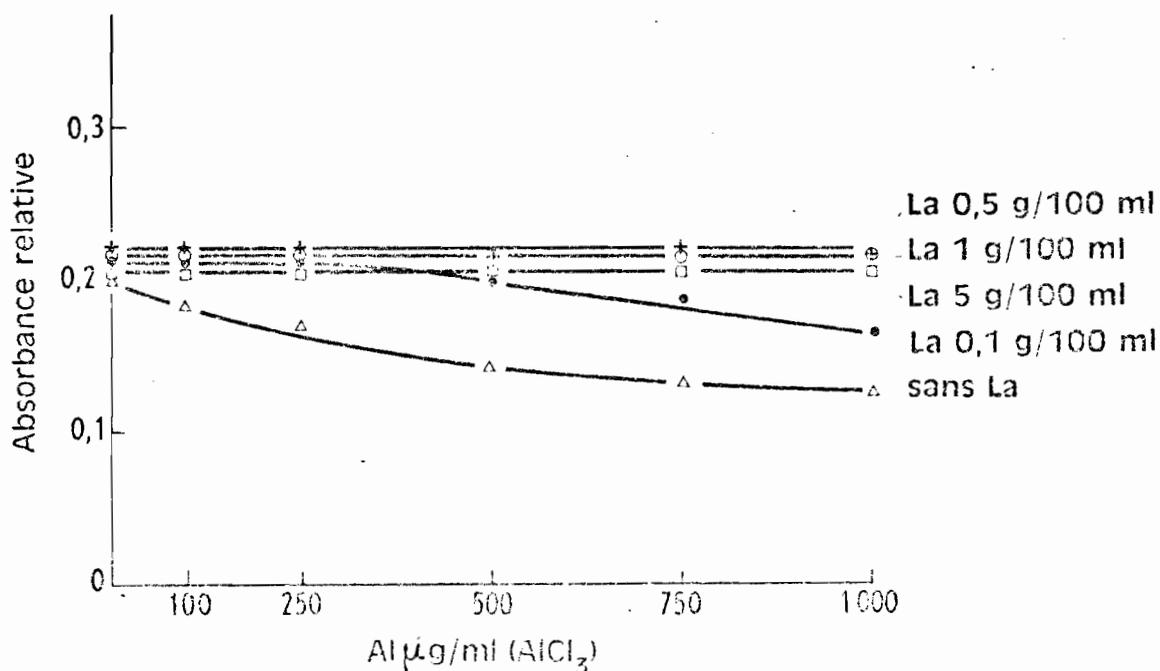


Fig.57 Correction de l'interaction de l'aluminium sur le magnésium 0,5 µg/ml (MgCl₂-285,2 nm) par des concentrations croissantes de lanthane (LaCl₃).

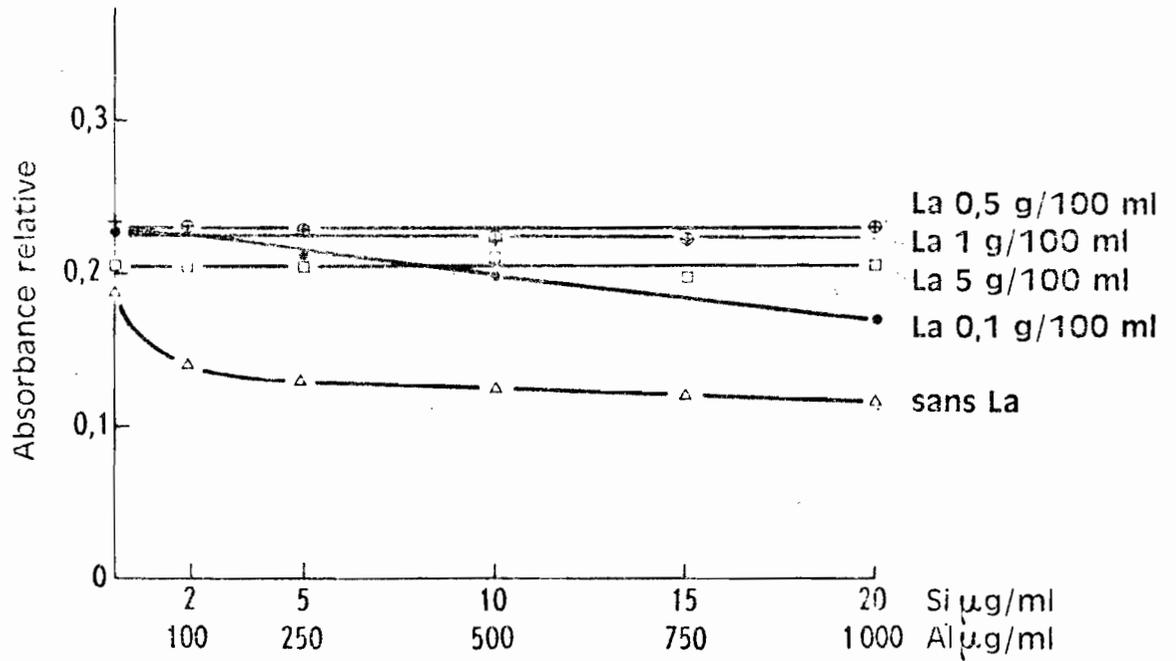


Fig. 58 Correction simultanée des interactions du silicium (Na_2SiO_3) et de l'aluminium (AlCl_3) sur le magnésium (MgCl_2 -285,2 nm) par des concentrations croissantes de lanthane (LaCl_3).

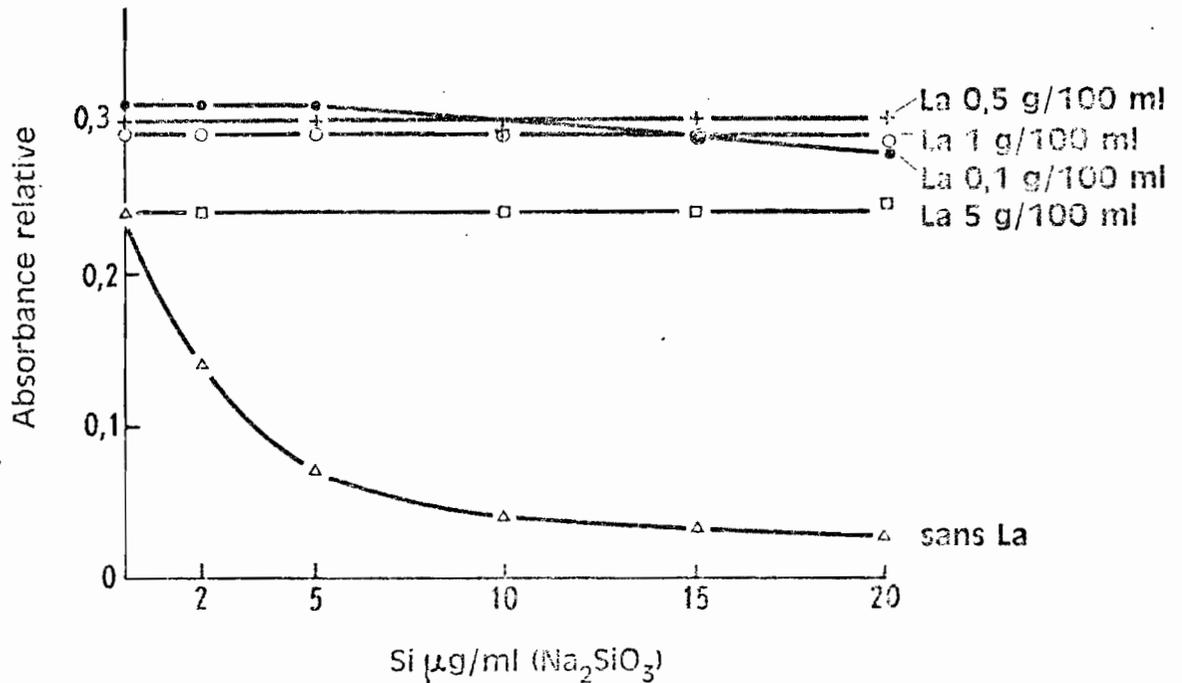


Fig. 59 Correction de l'interaction du silicium sur le calcium 5 $\mu\text{g/ml}$ (CaCl_2 -422,6 nm) par des concentrations croissantes de lanthane (LaCl_3).

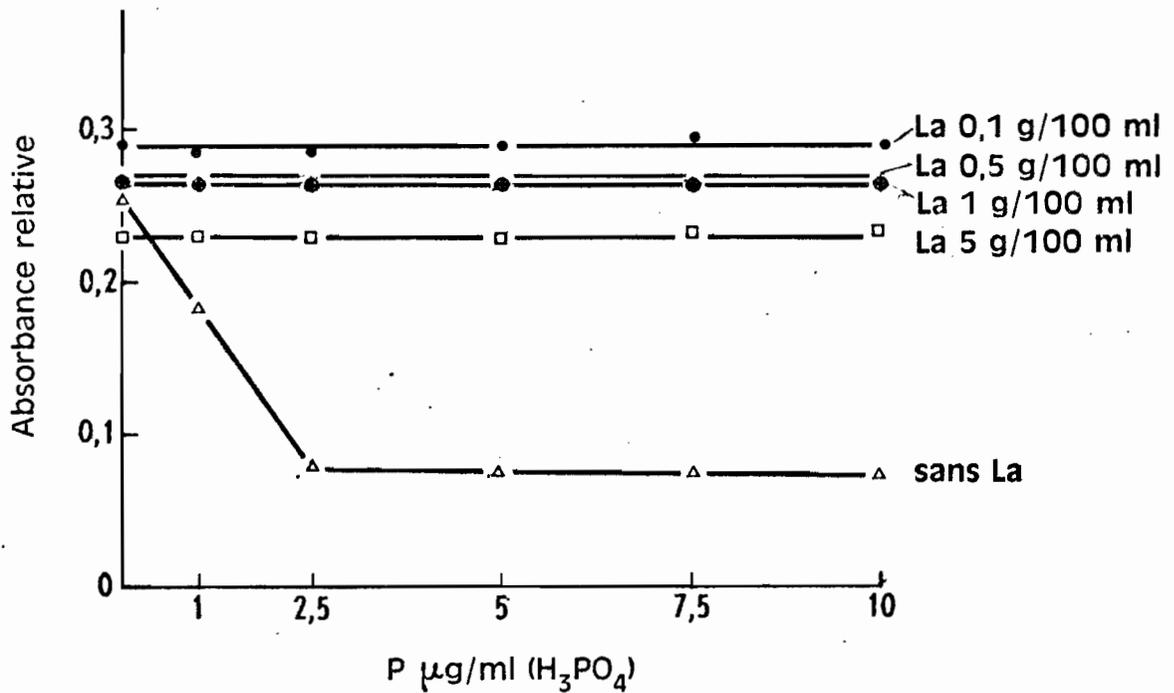


Fig.60 Correction de l'interaction du phosphore sur le calcium $5 \mu\text{g/ml}$ (CaCl_2 -422,6 nm) par des concentrations croissantes de lanthane (LaCl_3).

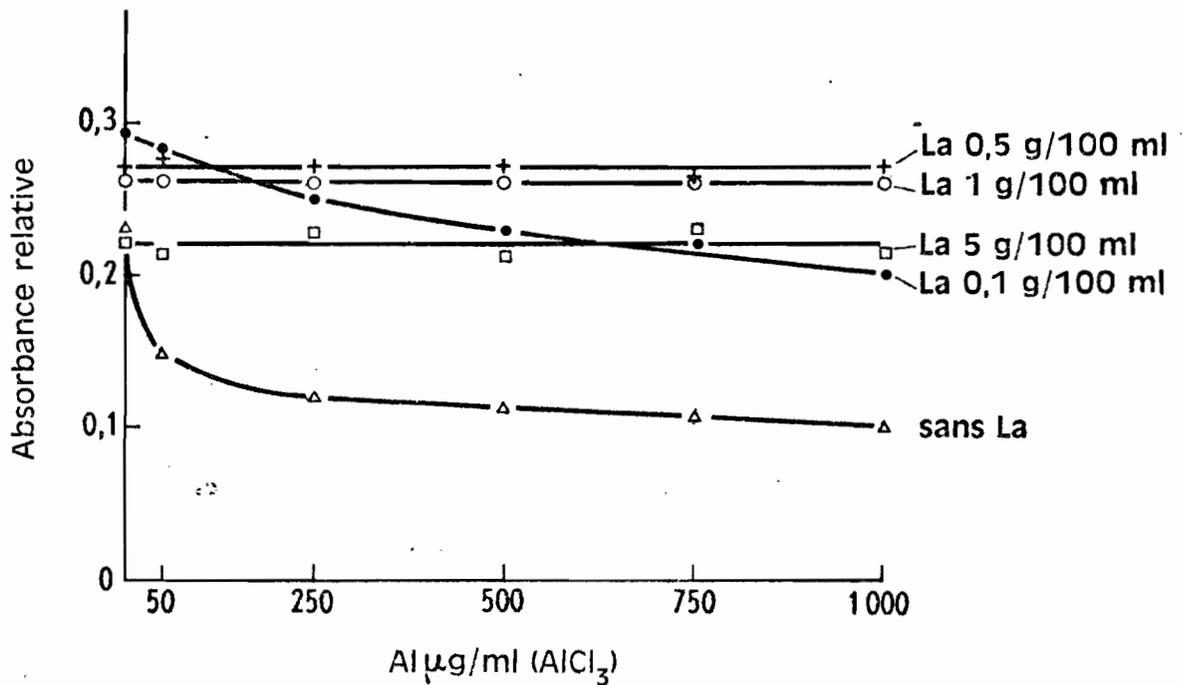


Fig.61 Correction de l'interaction de l'aluminium sur le calcium $5 \mu\text{g/ml}$ (CaCl_2 -422,6 nm) par des concentrations croissantes de lanthane (LaCl_3).

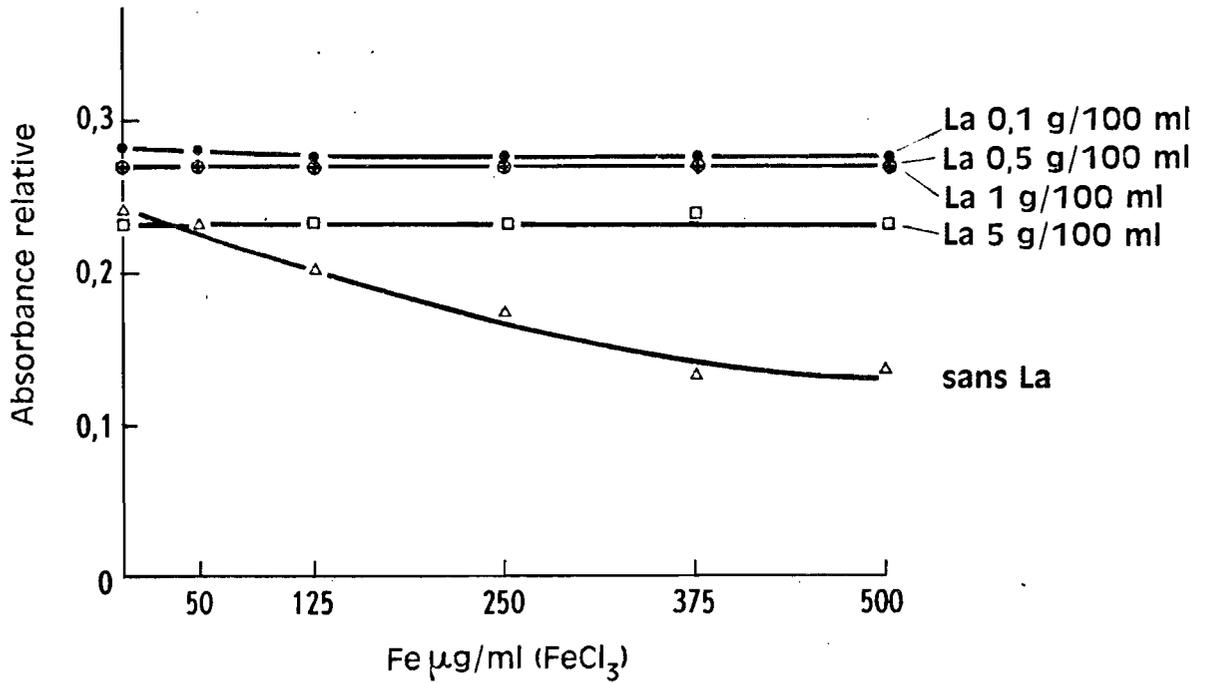


Fig.62 Correction de l'interaction du fer sur le calcium 5 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm) par des concentrations croissantes de lanthane (LaCl₃).

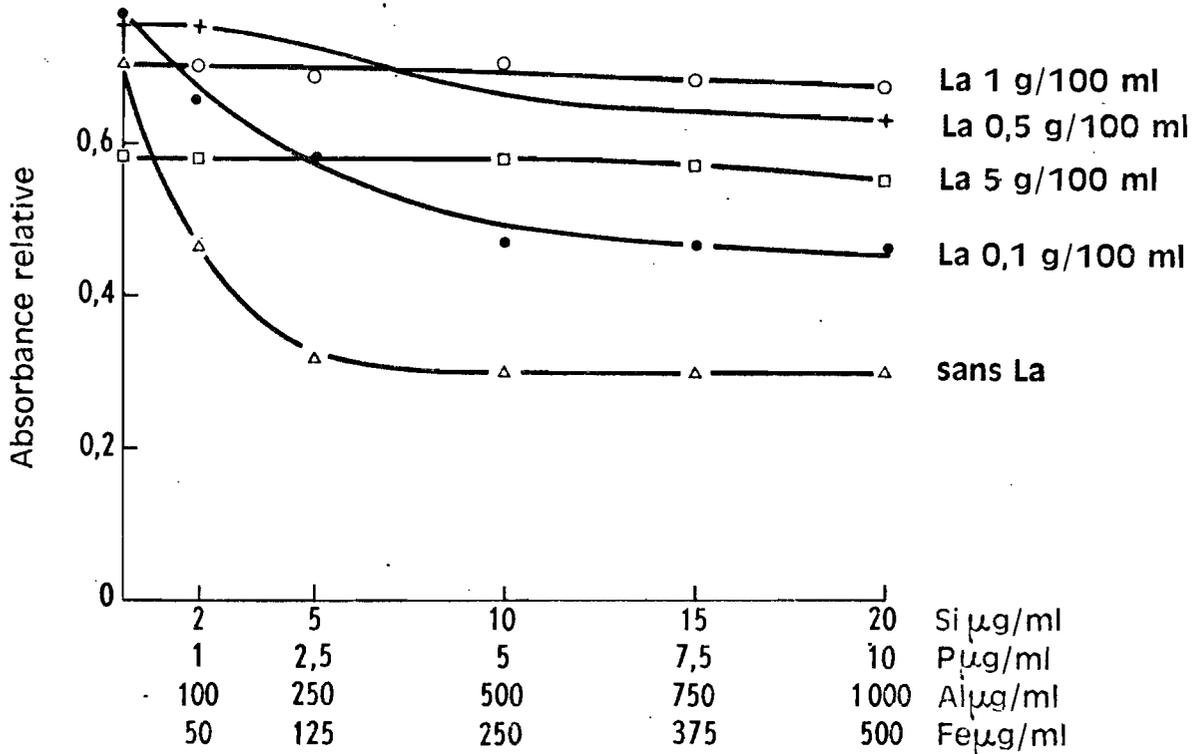


Fig.63 Correction simultanée des interactions du silicium (Na₂SiO₃) du phosphore (H₃PO₄), de l'aluminium (AlCl₃) et du fer (FeCl₃) sur le calcium 15 µg/ml (CaCl₂-422,6 nm) par des concentrations croissantes de lanthane (LaCl₃).

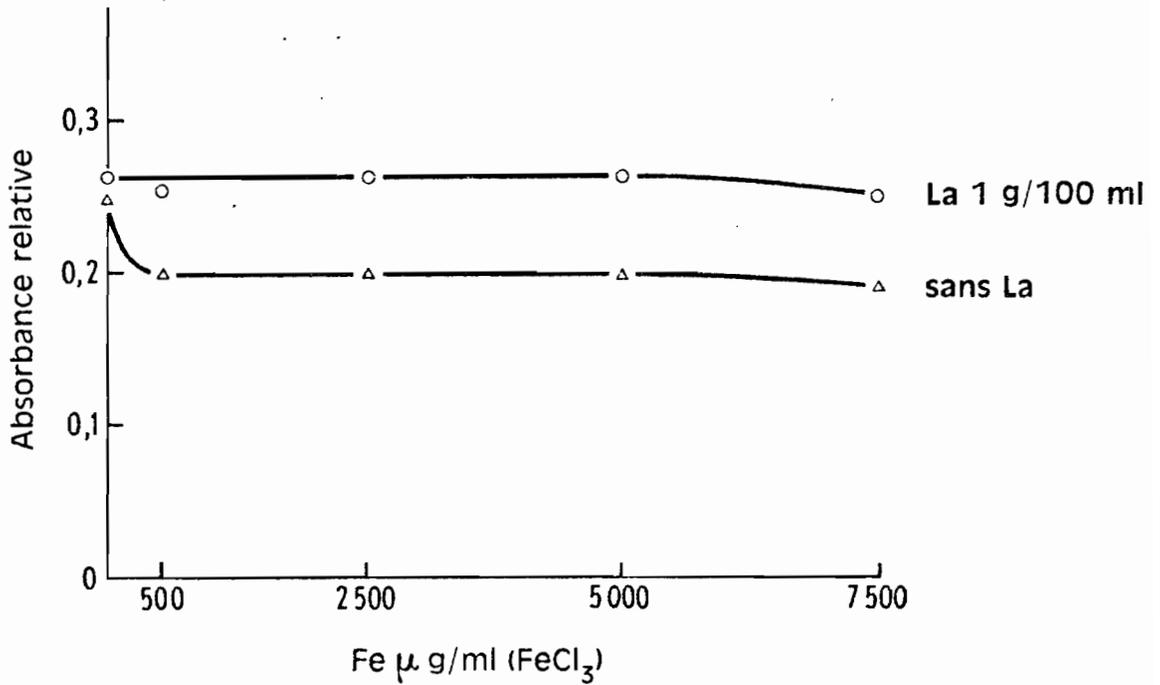


Fig.64 Correction de l'interaction du fer sur le chrome 16 µg/ml (K₂Cr₂O₇-357,9 nm) par le lanthane (LaCl₃).

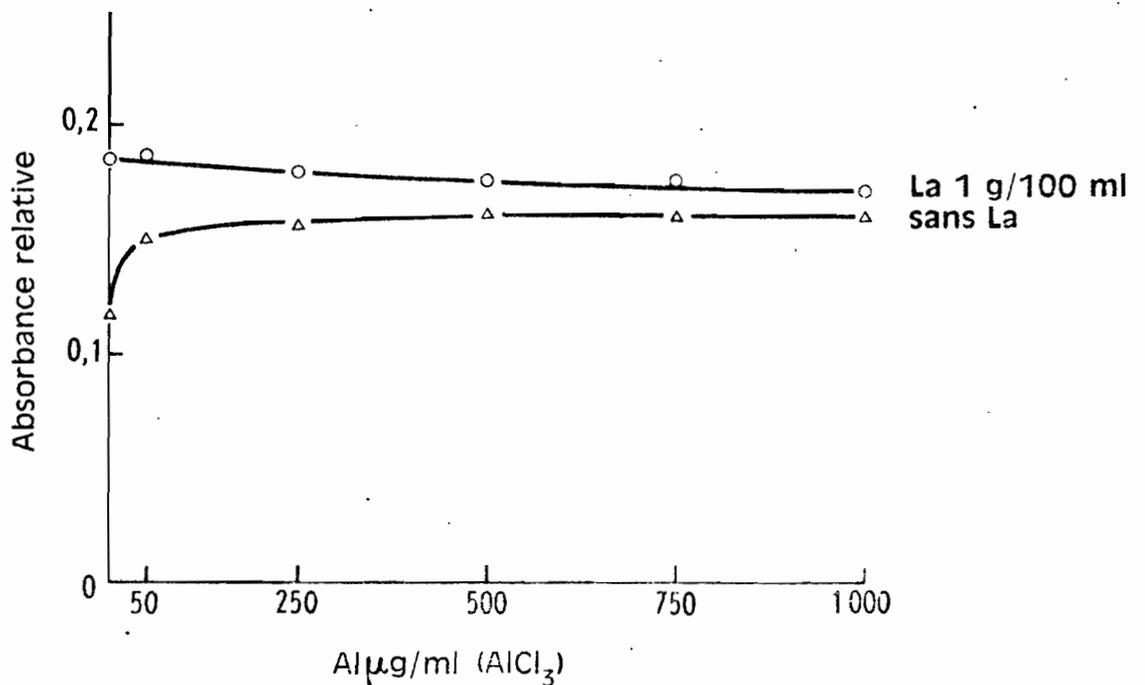


Fig.65 Correction de l'interaction de l'aluminium sur le vanadium 60 µg/ml (NH₄VO₃-318,4 nm) par le lanthane (LaCl₃) en flamme N₂O-C₂H₂.

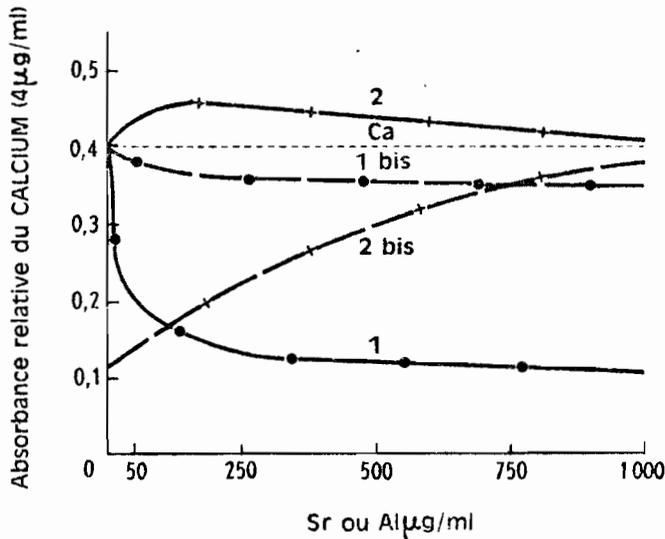
b) Correction par le strontium. Réciprocité des effets
élément perturbé - élément gênant - correcteur ?

Système Ca - Al - Sr : sur la figure 66, on constate que les interactions de l'aluminium sur le calcium et le strontium en flamme air-acétylène, sont corrigées respectivement par le strontium et le calcium. Ainsi l'élément perturbé peut servir de correcteur. Vis-à-vis de l'aluminium, les éléments alcalino-terreux jouent le rôle soit de l'élément perturbé, soit du correcteur. L'absorbance du calcium est augmentée par le strontium et vice-versa. Mais l'addition d'un excès d'aluminium ne corrige pas ces interactions. Au contraire, c'est l'excès de l'un des alcalino-terreux qui empêche l'aluminium de perturber l'autre. Néanmoins lorsqu'il s'agit de doser un élément sensible à l'action d'un alcalino-terreux, on peut empêcher ce dernier de nuire en le combinant avec l'aluminium, ion gênant, qui agit alors en tant que correcteur.

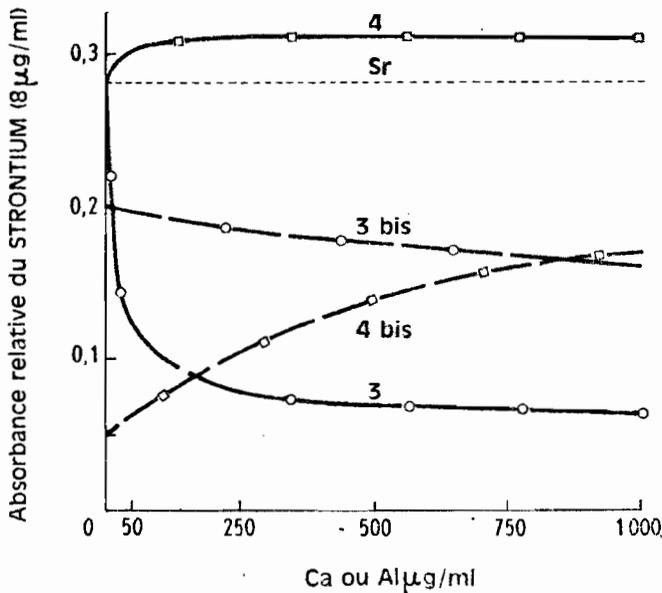
L'aluminium nécessitant la flamme au protoxyde d'azote, les essais ci-dessus sont repris dans cette flamme (fig. 67). Le calcium et le strontium subissent des perturbations semblables dans les deux types de flammes. Toutefois, les actions électroniques mutuelles de ces éléments sont bien entendu plus prononcées. Les interactions chimiques en phase condensée du magnésium, du calcium et du strontium sur l'aluminium ont été mises en évidence § 3.2.2. Ici, il semble que les conditions de flamme soient telles, malgré un réglage en principe identique, que les effets d'ionisation l'emportent sur les effets chimiques. Les premiers peuvent donc très bien compenser les seconds (puis les supplanter). Il ne faut pas en conclure qu'il n'y a plus d'interaction en phase condensée ! Simplement on ne peut plus l'observer.

Les perturbations de l'aluminium par un élément alcalino-terreux peuvent être corrigées par un excès d'un autre alcalino-terreux ; ces éléments dans les flammes chaudes se comportent aussi bien comme des tampons d'ionisation que comme des correcteurs d'interactions en phase condensée.

Conclusion : les combinaisons diminuent bien l'absorption de chacun des deux éléments combinés. Mais cet effet n'est observable que lorsqu'il ne s'y superpose pas un effet électronique. Lorsque deux effets inverses se manifestent simultanément, l'un d'eux peut se trouver masqué par l'autre.

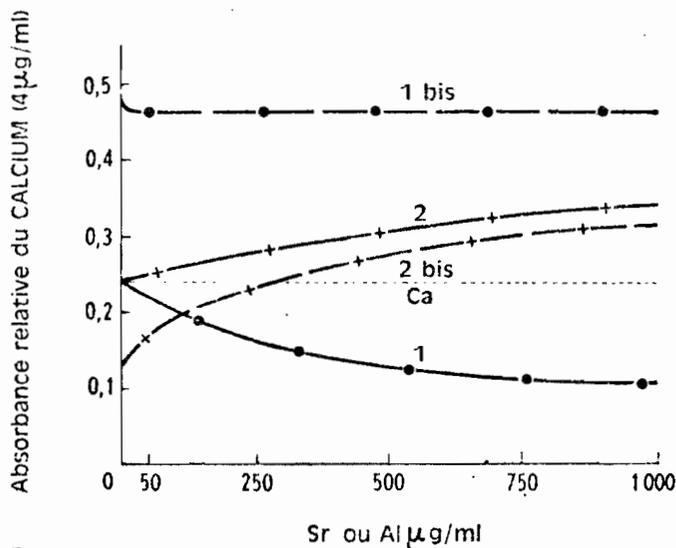


1. Interaction de Al sur Ca.
- 1bis. Interaction de Al sur Ca-
correction par Sr(1g/100ml).
2. Interaction de Sr sur Ca.
- 2bis. Interaction de Sr sur Ca-
addition de Al(0,1g/100ml).

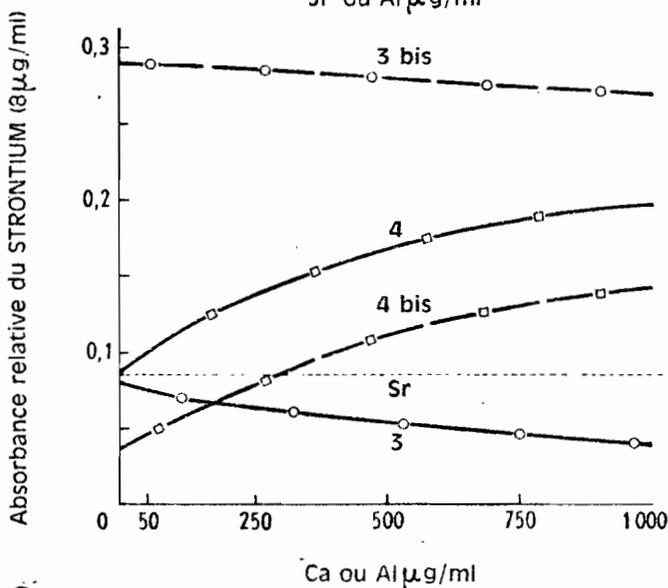


3. Interaction de Al sur Sr.
- 3bis. Interaction de Al sur Sr-
correction par Ca(1g/100ml).
4. Interaction de Ca sur Sr.
- 4bis. Interaction de Ca sur Sr-
addition de Al(0,6g/100ml).

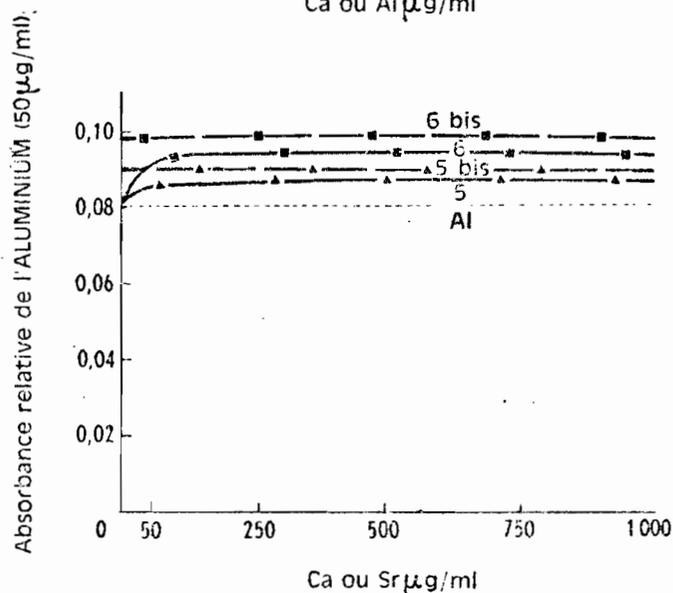
Fig.66 Système Ca-Al-Sr Effets réciproques élément perturbateur-élément perturbé-correcteur d'interaction en flamme air-C₂H₂. Tous les éléments sont sous forme de chlorures.



- 1. Interaction de Al sur Ca.
- 1bis. Interaction de Al sur Ca-corrrection par Sr(1g/100ml).
- 2. Interaction de Sr sur Ca.
- 2bis. Interaction de Sr sur Ca-addition de Al(0,1g/100ml).



- 3. Interaction de Al sur Sr.
- 3bis. Interaction de Al sur Sr-corrrection par Ca(1g/100ml).
- 4. Interaction de Ca sur Sr.
- 4bis. Interaction de Ca sur Sr-addition de Al(0,6g/100ml).



- 5. Interaction de Ca sur Al.
- 5bis. Interaction de Ca sur Al-corrrection par Sr(1g/100ml).
- 6. Interaction de Sr sur Al.
- 6bis. Interaction de Sr sur Al-corrrection par Ca(1g/100ml).

Fig.67 Système Ca-Al-Sr Effets réciproques élément perturbateur-élément perturbé-correcteur d'interaction en flamme $N_2O-C_2H_2$. Tous les éléments sont sous forme de chlorures.

4°) Former un complexe organo-métallique . Ce procédé n'est vraiment efficace qu'avec les brûleurs à injection directe. Avec les flammes prémélangées, les corrections obtenues sont très partielles; du moins lorsque ces agents complexants sont employés seuls. Par exemple, l'absorption atomique du calcium réduite par l'aluminium en flamme prémélangée air-acétylène, n'est qu'en partie restaurée par l'oxine.

On peut complexer l'élément dosé, l'élément gênant ou les deux.

Il est bien connu que l'EDTA forme des complexes stables avec les éléments alcalino-terreux, même en présence de phosphates. L'action du phosphore ne se fera donc plus sentir et la molécule du complexe est facilement dissociable. Mais l'EDTA forme des complexes encore beaucoup plus stables avec des ions perturbateurs comme Al^{3+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} , etc... (CHARLOT, 1966). Ces complexes empêchent l'aluminium, par exemple, de réagir avec le calcium pour former des oxydes doubles difficilement atomisables.

L'oxine forme avec l'aluminium un oxinate qui le protège contre les effets tiers-éléments. Les éléments susceptibles d'être perturbés par l'aluminium se trouvent aussi protégés. L'oxine comme l'EDTA sont des protecteurs.

D'autres réactifs sont également utilisés. Le phénol par exemple possède même un effet protecteur supérieur à celui de l'oxine (VOINOVITCH et al, 1967).

Bien qu'il semble exister une certaine analogie avec la chimie en solution, rappelons que ces complexes ne se forment pas en solution; mais dans la flamme durant l'évaporation du solvant et la cristallisation des corps dissous. Des propriétés chélatantes ne sont donc pas indispensables. Ceci explique l'action de simples sucres et du glycérol.

5°) Améliorer la qualité de l'aérosol . L'emploi des brûleurs à prémélange se généralise. Un aérosol constitué de fines gouttelettes, d'une part, augmente la sensibilité et d'autre part, réduit les interactions en phase condensée. Il y a donc intérêt à rediviser, à redisperser les gouttelettes du brouillard (brise-jet, système dynamique à jets opposés), à les trier (chicanes), à chauffer la chambre de nébulisation, à recondenser etc...

4.1.3. Interaction par compétition pour la formation d'oxydes en phase vapeur.

On sait que les oxydes gazeux de la plupart des métaux sont des monoxydes. L'équilibre $\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{O}$ dépend du rapport des débits combustible - comburant, mais la présence d'éléments qui forment des oxydes réfractaires (aluminium, titane...) en se combinant aux atomes d'oxygène, en diminue la pression partielle. Il y a donc augmentation du nombre des atomes libres de fer. Cet effet est sensible surtout en flamme air-acétylène réductrice. Par conséquent, on peut soit modifier la composition de la flamme, soit ajouter de l'aluminium ou du lanthane, qui en se combinant à l'aluminium l'empêche de perturber (fig. 68).

4.1.4. Interactions d'ionisation.

Le désioniseur est un élément facilement ionisable. Son potentiel d'ionisation doit donc être le plus bas possible sauf si la température de la flamme est très élevée. Pratiquement on emploie beaucoup les chlorures de sodium ou de potassium. Il faut souligner que le lanthane est également un excellent désioniseur en flamme chaude, son action est donc double. Dans les cas difficiles, en flamme N_2O , ce même élément pourra être utilisé à deux fins : dissocier et désioniser. La désionisation conduit généralement à un palier. Il suffit d'ajouter un excès de tampon (1000 à 5000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de K^+ par exemple) pour assurer le maximum de désionisation dans les étalons aussi bien que dans les échantillons.

Conclusions : étant donné les résultats obtenus avec la flamme au protoxyde (§ 3.3.) on pourrait être tenté de généraliser son emploi à tous les éléments. Cependant la flamme air-acétylène convient mieux pour les éléments dont l'atomisation ne présente pas de difficulté particulière. Par ailleurs, pour les éléments qui forment des combinaisons réfractaires, nous avons montré que l'association flamme air-acétylène réductrice - correcteur convenable, donne d'aussi bons résultats, de façon au demeurant plus simple.

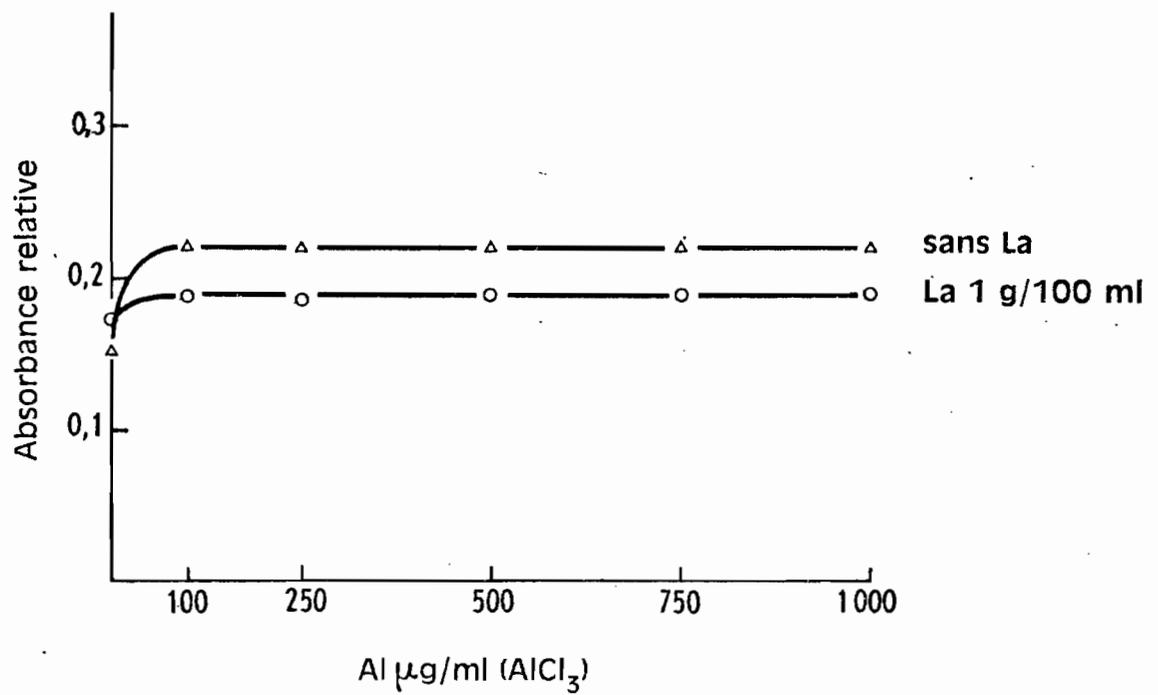


Fig.68 Correction de l'interaction de l'aluminium sur le fer 12 $\mu\text{g/ml}$ (FeCl_3 -248,3 nm) par le lanthane (LaCl_3).

4.2. METHODES GENERALES DE CORRECTION DES PERTURBATIONS

DAVID, 1962 a, a passé en revue les moyens dont on dispose pour éliminer les perturbations en spectrométrie d'absorption atomique. D'après ce que nous savons des mécanismes d'action, il est possible de classer les moyens de correction de la façon suivante :

1°) Autocorrection : certains milieux contiennent déjà le correcteur convenable. C'est le cas des ciments dans lesquels les interactions sur le magnésium sont supprimées par la présence de calcium en forte concentration.

2°) Séparation des espèces perturbatrices :

- Volatilisation (Si, Ge),
- Précipitation (SiO_2 - Al, Fe, Ti par l'ammoniaque),
- Extraction :
 - solvant,
 - échange d'ions.

3°) Additions :

A - Additifs dont l'effet est mesuré.

- Méthode de l'étalon interne,
- Méthode d'addition.

B - Additifs dont l'effet n'est pas mesuré.

- a) Volatiliseurs,
 - physiques,
 - chimiques.
- b) Réactifs,
 - correcteurs,
 - chélateurs.
- c) Tampons,
 - désioniseurs,
 - saturateurs.

L'action des correcteurs et des chélateurs ajoutés est naturellement facilitée par la dilution préalable ou mieux, simultanée, de la solution d'analyse.

Le volatilisateur physique est un solvant organique qui agit uniquement par effet thermique. Les volatiliseurs chimiques sont des acides, des sels, des substances organiques. Avec l'élément dosé ces corps forment ou conduisent à la formation de molécules facilement volatilisables. L'effet du chlorure d'ammonium, par exemple, peut s'expliquer par la formation de sels d'ammonium. Les interactions qui affectent le molybdène se trouvent éliminées du fait que le molybdate d'ammonium formé est très facilement décomposé en oxyde MoO_3 volatil. La formation de chlorures volatils a été invoquée. Il ne semble pas que les ions chlorures interviennent puisque les interactions sur le molybdène persistent en milieu HCl 5 %. En présence d'acide fluorhydrique, l'aluminium forme AlF_3 qui est plus volatil que l'oxyde Al_2O_3 . Les volatiliseurs chimiques peuvent donc être considérés aussi comme des protecteurs.

Le correcteur libère l'élément dosé des combinaisons réfractaires dans lesquelles il est engagé en formant préférentiellement un autre composé avec l'ion gênant. C'est donc un tampon d'atomisation. Il restaure l'absorption atomique d'origine, à son interaction propre près.

Le chélateur est un réactif organique qui protège, en complexant, soit l'élément dosé, soit l'ion gênant, ou encore les deux.

Le désionisateur augmente toujours l'absorption et doit permettre de la stabiliser à un certain niveau, identique bien sûr, dans les étalons et les échantillons.

Le saturateur est un ion gênant ajouté en excès dans les solutions d'analyse de façon à ce que sa concentration et par conséquent son effet puissent être considérés comme constants.

Quelques exemples d'utilisation de ces additifs sont donnés dans le tableau 8.

Dans les travaux déjà cités jusqu'ici, dans le texte et dans le tableau 7, des moyens de correction ont souvent été proposés. Citons-en encore quelques autres, dans lesquels l'emploi d'additifs particuliers a été préconisé : Ca pour le dosage de Mg et Sr (LEITHE, HOFER, 1961 ; BRABSON, WILHIDE, 1954) ; Al pour Mo (DAVID, 1968) ; EDTA pour Mg et Ca (RAMAKRISHNA et al, 1966) ; Oxine pour Mg et Ca (MARSHALL, WEST, 1967) ; glycérol pour Ca (RAINS et al, 1963) ; NH_4Cl pour Cr (GIAMMARISE, 1966) ; NH_4Cl pour Mo (MOSTYN, CUNNINGHAM, 1966 ; DAVID, 1968).

Il faut se souvenir que l'absorption atomique est une méthode comparative. Donc les étalons doivent d'une part, être le plus possible semblables aux échantillons et d'autre part, ces derniers doivent être semblables entre eux. On peut être amené à

Tableau 8.

A d d i t i f s.

| Types | Réactifs | Espèces perturbatrices | Eléments dosés |
|------------------|------------------------------|--|--|
| Correcteurs | La | Al, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} | Mg, Ca. |
| | | PO_4^{3-} | Ca, Sr, Ba. |
| | | SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} | Sr. |
| | | SiO_3^{2-} | Al. |
| | | Protéines. | Ca. |
| | | Sr | Al, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} |
| | Al, SiO_3^{2-} | | Ca. |
| | Ca | Al. | Mg. |
| | | Al, PO_4^{3-} | Mg, Sr. |
| | Mg | Al, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} | Ca. |
| | Al | Ca, Sr, Ba. | Mo. |
| | Chélateurs - protecteurs. | EDTA | Al, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} |
| Oxine | | Al. | Mg, Ca. |
| | | Al, SO_4^{2-} | Ca, Sr. |
| Oxine, phénol | | Ca, Fe. | Al. |
| Glycérol | PO_4^{3-} | Ca. | |
| Volatiliseurs. | NH_4Cl | Fe. | Cr. |
| | | Fe, Mn. | Mo. |
| | HF | Oxydes. | Al, Ti, W, Zr. |
| Désioniseurs | Na, K, Rb, Cs. | Cs, Na, K, Rb. | Na, K, Cs, Pb. |
| | Na | Cs, Na, K. | Rb. |
| | Na, K, Ca, Sr, La. | Ca, Cs, Na, K, Rb, Sr. | Ca, Sr (flam- mes chaudes). |
| | K | Cs, Na, K, Rb. | Ba. |
| | La | Al, Ca, Fe. | Si. |

ajouter les ions gênants aux étalons seulement ou aussi à certains échantillons de façon à égaliser les concentrations. Si l'égalisation est difficile, on se contente de compenser les étalons par les ions perturbateurs eux-mêmes ou par des corps dont l'effet est comparable : les simulateurs. En définitive, il s'agit avant tout d'éta-
lonner. On utilise donc en dernier ressort différentes méthodes d'étalonnage : méthode d'addition, méthode des étalons naturels. Mais ces derniers sont rares : il faut constituer soi-même une gamme d'étalons naturels à l'aide de méthodes de référence. Après traitement convenable de quelques solutions d'analyse, l'une des méthodes de référence peut d'ailleurs être la spectrométrie d'absorption atomique elle-même.

Remarque : la technique de l'étalon interne, par mesures simultanées avec un appareil à double canal n'a pas encore fait ses preuves. Il sera intéressant de savoir dans quelle mesure un étalon interne convenablement choisi (Sr pour Ca par exemple) permettra de tenir compte des effets de matrice.

5 - MECANISMES DES INTERACTIONS ET DE LEUR CORRECTION

=====

Il a été établi que les principales interactions résultent des perturbations de l'atomisation, soit en phase condensée, soit en phase vapeur (consulter le schéma général des réactions dans les flammes, § 2.2.).

5.1. INTERACTIONS CHIMIQUES EN PHASE VAPEUR

Quelques mécanismes expliquant des effets particuliers ont été proposés dans le paragraphe 3. Nous ne reviendrons donc pas sur les perturbations de la dissociation moléculaire en phase vapeur, ni sur celles de l'équilibre "d'oxydo-réduction".

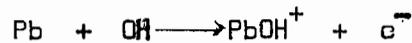
Les phénomènes d'ionisation thermique classique ont été également étudiés en détail. De plus, des processus susceptibles de déplacer l'équilibre d'ionisation du métal dosé dans un sens ou dans l'autre ont été exposés à la fin du paragraphe 2.

Mais il apparaît de plus en plus que l'ionisation dans les flammes n'est pas d'origine purement thermique.

On doit donc faire appel à d'autres processus. Deux cas se présentent :

1°) Désionisation par un métal peu ionisable formant une combinaison ionisée.

L'atome de plomb (potentiel d'ionisation : 7,41 eV) n'est pas ionisable mais selon RUBESKA, 1969, il peut former une espèce ionisée suivant la réaction :

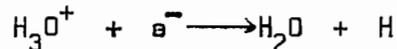


Une partie de l'énergie fournie par la réaction de recombinaison est utilisée pour ioniser le produit de cette réaction. Les électrons libérés peuvent alors faire rétrograder l'ionisation d'un élément dosé. Ainsi grâce à un processus de chimionisation semblable, nous avons vu que le calcium en flamme protoxyde d'azote pourrait être désionisé par le magnésium et le fer. Naturellement on ne doit pas craindre ces interactions si la concentration de l'élément perturbateur est faible.

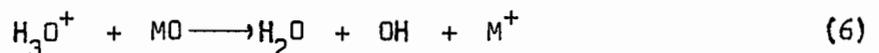
2°) Ionisation d'un métal dont le potentiel d'ionisation est élevé.

Dans ce cas, ce n'est plus le potentiel d'ionisation du désioniseur qui est élevé, mais celui de l'élément dosé.

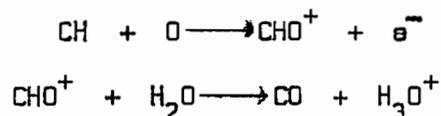
Les ions propres de la flamme sont nombreux. L'un des principaux est H_3O^+ . Cet ion se décompose suivant :



L'énergie disponible au cours de cette réaction est estimée de 6,3 à 8,8 eV. En présence d'un tiers corps, en l'occurrence l'élément dosé (ou son oxyde, son hydroxyde), qui capte l'énergie de décomposition, cette réaction peut conduire à l'ionisation de l'élément considéré (GILBERT, 1963) :

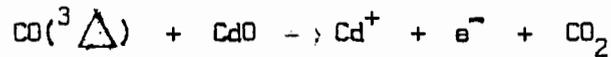


Nous avons expliqué l'ionisation du fer (§ 3.2.2.) par un processus de transfert de charge et de chimionisation de ce type. On sait que la formation de H_3O^+ peut être par les réactions suivantes :



s'observe plus couramment dans les flammes hydrocarbonées riches. Or le fer n'est perturbé qu'en flamme réductrice.

La dissociation et l'ionisation anormales du cadmium (potentiel d'ionisation : 9,0 eV) dans les flammes est d'ailleurs attribuée à une réaction analogue, grâce à une molécule d'oxyde de carbone excitée (niveau 3Δ) :



Remarquons que la réaction (6) conduit à la formation d'atomes dont une partie seulement est ionisée. La population atomique du fer, par exemple, serait ainsi augmentée grâce à la réduction de son monoxyde par H_3O^+ . Voilà, au passage, une explication supplémentaire de la plus grande sensibilité conférée par les flammes réductrices à certains éléments.

Conclusion : les perturbations qui résultent de phénomènes d'ionisation sont plus nombreuses et plus fréquentes qu'on ne le croit généralement. L'introduction de tiers éléments dans les flammes multiplie les possibilités de réactions.

5.2. INTERACTIONS CHIMIQUES EN PHASE CONDENSEE

Ces interactions ont suscité de très nombreuses recherches dont les conclusions sont très diverses. Nous allons montrer qu'elles résultent de la formation de combinaisons dans les flammes. Nous avons réussi à en identifier un certain nombre. Ces combinaisons sont des halogénures, des oxydes doubles et des complexes organo-métalliques (ou autres composés assimilés) qui se forment au moment de la dessiccation ou en phase solide. Nous ne reviendrons pas sur la manière dont ces composés nouveaux peuvent perturber l'atomisation. Pour en déterminer la composition stoéchiométrique trois méthodes sont utilisées (voir § 1.4.) :

Méthode du rapport molaire.

Les courbes d'interactions présentent parfois un point d'inflexion très net pour un certain rapport des concentrations élément gênant/élément dosé. Ceci se produit lorsqu'il se forme un sel.

Méthode des variations continues.

Soit deux solutions équimolaires : l'une de l'élément dosé, l'autre de l'élément testé. Mélangeons un volume x de la première avec un volume $(1-x)$ de la seconde. Cherchons pour quelle composition du mélange l'interaction est la plus importante, c'est-à-dire la teneur en composé formé la plus grande possible. Cette méthode a parfois été utilisée en émission de flamme, mais à notre connaissance, non en absorption atomique. Les courbes qui sont présentées ont été obtenues en flamme air- C_2H_2 . Il va sans dire que les phénomènes sont plus nets si on choisit un système de nébulisation ou une flamme qui favorisent les interactions, telles l'injection directe ou la flamme air-propane.

On a pensé que ces combinaisons entre éléments, notamment entre métaux, pourraient se faire par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène (ions oxyde O^{2-}).

Diffraction aux rayons X.

Elle a permis de vérifier l'existence et la composition stoechiométrique des composés à structure d'oxygène, formés dans la flamme. Dans ces structures, les particules compensatrices peuvent être soit des éléments non métalliques et des métaux, soit uniquement des métaux comme dans le cas des oxydes doubles métalliques du type spinelle et perowskite. Rappelons que les structures spinelle ou perowskite correspondent à deux principaux types cristallins appartenant à de très nombreux composés dont la formule générale est $A_x B_y O_z$ (où A et B sont des métaux et O l'oxygène).

Nous recueillons les produits formés sous forme de dépôt sur une surface (une capsule de silice par exemple) placée dans la flamme. Il est évident qu'entre le moment de la formation de certains composés et celui de leur récupération, de nouvelles réactions peuvent se produire. Ainsi les gaz de combustion (CO_2), l'oxygène de l'atmosphère peuvent réagir avec ces composés. L'obtention d'un dépôt est longue, aussi celui-ci subit-il un chauffage prolongé. Les micro-cristaux formés peuvent fondre dans la flamme et recristalliser sur la surface de récupération. Leur structure d'origine est alors modifiée. C'est le cas de $CaAl_2O_4$, aussi ce n'est pas cette combinaison que l'on parvient à identifier sur les diffractogrammes mais d'autres oxydes doubles de calcium-aluminium de composition sensiblement différente. Cette méthode a été très peu

utilisée dans ce but, probablement en raison des difficultés de récupération des produits dans la flamme, et d'identification.

Nous indiquons ci-dessous les composés dont la formation a pu être mise en évidence lorsque l'élément dosé se trouve en présence des espèces chimiques suivantes :

Silicates : par la méthode des variations continues, avec le calcium il semble que le maximum d'interaction se produise pour un mélange de volumes égaux des solutions équimolaires (fig. 69). Le composé formé contient donc un atome de silicium pour un atome de calcium, ce qui conduit à la formule CaSiO_3 (CaO-SiO_2).

Phosphates : la courbe d'interaction de la fig. 60 (§ 4.1.2.), présente une cassure pour des concentrations qui correspondent à un rapport 2 P : 3 Ca. La fig. 70 indique aussi un rapport P/Ca = 2/3; ce qui correspond au composé $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Mais par les rayons X on identifie $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (fig. 75). Le pyrophosphate provient probablement de la calcination inévitable du dépôt sur la surface de récupération dans la flamme. Par émission de flamme POLUEKTOV, 1962, trouve que l'yttrium et les éléments des terres rares, erbium, europium et ytterbium, forment des sels de formule MPO_4 .

Sulfates : avec erbium et yttrium le composé a pour formule : $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ et avec europium et ytterbium : MSO_4 .

Fluorures : il se forme MgF_2 en flamme air-propane et toujours en flamme air-acétylène, avec le calcium on trouve CaF_2 , avec l'aluminium AlF_3 et avec le titane TiF_4 .

Calcium : la méthode des variations continue conduit, avec le molybdène, à la combinaison suivante : CaMo_2O_7 (fig. 71). Par émission, POLUEKTOV trouve qu'il semble se former $\text{Ca}(\text{Sr})\text{MoO}_4$.

Aluminium : nous avons bien établi grâce à l'analyse par diffraction aux rayons X que l'interaction de cet élément sur le magnésium est due à la formation du spinelle MgAl_2O_4 (fig. 75). Les mêmes composés sont obtenus avec le calcium (CaAl_2O_4) et le strontium (SrAl_2O_4) mais les courbes sont très aplaties (fig. 72). D'ailleurs on ne trouve pas CaAl_2O_4 sur les diagrammes de rayons X mais on peut identifier les composés suivants : $(3 \text{ CaO-} \text{Al}_2\text{O}_3)$, $(5 \text{ CaO-} 3 \text{ Al}_2\text{O}_3)$ et $(3 \text{ CaO-} 5 \text{ Al}_2\text{O}_3)$. La composition semble dépendre des concentrations relatives du calcium et de l'aluminium.

En flamme protoxyde d'azote-acétylène, la combinaison avec le vanadium a pour formule AlV_2O_4 (fig. 73).

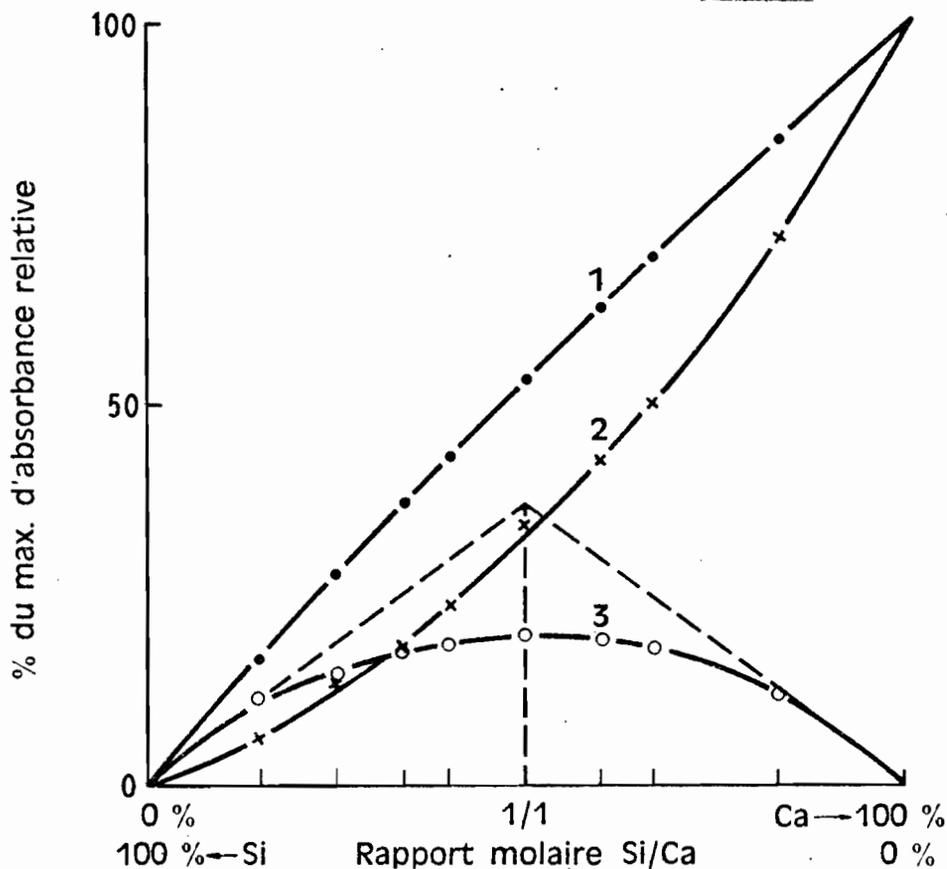


Fig. 69 Détermination du rapport molaire du composé Ca-Si. Méthode des variations continues.

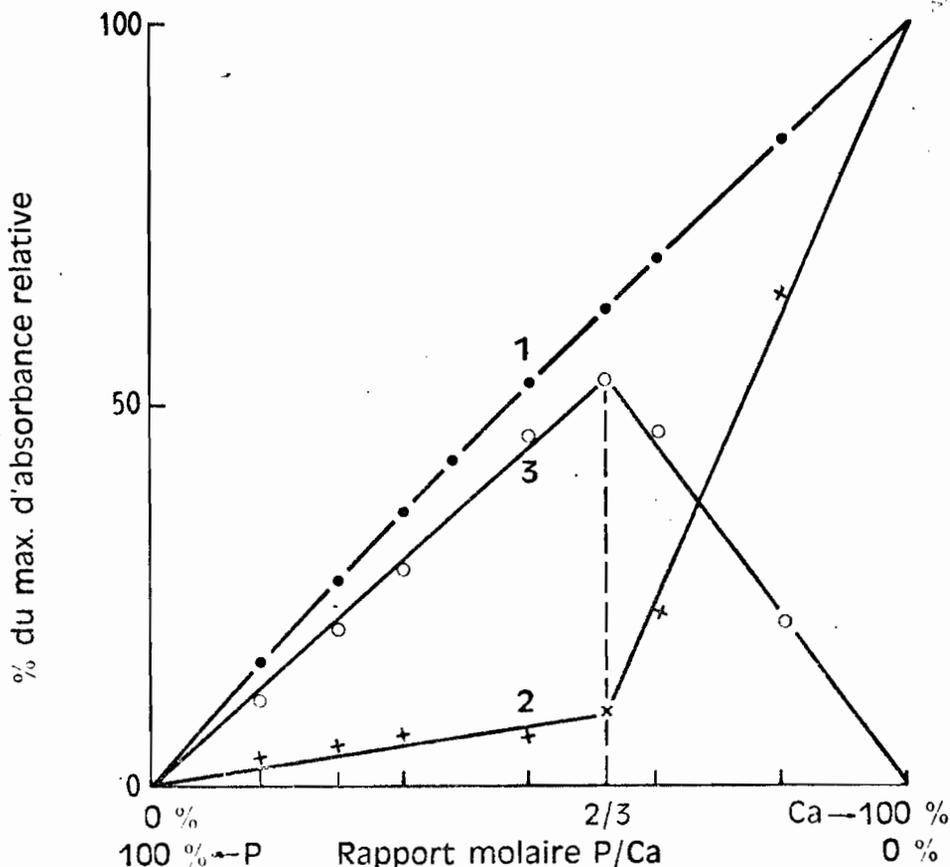


Fig. 70 Détermination du rapport molaire du composé Ca-P. Méthode des variations continues.

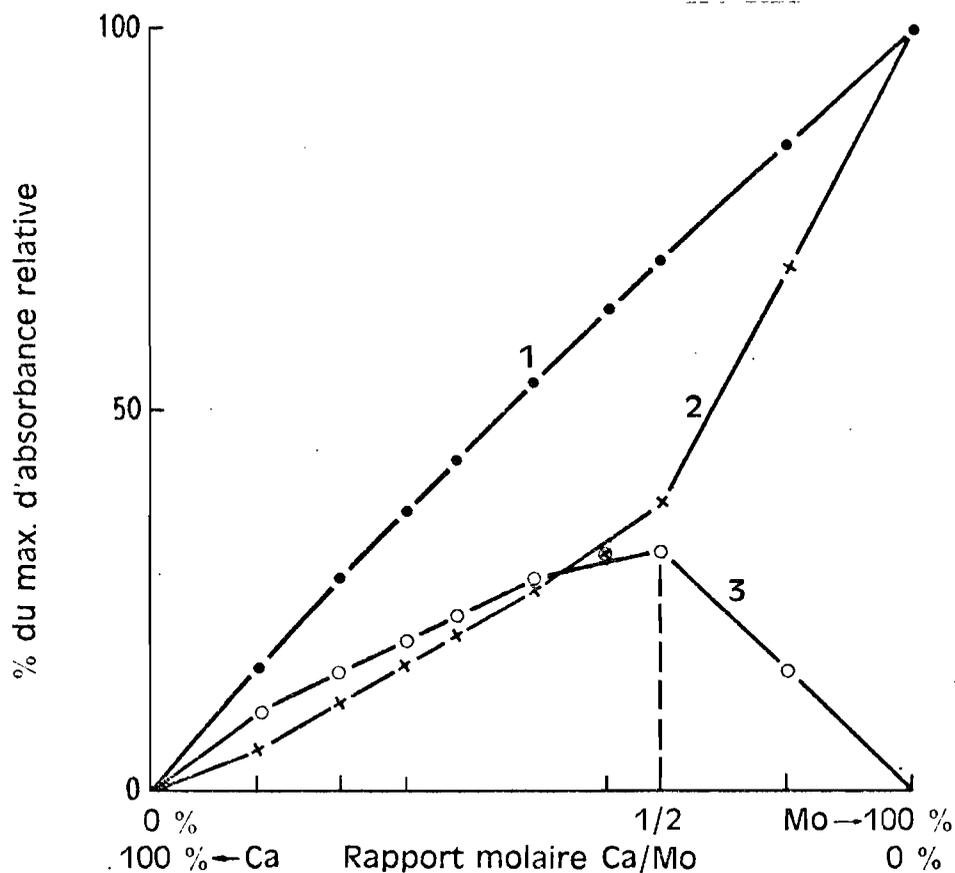


Fig. 71 Détermination du rapport molaire du composé Ca-Mo. Méthode des variations continues.

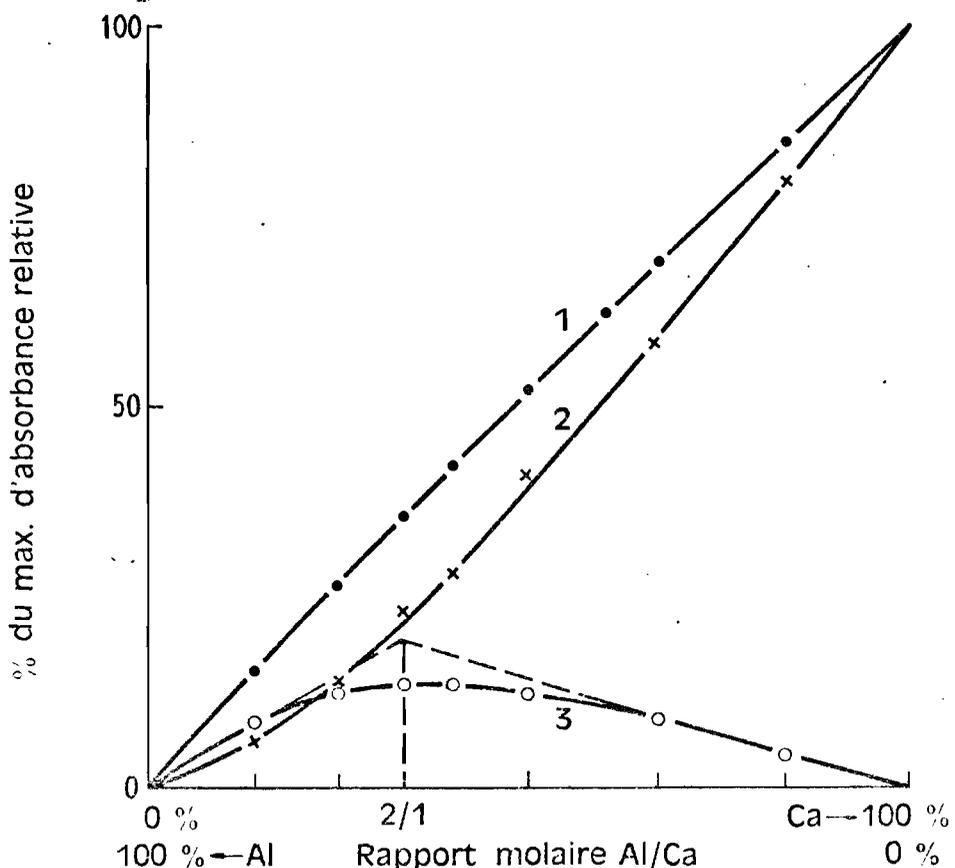


Fig. 72 Détermination du rapport molaire du composé Ca-Al. Méthode des variations continues.

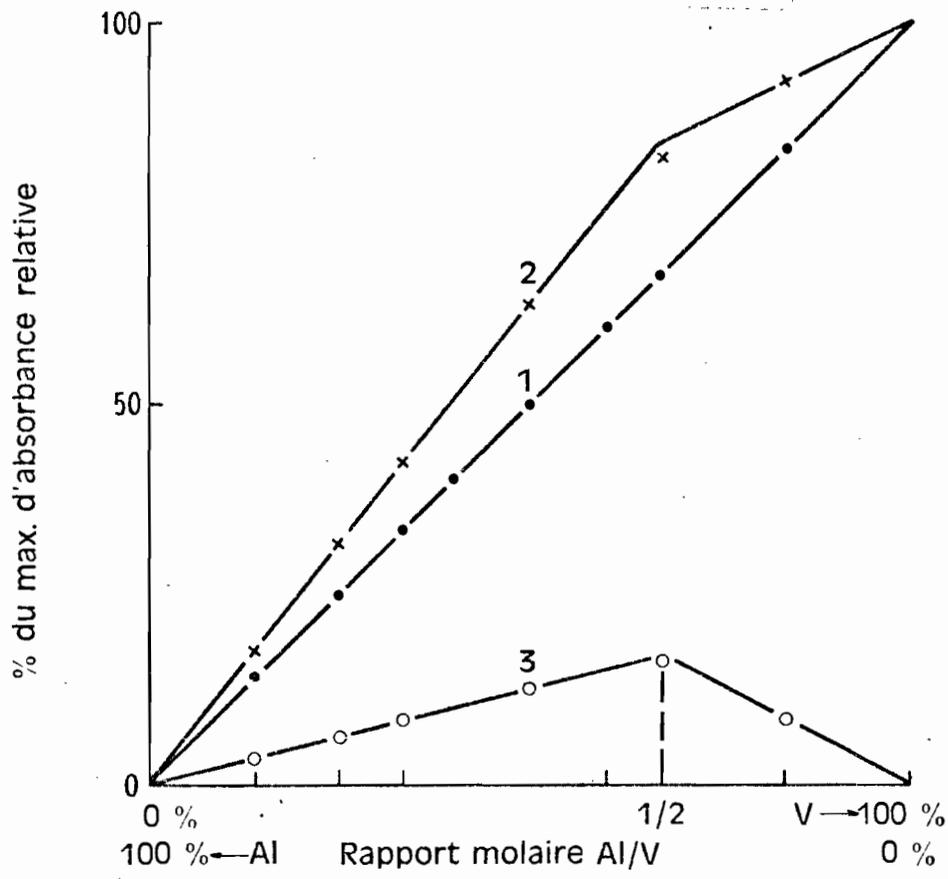


Fig.73 Détermination du rapport molaire du composé Al-V. Méthode des variations continues.

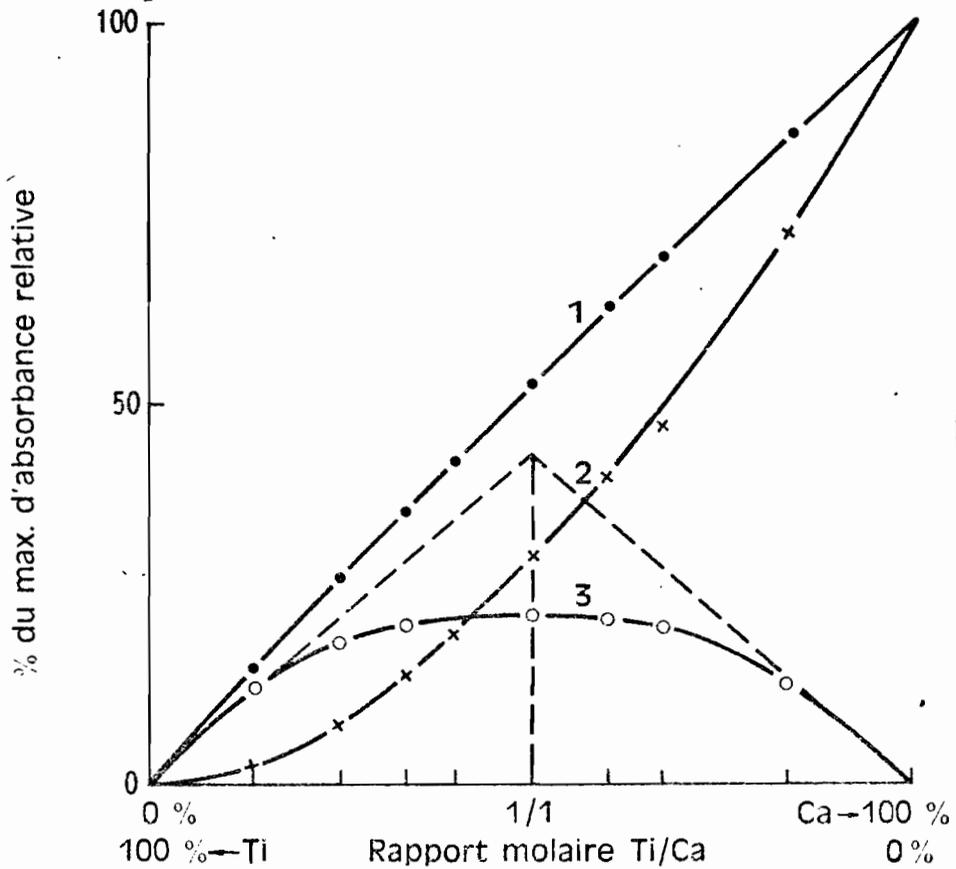


Fig.74 Détermination du rapport molaire du composé Ca-Ti. Méthode des variations continues.

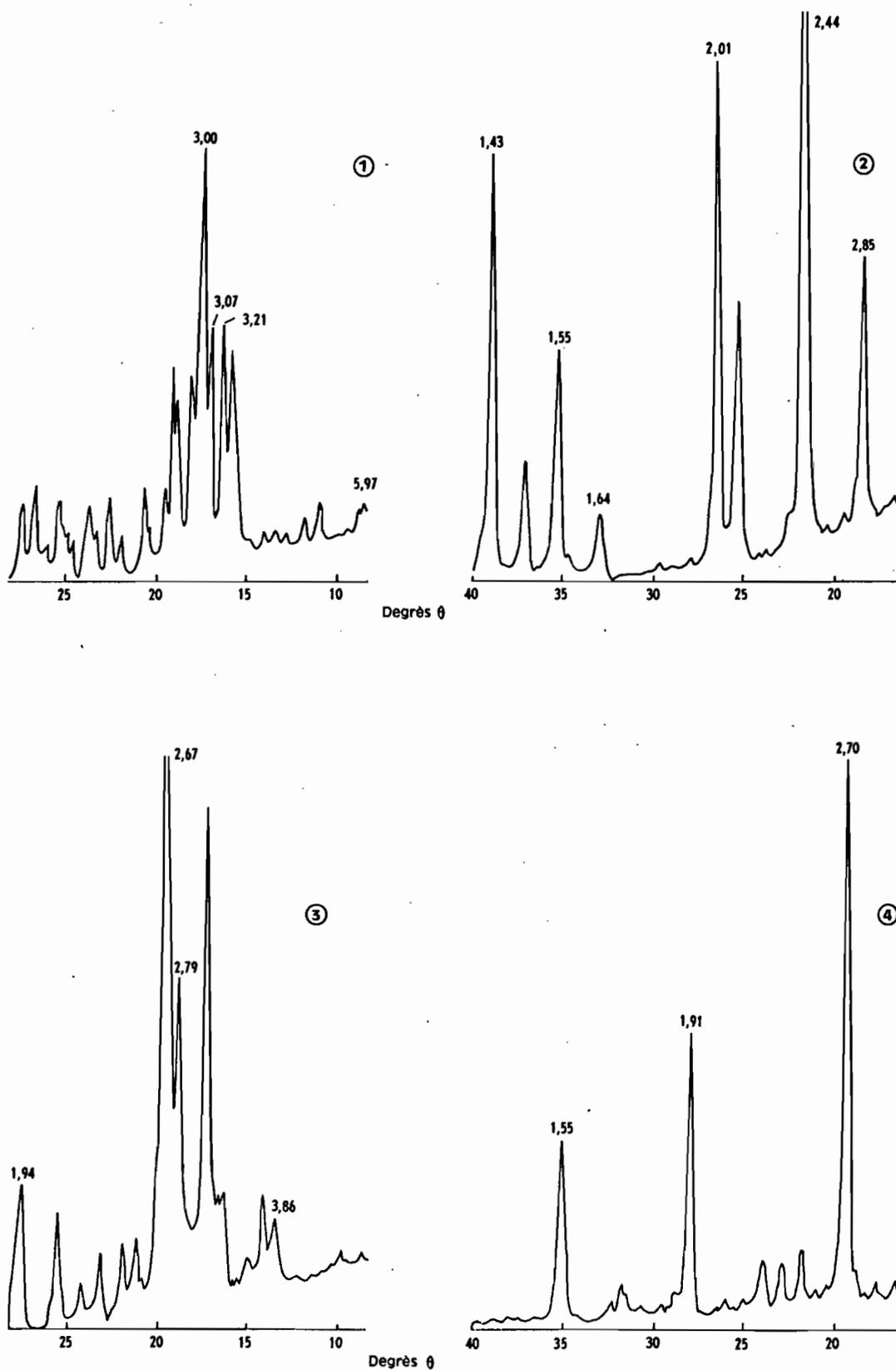


Fig. 75— Diagrammes de diffraction aux rayons X (anticathode cobalt) de composés formés dans la flamme air - C_2H_2 :

- (1) Formation de $Ca_2P_2O_7$ (mélange $CaCl_2 + H_3PO_4$)
- (2) Formation du spinelle $MgAl_2O_4$ (mélange $MgCl_2 + AlCl_3$)
- (3) Formation du ferrite $Ca_2Fe_2O_5$ (mélange $CaCl_2 + FeCl_3$)
- (4) Formation de la perovskite $CaTiO_3$ (mélange $CaCl_2 + TiCl_3$).

Lanthane : ses combinaisons avec les éléments gênants présentent un grand intérêt du point de vue du mécanisme de correction des interactions. Avec l'aluminium, il semble se former $AlLaO_3$. La détermination du rapport La/Al est difficile en raison notamment de l'ionisation de ces deux éléments dans la flamme au protoxyde d'azote. Néanmoins, par la méthode des variations continues, on observe une majoration de l'absorption de l'aluminium, optimale pour un rapport La/Al = 1. Par ailleurs, la correction complète de l'interaction de l'aluminium sur le magnésium nécessite un atome de lanthane pour un atome d'aluminium.

Titane : avec le magnésium et les éléments alcalino-terreux, il se forme des oxydes doubles métalliques dont la structure est du type perovskite. Le calcium donne donc le trioxyde double de calcium-titane $CaTiO_3$ (fig. 74) ce que confirment les rayons X (fig. 75). SASTRI et al, 1969, indiquent $BaTiO_3$ et probablement $MgTiO_3$ et $SrTiO_3$.

Comme le titane, le zirconium donne des composés de formule générale $MZrO_3$ avec le magnésium et les alcalino-terreux.

Vanadium : en émission de flamme POLUEKTOV signale une interaction sur le calcium et le strontium, qu'il attribue à la formation de $Ca_2V_2O_7$ et $Sr_2V_2O_7$.

Fer : avec le calcium, les rayons X permettent d'identifier une combinaison dont la composition est $Ca_2Fe_2O_5$ (fig. 75). Le chrome semble conduire à $FeCr_2O_4$, et le lithium à $LiFe_2O_4$ ou $LiFe_5O_8$. Le composé obtenu avec le titane, l'ilménite, $FeTiO_3$, possède la formule générale de la perovskite, mais on sait que sa structure est différente.

Oxine : DEBRAS-GUEDON, 1968, démontre que l'effet de l'oxine est dû à la combinaison formée avec l'aluminium : $Al_2(Ox)_3$ dont la constante de dissociation dans la flamme est environ 10^{-6} .

Ces quelques exemples confirment que les interactions en phase condensée doivent être attribuées à la formation de combinaisons dans la flamme. Bien entendu, en favorisant ces interactions, on détecte de nombreux autres composés. Mais les brûleurs à injection directe, les flammes air-gaz de ville, air-propane ou butane... ne sont plus guère utilisés en absorption atomique. Par conséquent, nous nous sommes bornés à citer surtout les principaux composés responsables d'effets qui persistent dans l'analyse courante. Dans le chapitre applications, nous proposerons d'exploiter

ces perturbations à des fins analytiques. On aura alors intérêt à tout mettre en oeuvre pour les intensifier.

Du point de vue correction des interactions, la supériorité des combinaisons correcteur-chélateur prouve que ces réactifs agissent différemment. Des doses plus faibles de chacun d'eux sont alors suffisantes (Ex : La = 0,1 g/100 ml ; oxine = 1 g/100 ml). Le chélateur gêne la décomposition du sel en oxyde et empêche ainsi la formation d'oxyde double. Le chélate formé est volatilisé avant de se décomposer en oxyde (voir aussi RUBESKA et MOLDAN, 1967).

Lorsqu'à deux éléments capables de se combiner pour donner un oxyde complexe provoquant une interaction, on ajoute un correcteur (lanthane ou strontium) il est alors difficile d'identifier les composés formés sur les diagrammes de rayons X. On constate seulement qu'on ne trouve plus le composé responsable de l'interaction. Par exemple, l'étude d'un mélange Mg + Al + Sr (sous forme de chlorures) fournit les résultats suivants : absence de $MgAl_2O_4$, présence d'un peu de MgO, de Al_2O_3 et de $SrCO_3$, mais absence de $SrAl_2O_4$. Donc, la présence de $SrAl_2O_4$, pas plus que celle de $CaAl_2O_4$, ne peut être relevée par les rayons X.

Quand on introduit séparément dans la flamme, deux solutions de chlorures de magnésium et d'aluminium, par deux nébuliseurs, l'analyse aux rayons X montre bien que $MgAl_2O_4$ ne se forme plus.

Conclusion : l'ensemble de nos investigations concourt à donner une interprétation unique, compatible avec toutes les interactions en phase condensée.

6 - PREVISION DES INTERACTIONS

=====

Il est bien rare que l'on ne possède pas quelques indications mêmes très sommaires sur la composition des échantillons à analyser. Notre connaissance des perturbations en absorption atomique doit permettre aujourd'hui, de déterminer dans bien des cas a priori, quels vont être les éléments gênants. On peut donc d'emblée, remédier aux perturbations éventuelles avec une bonne probabilité de réussite.

Les interactions d'ionisation sont dans la pratique souvent faciles à prévoir : on connaît les potentiels d'ionisation des éléments ainsi que la température des flammes; l'équivalent eV de la flamme air-C₂H₂ peut être estimé à environ 6 eV (Ca) et celui de la flamme N₂O-C₂H₂ à 8 eV (Si). Les cas imprévisibles vraiment gênants sont tout de même rares.

Les interactions en phase condensée, par contre, ne se laissent pas prévoir aussi facilement. Des règles générales sont difficiles à énoncer. Remarquons que la grande majorité des éléments gênants appartient aux 3ème et 4ème périodes. D'une façon générale, le magnésium et les alcalino-terreux sont d'autant plus perturbés que leur numéro atomique est plus élevé. Au contraire, l'effet des éléments du sous-groupe IV B (Ti, Zr, Hf) augmente quand leur numéro atomique diminue. La chimie minérale nous enseigne les conditions de formation des solutions solides et des oxydes doubles en relation avec les rayons ioniques des métaux considérés; ces composés se forment d'ailleurs le plus souvent entre métaux divalents et tétravalents. Si donc on peut prévoir qualitativement la formation de certains composés, il reste à déterminer si leur stabilité thermique est très différente de celle du sel de référence, c'est-à-dire si oui ou non il y aura interaction ; on ne le sait qu'expérimentalement. En effet, le calcul des constantes de dissociation à la température de la flamme de tels composés (et même de composés plus simples, nous l'avons vu) entraîne certaines suppositions et ne fournit, actuellement, que des résultats très peu exploitables. Toujours est-il que les oxydes doubles dont la structure est du type perovskite sont particulièrement stables.

En ce qui concerne les substances organiques, on sait que les molécules cycliques ont un pouvoir exaltateur et protecteur plus important que les molécules linéaires. Le calcul des constantes de dissociation dans les flammes des combinaisons formées par les réactifs organiques et les espèces présentes, avec l'élément dosé, permettrait de prévoir leur action.

La correction des interactions en phase condensée se fait essentiellement en vertu de la loi d'action de masse (réactif en excès). Mais il ne fait aucun doute que les correcteurs, comme d'ailleurs les éléments dosés, se combinent préférentiellement avec les ions gênants. Pratiquement, il faut savoir que quelques métaux forment les composés les plus stables. La stabilité semble suivre l'ordre :



Au lanthane, on peut ajouter l'yttrium et quelques lanthanides (Pr, Nd, Sm). Dans certains cas, le strontium a été jugé plus efficace que le lanthane.

Aujourd'hui, on peut dire qu'à défaut d'une théorie complète qui commence seulement à se dessiner, on possède de nombreuses informations. Celles-ci autorisent une certaine prévision surtout étant donné l'extension de la spectrométrie d'absorption atomique à l'analyse de milieux spéciaux. C'est dans ces cas particuliers, en dehors de considérations fondamentales, qu'une telle étude trouve toute son utilité.

CHAPITRE III

=====

APPLICATIONS ANALYTIQUES

1 - METHODES DIRECTES

=====

1.1. PREAMBULE

La mise au point d'une technique de dosage a pour but la recherche des conditions optimales d'analyse. A la suite de nos recherches, un grand nombre de méthodes de dosage ont été mises au point en ce qui concerne principalement l'analyse des milieux naturels (les premières ont été présentées par PINTA, 1964). Certaines figurent dans les comptes-rendus des réunions de la Commission de Spectrophotométrie de flamme et d'Absorption Atomique du G.A.M.S. (PINTA et RIANDEY, 1967 a et b). D'autres ont été publiées (PINTA et RIANDEY, 1969; 1970) ou le seront ultérieurement. Les modes opératoires détaillés pourront être trouvés dans ces articles et par conséquent ne seront pas précisés ici. Nous indiquerons seulement comment la connaissance des interactions et l'utilisation des additifs nous a permis de supprimer ou d'atténuer les perturbations.

Dans ce qui va suivre, nous allons considérer le cas des roches et des sols, mais à la solubilisation près, de nombreux autres milieux complexes peuvent être traités de la même façon. Nous laissons de côté les milieux plus simples (extraits de sols, plantes, eaux) pour lesquels les interactions sont facilement corrigées.

Mise en solution:

Nous avons retenu les méthodes d'attaque acide classiques (Fluoro-perchlorique, nitrique ou sulfurique, reprise chlorhydrique) pour ne pas introduire d'éléments étrangers susceptibles de gêner les dosages. Par ailleurs, la silice qui perturbe nombre de dosages est éliminée. Toutefois, certains minéraux résistent : des oxydes (corindon, rutile, spinelle) et des silicates (tourmaline, staurotide).

L'attaque par fusion alcaline (notamment à la soude en creuset d'argent) convient aussi. Elle a l'avantage de solubiliser la totalité de l'échantillon y compris la silice. Mais il est alors indispensable d'ajouter aux étalons des quantités identiques de fondants. Il n'est pas question de corriger les effets de concentrations élevées de silice, aussi faut-il l'ajouter également aux étalons si elle perturbe l'élément dosé.

La dissolution à basse température par l'acide fluorhydrique, accompagné d'un autre acide minéral, peut être aussi employée avec succès. Si on chauffe modérément, la perte en silice est négligeable. Pour pouvoir se servir de la verrerie, il suffit de complexer l'excès d'acide fluorhydrique avec de l'acide borique.

Toute autre attaque peut convenir. Il faut cependant éviter d'ajouter dans la solution d'analyse de trop fortes quantités d'ions étrangers qui peuvent réduire la sensibilité et introduire des interactions.

Prise d'essai, volume final et traitement de la solution d'attaque.

Les deux conditions opératoires suivantes ont été retenues pour l'attaque acide :

1°) Pour les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ti, Ca, Na, K, Mg) : 1 g d'échantillon dans 250 ml (acide chlorhydrique concentré : 5 %).

2°) Pour les éléments traces : 1 à 2,5 g d'échantillon dans 100 ml. Après élimination des acides, la reprise du résidu nécessite 5 à 10 % d'acide chlorhydrique concentré. Dans ces solutions d'attaque, les concentrations extrêmes en éléments majeurs susceptibles de perturber sont indiquées pour des sols tropicaux dans le tableau 9.

La fusion à la soude se pratique sur 0,1 g d'échantillon solubilisé finalement dans 250 ml. Des solutions plus concentrées sont difficiles à préparer. Ce mode d'attaque ne permet donc pas le dosage d'éléments à l'état de traces.

Il faut rappeler que la concentration en sels totaux ne doit pas dépasser 5 % (on peut aller plus haut avec un brûleur spécial) et seulement 3 % avec la flamme au protoxyde d'azote.

Tableau 9

Composition des solutions après attaque acide.

| : Eléments : | : Milieux analysés : | : Solutions d'attaque - : | |
|--------------|----------------------|---------------------------|--------------------|
| | | : Eléments µg/ml : | |
| : | : Oxydes % : | : 1 g/ 250 ml : | : 2,5 g/100 ml : |
| : Si : | : 10 à 90 : | : 200 à 1.800 : | : 1.200 à 11.000 : |
| : Al : | : 5 à 35 : | : 100 à 700 : | : 600 à 4.400 : |
| : Fe : | : 1 à 40 : | : 30 à 1.100 : | : 175 à 7.000 : |
| : Ti : | : 0,2 à 8 : | : 5 à 200 : | : 30 à 1.200 : |
| : Ca : | : 0,1 à 50 : | : 3 à 1.400 : | : 20 à 8.700 : |
| : Na : | : 0,1 à 6 : | : 3 à 170 : | : 20 à 1.000 : |
| : K : | : 0,1 à 2 : | : 3 à 65 : | : 20 à 400 : |
| : Mg : | : 0,1 à 1 : | : 2 à 25 : | : 15 à 150 : |
| : | : | : | : |

Les solutions d'attaque sont diluées de façon à :

- a) amener l'élément dosé dans la gamme de dosage,
- b) augmenter le rapport additif/élément gênant,
- c) introduire le ou les additifs;
- d) uniformiser l'acidité du milieu.

Mode d'introduction des additifs.

Les additifs contre les interactions en phase vapeur peuvent être introduits par un second nébuliseur, mais ceci n'est guère recommandé, car il s'ensuit une perte de sensibilité. En ce qui concerne les interactions en phase condensée, le correcteur doit être nébulisé avec la solution d'analyse. Au lieu de procéder manuellement, on peut monter un Y avant le nébuliseur ou se servir d'une pompe proportionnante. Cette dernière doit effectuer la dilution convenable et introduire le correcteur. Le diluant peut d'ailleurs contenir le correcteur.

Méthode de mesure.

Nous nous en tiendrons à la méthode courante : on mesure les absorptions/étalons de solutions contenant des quantités connues d'élément à doser et celles des solutions inconnues. Après établissement de la courbe d'étalonnage correspondante, on en déduit les concentrations de l'élément dosé dans les solutions inconnues. Ce procédé suppose soit qu'il n'y a pas d'interactions, soit que l'on a trouvé le moyen de les corriger. On s'efforcera d'employer cette méthode le plus souvent possible car c'est la plus simple. Les étalons peuvent parfois ne contenir que le seul sel de l'élément dosé. Tout dosage est en définitive une mesure comparative de l'absorption des atomes neutres obtenus à partir du milieu analysé par rapport à des milieux synthétiques convenables. Nous éviterons donc les traitements chimiques. Dans les cas difficiles, il reste la méthode d'addition avec ses diverses variantes et parfois la méthode des étalons naturels.

Après avoir donné quelques exemples d'élimination des interactions, nous aborderons un autre domaine d'application de nos travaux : celui de certaines méthodes indirectes.

1.2. APPLICATIONS BASEES SUR L'UTILISATION DES MOYENS DE CORRECTION.

Pour être analysables, les échantillons doivent contenir au minimum quelques ppm des éléments, et au moins dix fois plus pour les métaux dont les oxydes sont réfractaires. Dans le cas contraire, ces méthodes ne sont plus applicables directement. Il est entendu que dans tous les cas, les solutions étalons et inconnues contiennent le même acide à la même concentration.

1.2.1. Eléments alcalins.

Lithium : cet élément, étant sensible aux effets en phase condensée, doit être dosé en présence d'un correcteur (La = 0,1 à 0,5 g/100 ml).

Sodium : le dosage direct sur la solution d'attaque par émission de flamme n'est pas valable, il faut employer des étalons complexes ou séparer Al, Fe et Ti par précipitation de leurs hydroxydes. Par contre, en absorption atomique, le sodium est pratiquement exempt d'interaction. On améliore la précision en ajoutant aux étalons un tampon d'ionisation (KCl = 1 g/100 ml).

Potassium : quelques interactions sont à craindre, mais elles sont facilement corrigées par le lanthane à raison de 1 g dans 100 ml de solution d'analyse. Néanmoins, la méthode la plus simple est encore l'émission de flamme.

Rubidium-Césium : en raison de leur effet, les ions chlorure ne doivent pas être présents en excès et en tout cas, il est nécessaire de niveler leur concentration dans les solutions étalons et d'analyse. En dehors de cela, un tampon d'ionisation est indispensable (KCl est à éviter pour doser le rubidium).

1.2.2. Éléments alcalino-terreux.

Magnésium : bien que perturbé, cet élément est déterminé sans séparation chimique préalable, avec une très grande précision. À partir de 0,5 g de lanthane pour 100 ml (silice éliminée), la correction est totale. Il est presque toujours possible de profiter de cette addition pour diluer au minimum 10 fois la solution d'attaque; ce qui parfait la correction ; sinon on passe à 1 g de lanthane pour 100 ml. L'absorption atomique est sans aucun doute la méthode de référence pour le magnésium.

Calcium : ce dosage est difficile en raison des interactions en phase condensées. Il ne doit subsister que des traces de silice. Il faut diluer la solution au minimum 10 fois et mieux 20 fois en présence de lanthane (1 g/100 ml) pour que la correction soit satisfaisante ; dans ces conditions, le calcium est parfaitement déterminable sans séparation chimique. S'il n'y a pas suffisamment de calcium pour pouvoir diluer ($\text{Ca}^{2+} < 1 \mu\text{g/ml}$) ou si la silice est en solution, l'étalonnage doit comprendre en plus du correcteur, les principaux éléments de la matrice. On peut de plus faire appel à la flamme au protoxyde d'azote avec le lanthane qui servira aussi de tampon d'ionisation. Enfin pour les très faibles teneurs en calcium et les matrices très gênantes, il y a lieu de séparer les hydroxydes (Al, Fe, Ti) par précipitation à l'ammoniaque.

Strontium : les précautions à prendre sont les mêmes que pour le calcium. Mais les effets dépressifs étant plus prononcés ici, il convient de diluer au minimum de 20 à 50 fois (flamme air- C_2H_2). La flamme $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ autorise toutefois une moins grande dilution. Lorsque ces dilutions sont incompatibles avec la teneur en strontium de l'échantillon ($\text{Sr} < 80 \text{ ppm}$), le dosage n'est plus possible sans séparation chimique.

1.2.3. Éléments peu perturbés : Cu, Zn, Mn, Co, Ni, Pb.

Ces éléments peuvent souvent être déterminés par rapport à des étalons simples, ne contenant que le sel de l'élément, compensés seulement en acide.

Pour le zinc, le manganèse et le nickel, il est bon cependant d'ajouter du chlorure de lanthane aux solutions étalons et inconnues de façon à avoir finalement $La = 1$ g/100 ml. Pour ce faire, on effectue une dilution minimale (au 9/10e) car il s'agit là d'éléments à l'état de traces dans les roches et les sols. Le lanthane est aussi destiné à augmenter la salinité totale des solutions étalons pour pallier les effets physiques.

Dans tous les cas et surtout aux faibles teneurs, on améliore la précision des dosages par l'emploi de solutions étalons complexes contenant les principaux éléments de la matrice en concentrations moyennes, à déterminer selon le type d'échantillon.

Le dosage du zinc comporte des risques importants de contamination qu'il convient de bien distinguer des interactions.

Les faibles teneurs de ces éléments dans bien des milieux naturels exigent de procéder à des ~~extractions-concentrations~~ (formation d'un complexe organique extrait par un solvant convenable). De plus, on exploite l'effet exaltateur des substances organiques en nébulisant directement l'extrait dans la flamme. Dans ces conditions, les interactions ne posent plus de problème.

1.2.4. Fer.

En flamme oxydante ou stoéchiométrique, le fer n'est pas d'avantage perturbé que le manganèse. En flamme réductrice, les interactions sont nombreuses et importantes mais il y est beaucoup plus sensible. Aussi l'avons-nous choisie. Par rapport à des étalons simples, nous avons relevé des erreurs, par excès atteignant 30 % en Fe_2O_3 . Le lanthane (1 g/100 ml) a donc été essayé contre ces effets de matrice. L'accord avec la colorimétrie à l'autoanalyseur est alors excellent.

1.2.5. Chrome, molybdène.

Dosés en flamme air-C₂H₂ incandescente, ces éléments sont sujets à d'importantes interactions en phase condensée. On les corrige en général avec 1 à 2 g de chlorure d'ammonium pour 100 ml. Ainsi que nous l'avons montré, le lanthane, à raison de 1 g/100 ml est aussi efficace.

Rappelons que le molybdène, étant donné sa concentration dans les sols (en moyenne 0,1 à 1 ppm) n'est dosable qu'après extraction-concentration.

1.2.6. Éléments nécessitant la flamme N₂O-C₂H₂.

Aluminium : par rapport à des étalons simples, compensés en ions chlorure, on obtient déjà des résultats en bon accord avec la colorimétrie à l'ériochrome cyanine. On améliore le dosage en ajoutant une quantité moyenne de fer (à déterminer selon les échantillons) aux étalons. En présence de silice, il faut ajouter du lanthane pour corriger son effet dépressif.

Silicium : tant qu'il est l'élément majeur, il est peu perturbé. Des étalons contenant seulement du métasilicate de sodium conviennent. Néanmoins, il est utile d'ajouter un tampon d'ionisation (NaCl ou même LaCl₃). Étant donné la faible sensibilité du silicium, on ne peut guère espérer le doser avec une précision meilleure que ± 3 % à 5 %.

Titane : sa sensibilité est faible, il faut l'accroître par addition soit de HF (0,1 % de l'acide concentré) soit NH₄F (1 g/100 ml) soit encore de NaF (ce dernier présente l'avantage d'assurer simultanément la désionisation du titane). À la place du fluor, nous recommandons d'employer l'ion ammonium dont l'effet est semblable mais qui est plus maniable. Ces exaltations dépendent du système nébuliseur-brûleur à prémélange employé.

Les effets de l'aluminium et du fer sont également liés au système d'atomisation. En fonction des milieux analysés, les concentrations moyennes de ces deux métaux doivent donc aussi être ajoutées aux étalons. L'addition de lanthane empêcherait bien sûr, une éventuelle exaltation par les ions fluorure .

Vanadium : à partir d'une concentration de 1 µg/ml dans la solution d'analyse, cet élément est facilement dosable. En présence d'aluminium, les étalons doivent en contenir également au moins 300 µg/ml afin d'optimaliser son action.

Baryum : sa détermination dans les milieux naturels surtout à l'état de traces est difficile. En présence de beaucoup de calcium, il est préférable de choisir sa raie d'ion à 455,4 nm, qui est d'ailleurs la plus sensible (toutefois si un tampon d'ionisation est ajouté, la raie d'atome est encore plus sensible). Lanthane et strontium perturbent à 455,4 nm. Il reste donc à employer des étalons complexes contenant les principaux éléments de la matrice. Le baryum ainsi que l'aluminium, le vanadium et le calcium sont plus sensibles en émission dans la flamme au protoxyde d'azote-acétylène et, avec les brûleurs à prémélange, les perturbations sont les mêmes qu'en absorption.

Remarque : nous avons traité par ailleurs de l'emploi des solvants et des substances exaltatrices (NaF, oxine...) qui sont surtout destinés à améliorer la sensibilité des dosages.

2 - METHODES INDIRECTES. APPLICATIONS FONDEES SUR L'EXPLOITATION PURE ET SIMPLE DES INTERACTIONS.

=====

Bien que nous ayons considéré jusqu'ici les interactions comme des phénomènes très gênants, il faut noter qu'elles ne présentent pas que des inconvénients : elles peuvent être utilisées à des fins analytiques.

L'effet des corps gênants étant relié quantitativement à leur concentration, il devient possible d'en déduire leur teneur. Pour ce faire, on utilise exclusivement les interactions en phase condensée. Les autres sont peu reproductibles. Il s'agit donc ici, contrairement à ce que nous nous sommes efforcés d'obtenir dans le paragraphe précédent, de favoriser les perturbations (ainsi d'ailleurs qu'il a été parfois fait afin de pouvoir mieux les étudier). Dans ce but il faut :

- choisir des conditions de nébulisation défavorables (brûleur à injection directe, semi-prémélange...),
- diminuer la température (flamme peu énergétique, brûleur refroidi),
- adopter des conditions de flamme inadéquates (composition, région) etc...

Précisons que nous avons peu expérimenté ces types de dosages. En effet, l'emploi de ces méthodes est très limité. Généralement, la complexité des milieux analysés empêche le dosage. Il est bien évident, qu'en présence d'autres éléments perturbateurs, la détermination n'est plus spécifique. Néanmoins, lorsqu'il s'agit de milieux simples, de composition bien déterminée, certains éléments, le fluor par exemple, peuvent être dosés de façon aussi satisfaisante que par les méthodes classiques, et souvent plus simplement. Bien que ces méthodes soient encore à l'étude, indiquons quelques-unes des possibilités offertes.

2.1. DOSAGE DE SUBSTANCES PERTURBATRICES.

Principe : utilisation des effets dépressifs ou exaltateurs de ces substances sur l'absorption d'un élément particulier.

Silicates, phosphates, sulfates : en présence de 20 µg/ml de calcium ou de strontium, on détermine les silicates si le silicium se trouve entre 4 et 10 µg/ml, les phosphates si le phosphore est entre 4 et 20 µg/ml et les sulfates si le soufre est entre 10 et 30 µg/ml. SINGHAL et al, 1968, donnent une technique de dosage des phosphates dans les roches, les eaux, les aciers... utilisant leur effet dépressif sur le strontium.

L'aluminium qui perturbe nombre d'éléments est également dosable entre 4 et 40 µg/ml dans des conditions analogues. Il fut d'ailleurs déjà déterminé par émission de flamme grâce aussi à son action sur le calcium. Mais aujourd'hui, ce métal est dosable directement. L'augmentation du nombre d'atomes libres de fer étant proportionnelle à la concentration en aluminium entre 0,05 et 0,3 µg/ml, REUTER, 1967 et 1968, suggère d'utiliser ce phénomène pour déterminer l'aluminium. Ce serait le seul exemple de dosage indirect au moyen d'une interaction en phase vapeur.

Fluorures : en flamme air-gaz de ville ou air-propane (mais non air-acétylène), leur effet dépressif sur le magnésium (12 µg/ml) permet de doser le fluor entre 0,2 et 20 µg/ml (BOND et O'DONNELL, 1968). Naturellement, les nombreux ions qui perturbent le magnésium gênent. Une autre technique consiste à exploiter l'effet exaltateur des fluorures sur le zirconium (500 µg/ml dans la flamme $N_2O-C_2H_2$). Elle est moins sensible (F^- entre 5 et 200 µg/ml) mais il y a peu d'interactions. Toutefois, un désioniseur est utile, surtout si les étalons sont préparés à partir du fluorure de sodium.

Azote : l'absorption atomique du zirconium est également augmentée par l'azote de nombreux composés. BOND et WILLIS, 1968, proposent une méthode de dosage de l'ammoniac

de 2 à 85 µg/ml. Entre ces limites, l'exaltation de l'absorption du zirconium (500-1800 µg/ml) est proportionnelle à la concentration en NH_3 .

Protéines : grâce à leur effet dépressif sur le calcium (15-25 µg/ml), les protéines (glucose oxydase, ribonucléase par exemple) peuvent être dosées si leur concentration n'exède pas $2,5 \times 10^{-4}$ g %.

Note : les limites supérieures des teneurs dosables peuvent être élevées, il suffit d'augmenter la concentration de l'élément perturbé.

2.2. DOSAGE DE CORPS ANTIPERTURBATEURS.

Principe : utilisation de la restauration par ces corps de l'absorption d'un élément particulier, supprimée par une autre substance ajoutée en concentration constante.

Glucose : de 10^{-6} à $5 \cdot 10^{-6}$ M, le glucose, dans une solution contenant 15 µg/ml de calcium en présence de 40 µg/ml de SO_4^{2-} , accroît linéairement l'absorption atomique du calcium inhibée par les ions sulfate (CHRISTIAN et FELDMAN, 1968). D'autres sucres et d'autres substances (éthylène-glycol, glycérol) doivent pouvoir être déterminés de la même façon, leurs effets étant comparables. De meilleurs résultats peuvent être obtenus en se servant plutôt de la correction de l'interaction des phosphates sur le calcium ou le strontium.

Lanthans : très peu sensible directement, cet élément peut être déterminé entre 1 et 50 µg/ml en présence de 1 µg/ml de magnésium et de 30 µg/ml d'aluminium. L'addition de 0,4 g d'acide citrique pour 100 ml, permet d'obtenir une courbe de correction de l'interaction de Al/Mg mieux définie.

On pourrait envisager bien d'autres dosages. Toutes les possibilités offertes sont loin d'être explorées. Mais nous n'insisterons pas davantage, ces applications étant limitées à cause des autres interactions possibles. Ces quelques exemples constituent une partie des méthodes dites "indirectes" étendant le champ d'application de l'absorption atomique aux éléments dont l'absorption directe est peu sensible et aux corps indosables directement : anions inorganiques, composés organiques. Les autres méthodes indirectes quoiqu'intéressantes sont sans rapport avec notre sujet.

C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S

Si l'étude des interactions est le plus souvent effectuée en vue des applications analytiques, il ne faut pas oublier qu'elle revêt certainement une importance plus grande encore en ce qui concerne l'étude générale des réactions dans le "solvant flamme". Aussi avons-nous visé à une meilleure compréhension de ce qui se passe dans les flammes. Avant de résumer nos résultats, remarquons que la plupart des chercheurs se sont limités à l'étude d'un phénomène particulier caractéristique. Le calcium, notamment, parce que très perturbé se prête bien à ce genre d'investigation. Notre étude est étendue puisqu'elle porte sur l'effet d'une vingtaine d'espèces chimiques (sans compter les substances organiques) sur quelque 22 éléments. Nous avons voulu, ainsi, nous faire une idée d'ensemble des interactions chimiques et montrer la quasi-universalité de certains processus.

Les interactions chimiques interviennent à divers degrés sur tous les éléments. Heureusement, dans certaines conditions, certains effets peuvent être considérés comme négligeables. Notre ignorance relative des processus en milieu simple, c'est-à-dire en présence de la solution du seul sel de l'élément dosé (ce qui ne facilite évidemment pas l'interprétation en milieu complexe) nous a conduit à préciser certains points. Dans le processus de la production d'atomes libres, on omet souvent l'étape de la décomposition qui prend place simultanément avec la fusion et la volatilisation. Cette étape est fondamentale. Il se forme ainsi des oxydes (monoxydes ou oxydes supérieurs) qui sont plus difficiles à décomposer et à volatiliser que les sels correspondants. Pratiquement, on peut dire que la presque totalité des atomes qui ne sont pas libres dans les flammes se trouvent combinés sous forme d'oxydes stables solides. Nous montrons que les molécules gazeuses de monoxydes présentes dans les flammes proviennent en grande partie de la recombinaison des atomes libres du métal à l'oxygène. Pour maintenir les atomes à l'état libre on a donc intérêt pour certains éléments, à ce que la pression partielle de l'oxygène soit la plus basse possible (flamme réductrice).

Les réactions de décomposition sont lentes alors que la volatilisation est rapide à la température de la flamme. La température d'ébullition de la plupart des oxydes formés étant très élevée, la génération des atomes libres à partir de ces oxydes se trouve sérieusement compromise. Nous devons donc admettre que certains sels peuvent se volatiliser partiellement avant d'être décomposés en oxydes (par exemple les chlorures). Par conséquent

les sels facilement décomposés en oxydes (nitrates) fourniront moins d'atomes libres. Certains sels ne donnent pas d'oxyde ; ils peuvent être alors volatils (AlF_3) ou plus ou moins réfractaires $[Ca_3(PO_4)_2]$. Nous expliquons ainsi les différences de sensibilité parfois observées quand on mesure l'absorption d'une même concentration d'un élément introduit sous forme de différents sels. La cinétique des réactions dans la flamme doit donc être prise en considération. Disons tout de suite, encore que nous y reviendrons, que la nature de la combinaison dans laquelle le métal est engagé (soit initialement, soit par suite de la formation d'un composé nouveau) est déterminante. C'est en ce sens qu'on peut dire que toutes les interactions en phase condensée sont anioniques. Le plus difficile paraît donc bien être d'obtenir une vapeur moléculaire de l'élément / Sa conversion en vapeur atomique, c'est-à-dire la dissociation moléculaire proprement dite ne semble généralement pas présenter de difficulté particulière.

En milieu complexe, c'est-à-dire en présence des corps accompagnant l'élément dosé dans le milieu analysé, nous avons mis en évidence la formation de certains composés que nous rendons responsables des interactions mutuelles observées. Ces composés de formule générale $A_x B_y O_z$ sont plus ou moins réfractaires. Ce sont principalement des oxydes doubles métalliques quand A et B sont des métaux. Nous en avons identifié quelques uns, mais on en pourra découvrir certainement beaucoup d'autres. En effet, les éléments dosés (et pas seulement le magnésium et les alcalino-terreux) peuvent se combiner avec les éléments gênants suivants : Al, B, Be, Cr, Fe, Ga, Hf, In, Mn, Mo, Si, Ti, U, V, W, Zr... Ces composés se constituent au moment de la formation des micro-cristaux, à partir des oxydes simples correspondants. Il s'agit donc d'interactions en phase condensée : les plus gênantes. Par disparition d'oxydes simples, l'équilibre est ainsi déplacé dans le sens de leur formation. Le déficit d'atomes libres augmente donc encore. Ces oxydes doubles métalliques appartiennent à deux catégories principales, un premier groupe de formule BA_2O_4 possède la structure du spinelle ($MgAl_2O_4$) et un second groupe BAO_3 celle de la perovskite ($CaTiO_3$) ou de l'ilménite ($FeTiO_3$). Les composés du type perovskite sont les plus stables dans les flammes. Dans certains cas, on ne note pas la formation de composés définis (par exemple pour les effets mutuels entre magnésium et calcium). Mais les micro-cristaux formés au moment de la dissociation, contiennent les éléments présents et il est évident que ces solutions solides n'en sont pas moins susceptibles de modifier l'atomisation. Dans les composés $A_x B_y O_z$, remarquons que A peut être un élément non métallique. Nous avons donc considéré les sels d'acides oxygénés comme des oxydes doubles mixtes. Ainsi l'effet de certains anions peut être rattaché à celui des

cations (PO_4^{3-} avec le calcium forme $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ou $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Inversement d'ailleurs, il est possible d'assimiler beaucoup d'interactions à des effets d'anions (en remplaçant par exemple le cation aluminium par l'anion aluminate). L'existence des composés dont il vient d'être question était soupçonnée depuis quelque temps mais il n'avait pas été possible d'en apporter la preuve. Nos recherches sur ce point, avec l'essai de synthèse de nos nombreuses observations, constituent donc la partie originale de ce travail.

Nous n'avons pas étudié spécialement l'action des substances organiques. Toutefois, en nous basant sur les conclusions de quelques chercheurs, nous pensons que l'on peut parfaitement assimiler l'effet chimique de ces corps à une interaction d'anion. Simplement, le sel organique sera généralement encore plus aisément volatilisé avant de donner un oxyde que le sel minéral.

Dégageons à présent nos conclusions sur les mécanismes de correction des interactions. En définitive, il existe deux classes de correcteurs. Le correcteur proprement dit bloque l'élément gênant en formant préférentiellement avec lui un composé très stable dans la flamme. Le lanthane par exemple combine l'aluminium en formant LaAlO_3 qui figure parmi les oxydes doubles les plus stables (structure de type perovskite). Il est donc très efficace. Si un excès de réactif aide au déplacement de l'équilibre dans le sens désiré, certains éléments n'en possèdent pas moins une grande affinité l'un pour l'autre. Nous venons d'en citer un exemple. L'autre classe comprend les chélateurs, protecteurs et volatiliseurs. Puisqu'un chélateur comme l'oxine retarde la décomposition des sels en oxydes simples, la formation d'oxydes doubles se trouve donc empêchée. Cette conclusion est confirmée par le fait que l'association correcteur-chélateur (La + oxine par exemple) est plus efficace que chacun des réactifs séparément. On observe que certains corps, inertes chimiquement semble-t-il (glycérol, sucres...) sont presque aussi efficaces que les chélateurs. Répétons-le, au moment de la dessiccation, toutes les substances présentes dans les micro-cristaux influent sur l'atomisation même si elles ne forment pas de combinaisons définies. L'idée guide et maîtresse dans cette étude réside dans ce qui se passe au moment de la cristallisation : c'est des propriétés de ces constructions dont dépend l'atomisation.

On pensait que les équilibres d'ionisation n'étaient perturbés que par des métaux à bas potentiel d'ionisation. Nous montrons d'une part, que d'autres éléments (Al, La, Si...) peuvent être ionisés dans les flammes chaudes, et d'autre part, que les acides aussi ont une action sur ces équilibres d'ionisation. Enfin, nous espérons avoir montré aussi que

l'ionisation dans les flammes n'est pas seulement d'origine purement thermique.

Ainsi dans l'étude de ces problèmes, la notion de dynamique des réactions dans les flammes doit être constamment présente à l'esprit. La plupart des interactions résultent en effet de la perturbation en milieu complexe des équilibres auxquels l'élément dosé participe dans les flammes en milieu simple, aussi bien en phase condensée qu'en phase vapeur.

*
* *

B I B L I O G R A P H I E

OUVRAGES GENERAUX

- ALKEMADE, C.T.J.; HERRMANN, R. (1963) - Chemical analysis by flame photometry. Chemical Analysis, 14, Interscience, New York.
- CHARLOT, G. (1966) - Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale, Masson, Paris.
- GAYDON, A.G., WOLFARD, H.G. (1953) - Flames, their structure, radiation and temperature. Chapman and Hall, London.
- MAVRODINEANU, R., BOITEUX, H. (1954) - L'analyse spectrale quantitative par la flamme, Masson, Paris.
- MAVRODINEANU, R., BOITEUX, H. (1965) - Flame spectroscopy. John Wiley, New York.
- POLUEKTOV, N.S. (1961) - Techniques in flame photometric analysis. Consultants Bureau, New York.
- RAMIREZ-MUNOZ, J. (1968) - Atomic absorption spectroscopy and analysis by atomic absorption flame photometry, Elsevier, New York.
- ROUSSELET, F. (1968) - Spectrophotométrie par absorption atomique appliquée à la biologie S.E.D.E.S., Paris.

ARTICLES (périodiques et congrès), PARTIES D'OUVRAGES et DOCUMENTS DIVERS

- ADAMS, P.B., PASSMORE, W.D. (1966) - Critical factors in the determination of the alkaline earth elements in glass by atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 38-4, pp. 630-632.
- ALKEMADE, C.T.J., (1969) - Fundamental aspects of decomposition, atomisation, and excitation of the sample in the flame, dans Flamme Emission and Atomic Absorption Spectrometry, Ed. Dean, J.A., Rains, T.C., 1, Marcel Dekker, New York.
- ALLAN, J.E. (1962) - Review of recent work in atomic absorption spectroscopy. Spectrochim. Acta. 18-5, p. 605.
- AMOS, M.D., THOMAS, P.E. (1965) - The determination of aluminium in aqueous solution by atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta., 32, pp. 139-147.

- AMOS, M.D., WILLIS, J.B. (1966) - Use of high temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy. Spectrochimica Acta., 22, pp. 1325-1343.
- BABKO, A.K. (1955) - Physico-chemical Analysis of complex compounds in solution. Academy of Sciences of the Ukraine, Kiev.
- BAKER, C.A., GARTON, F.W.J. (1961) - A study of interferences in emission and absorption flame photometry U.K. At. Energy Authority, Res. Group. Rept., AERE-R-3490, p. 21.
- BARNES, L.Jr., (1966) - The determination of chromium in low alloy steels by atomic absorption spectrometry, Anal. Chem., 38-8, pp. 1083-1085.
- BILLINGS, G.K. (1965) - Light scattering in trace elements analysis by atomic absorption. Atomic Absorption Newsletter., 4, pp. 357-361.
- BOND, A.M., O'DONNELL, T.A. (1968) - Determination of fluoride by atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 40-3, pp. 560-563.
- BOND, A.M., WILLIS, J.B. (1968) - Enhancement of zirconium atomic absorption by nitrogen-containing compounds and its use in the determination of ammonia, Anal. Chem., 40, pp. 2087-2090.
- BOROVICK-ROMANOVA, T.F. (1938) - Effect of sodium, potassium and lithium salts introduced into the flame on the intensity of the rubidium line, C.R. Acad. Sci. URSS, 21-7, pp. 328-331.
- BOWMANN, J.A., WILLIS, J.B. (1967) - Some applications of the nitrous oxide-acetylene flame in chemical analysis by atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 39, p. 1210.
- BRABSON, J.A., WILHIDE, W.D. (1954) - Flame photometric determination of calcium in wet process phosphoric acid. Anal. Chem., 26, pp. 1060-1061.
- CHRISTIAN, G.D., FELDMAN, F.J. (1968) - Determination of nonmetals by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chim. Acta, 40, pp. 173-179.
- DAGNALL, R.M., WEST, T.S. (1964) - Observations on the atomic absorption spectroscopy of lead in aqueous solution, in organic extracts, and in gasoline. Talanta, 11, p. 1553.
- DAVID, D.J. (1960) - The determination of exchangeable sodium, potassium, calcium and magnesium in soils by atomic absorption spectrophotometry. Analyst, 85, pp. 495-503.
- DAVID, D.J. (1961) - Determination of molybdenum by atomic absorption spectrophotometry. Analyst, 86, p. 730.

- DAVID, D.J. (1962 a) - The elimination of interferences in atomic absorption spectrochemical analysis. Conf. Anal. Chem. Appl. Spectrosc., Pittsburg.
- DAVID, D.J. (1962 b) - Determination of strontium in biological material and exchangeable strontium in soils by atomic-absorption spectrophotometry. Analyst, 87, pp. 576-585.
- DAVID, D.J. (1964) - Recent developments in atomic-absorption analysis, Spectrochim. Acta, 20-7, p. 1185.
- DAVID, D.J. (1968) - The suppression of some interferences in the determination of molybdenum by atomic absorption spectroscopy in an air-acetylene flame. Analyst, 93-1103, pp. 79-82.
- DEAN, J.A. (1960) - Flame Photometry. Mc Graw-Hill, New York, p. 354.
- DEAN, J.A. (1966) - Developments in flame emission and flame absorption photometry, dans Developments in Applied Spectroscopy, Plenum Press, New York, 5, pp. 317-330.
- DEBRAS-GUEDON, J. (1968) - Contribution à l'étude du mécanisme d'action des composés organiques sur l'émission spectrale des éléments dans la flamme oxy-acétylénique. Thèse, Paris.
- De WAELE, M., HARJADI, W. (1969) - Effet de la concentration sur la hauteur optimale de mesure en absorption atomique dans la flamme, Anal. Chim. Acta, 45, pp. 21-25
- DICKSON, R.E., JOHSON, C.M. (1966) - Interference associated with the determination of calcium by atomic absorption. Applied Spectroscopy, 20-24, pp. 214-218.
- Du PREEZ, P. (1966) - Determination of copper and zinc in sugar cane leaves by atomic-absorption. Proc. of the South African Sugar Technologists' Ass., pp. 234-240.
- ELWELL, W.T., GIDLEY, J.A.F. (1961) - The determination of lead in copper-base alloys and steel by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chim. Acta, 24, pp. 71-78.
- FASSEL, V.A., BECKER, D.A. (1969) - Chemical or solute vaporization interferences in flame atomic emission and absorption spectrometry. Alkaline earth anion systems. Anal. Chem., 41-12, pp. 1522-1526.
- FASSEL, V.A., CURRY, R.H., KNISELEY, R.N. (1962) - Flame spectra of the rare earth elements. Spectrochim. Acta, 18, pp. 1127-1153.
- FASSEL, V.A., RASMUSON, J.O., COWLEY, T.G. (1968) - Spectral line interferences in atomic absorption spectroscopy. Spectrochim. Acta, 23 B-9, pp. 579-586.
- FISHMAN, M.J., DOWNS, S.C. (1966) - Methods for analysis of selected metals in water by atomic absorption. U.S. Geol. Surv. Water supply paper, 1540-C, p. 30.
- FULTON, A., BUTLER, L.R.P. (1968) - The influence of flames on the interference of iron on strontium in atomic absorption spectrometry. Spectrosc. Letters, U.S.A., 1-7, pp. 317-325.

- GIAMMARISE, A. (1966) - The use of ammonium chloride in analyse of chromium samples containing iron. Atom. Abs. Newsletter, 5-5, pp. 113-114.
- GIBSON, J.H., GROSSMAN, W.E.L., COOKE, W.D. (1963) - Excitation processes in flame spectrometry. Anal. Chem., 35-3, pp. 266-277.
- GILBERT, P.T. (1962) - Absorption flame photometry. Anal. Chem. 34-5, p. 210.
- GILBERT, P.T. (1963) - Chimiluminescent flame spectrophotometry, Proc. Collog. Spectros. Intern. 10th, Univ. Maryland, p. 171.
- GIRAUD, J.L. (1967) - Utilisation des solvants organiques en spectroscopie d'émission de flamme et en absorption atomique. Application au dosage des traces d'or dans les minerais arséniés de cobalt. Thèse, Lyon.
- GIRAUD, J.L., ROBIN, J. (1967) - Influence des solvants en absorption atomique, dans proceedings of the XIV C.S.I., Debrecen, Hungary, pp. 1169-1179.
- HALLS, D.J., TOWNSHEND, A. (1966) - A study of some interferences in the atomic absorption spectrophotometry of magnesium. Anal. Chim. Acta, 36-3, pp. 278-285.
- HARRISON, W.W., WADLIN, W.H. (1969) - Magnesium spinel interference in air-acetylene vs. nitrous oxide-acetylene flames in atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 41-2, pp. 374-376.
- HARTLAGE, F.R. Jr. (1967) - Effect of amine on atomic absorption analysis. Anal. Chim. Acta, 39-2, pp. 273-275.
- HOLLANDER, T. (1964) - Self-absorption, ionization and dissociation of metal vapor in flames, Thèse, Utrecht.
- HULDT, L. (1948) - Eine spektroskopische untersuchung des elektvischen lichtbogen und der azetylen-luftflamme, Thèse, Uppsala.
- HULDT, L., LAGERQVIST, A. (1950) - The dissociation energies of alkaline earth oxides. Arkiv Fysik 2, pp. 333-336.
- JANAUER, G.E., SMITH, F.R., MANGAN, J. (1967) - Ionisation interference in the atomic absorption spectrophotometry of rubidium and cesium, Atomic Absorption Newsletter, 6-1, pp. 3-5.
- JAWOROWSKI, R.J., WEBERLING, R.P. (1966) - Spectral interference, Atomic Absorption Newsletter, 5-6, p. 125.
- JOB, P. (1928) - Recherches sur la formation de complexes minéraux en solution, et sur leur stabilité. Ann. Chim., Paris, 10-9, p. 113.
- KINSON, K., BELCHER, C.B. (1964) - The determination of nickel in iron and steel by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chim. Acta. 30, p. 64.

- KINSON, K., HODGES, R.J., BELCHER, C.B. (1963) - The determination of chromium in low-alloy irons and steels by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chim. Acta., 29, p. 134.
- KIRKBRIGHT, G.F., PETERS, M.K., SARGENT, M., WEST, T.S. (1968) - Temperature profiles in nitrous oxide supported acetylene flames at atmospheric pressure. Talanta, 15, p. 663.
- KIRKBRIGHT, G.F., PETERS, M.K., WEST, T.S. (1967) - Emission spectra of nitrous oxide supported acetylene flames at atmospheric pressure. Talanta, 14, p. 789.
- KOIRTYOHANN, S.R., PICKETT, E.E. (1966) - Spectral interferences in atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 38-4, pp. 585-587.
- LAURENT, (1968) - Grandeurs et servitudes de la normalisation. Chim. Anal., 50-55, p. 267.
- LEITHE W., HOFER, A. (1961) - Dosage du magnésium par spectrophotométrie d'absorption atomique. II Dosage du magnésium dans les alliages d'aluminium. Mikrochim. Acta, 2, p. 277 (en allemand).
- LEVERT, J.M. (1968) - Problèmes posés par le dosage de l'argent en spectrophotométrie d'absorption atomique, dans la Photométrie d'Absorption Atomique dans la Flamme, C.R. A., Gembloux, Belgique, pp. 63-112.
- LOCKYER, R., SCOTT, J.E., SLADE, S. (1961) - Enhancement of atomic absorption in the flame by organic solvents. Nature, 189-4767, pp. 830-831.
- MANDELSTAM, S.L. (1939) - Use of flame in spectrum analysis. C.R. Acad. Sci. U.R.S.S., 22-7, pp. 403-406.
- MANNING, D.C. (1966) - The nitrous oxide-acetylene flame in atomic absorption spectroscopy, Atom. Abs. Newsletter, 5-6, pp. 127-134.
- MANNING, D.C., CAPACHO-DELGADO, L. (1966) - Dissociation and ionisation effects in atomic absorption spectrochemical analysis. Anal. Chim. Acta., 36-3, pp. 312-318.
- MANNING, D.C., FERNANDEZ, F. (1968) - Cobalt spectral interference in the determination of mercury. Atomic Absorption Newsletter, 7-1, p. 24.
- MANNING, D.C., TRENT, D.J., SPRAGUE, S.; SLAVIN, W. (1965) - Hollow-cathode lamps and low temperature flames for the determination of sodium and potassium by atomic absorption spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter, 4-4, p. 255.
- MARSHALL, G.B., WEST, T.S. (1967) - Determination of traces of calcium, magnesium, iron and nickel in aluminium salts by atomic absorption spectrophotometry with a microwave-excited source and hollow-cathode lamps. Talanta, 14-7, pp. 823-831.
- Mc PHERSON, G.L. (1965) - Atomic absorption spectrophotometry as an analytical tool in a metallurgical laboratory. Atomic Absorption Newsletter, 4, p. 186.

- MONTGAREUIL, P.G. de, (1954) - Contribution à l'étude des interactions chimiques dans les flammes, Thèse, Paris.
- MOSTYN, R.A., CUNNINGHAM, A.F. (1966) - Determination of molybdenum in ferrous alloys by atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 38-1, pp. 121-123.
- PINTA, M. (1964) - Application de l'absorption atomique à l'analyse des sols et des plantes. Comm. au 1er Séminaire Perkin-Elmer sur l'absorption atomique.
- PINTA, M., RIANDEY, C. (1967 a) - Analyse des milieux naturels (roches, sols, eaux, plantes) par spectrométrie d'absorption atomique, C.R. réunion G.A.M.S., 25 Janvier.
- PINTA, M., RIANDEY, C. (1967 b) - Application de la flamme protoxyde d'azote-acétylène à l'analyse des milieux naturels, C.R. réunion G.A.M.S., 15 Mars.
- PINTA, M., RIANDEY, C. (1968) - Les effets de matrice dans le dosage des traces par absorption atomique, Coll. Nation. C.N.R.S., Nancy, 3, 13 p., et Actes publiés en 1970, p. 237.
- PINTA, M., RIANDEY, C. (1969) - Détermination des traces dans les sols et les roches par spectrophotométrie d'absorption atomique, XXIXème Congrès du G.A.M.S., Sept. 1968, Méthodes Physiques d'Analyse, 5-1, pp. 76-85.
- PINTA, M., RIANDEY, C. (1970) - Les effets de matrice et leur correction dans le dosage de traces dans les sols et les roches par absorption atomique, XVème Coll. Spectro. Inter., Madrid, Mai 1969, Boletín Geológico y minero, 80-5, pp. 465-474.
- PLATTE, J.A., MARCY, V.M. (1965) - Atomic Absorption Spectrophotometry as a tool for the water chemist. Atomic Absorption Newsletter, 4, p. 289.
- POLUEKTOV, N.S. (1962) - Additional data on interferences in flame photometry dans le livre Analytical Chemistry, Ed. West P.W., MacDonald, A.M.G. West, T.S. Elsevier, pp. 302-306.
- POLUEKTOV, N.S., NIKONOVA, M.P. (1958) - Mutual effect of elements on the intensity of radiation in a flame. Zhur. Anal. Khim., 13, pp. 635-642.
- PRICE, W.J. (1969) - Analyse des oxydes par absorption atomique. C.R. réunion du G.A.M.S., 13 Juin.
- PUNGOR, E., SZASZ, A. (1967) - Zur frage der flammenphotometrischen anionenstörung untersuchung der aluminiumstörung dans proc. of the XIV C.S.I., Debrecan, Hungary, pp. 1125-1134.
- RAINS, T.C., ZITTEL, H.E., FERGUSON, M. (1963) - Elimination of anionic interferences, in the flame spectrophotometric determination of calcium. Talanta, 10, p. 367.

- RAMAKRISHNA, T.V., ROBINSON, J.W., WEST, P.W. (1966) - The determination of calcium and magnesium by atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta, 36-1, pp. 57-64.
- RAMAKRISHNA, T.V., ROBINSON, J.W., WEST, P.W. (1967) - Determination of copper, cadmium and zinc by atomic absorption spectroscopy., Anal. Chim. Acta, 37, pp. 20-26.
- RAMPON, H. (1969) - Etude des interférences en spectrométrie d'absorption atomique, Chim. Anal., 51-12, pp. 627-638. photo
- REID, R.W., SUGDEN, T.M. (1962) - Electronic excitation of metallic hydroxides MOH in hydrogen flame gases. Discussions Faraday Soc., 33, pp. 213-227.
- REUTER, W. (1967 et 1968) - Inter elemental and anionic interferences in the atomic absorption spectroscopy of iron and nickel, XIIIe Coll. Spectrosc. Internation., Ottawa, n° 70 et A. Hilger Ltd, pp. 289-290.
- ROBINSON, J.W. (1960) - Effect of organic and aqueous solvents on flame photometric emission and atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta, 23-25, pp. 479-487.
- ROBINSON, J.W., SACHDEV, S.L., WEST, P.W. (1967) - Determination of vanadium by atomic absorption spectrophotometry.; Anal. Chim. Acta, 37, pp. 12-19.
- ROCCHICCIOLI, C., TOWNSHEND, A. (1968) - Some interferences in the atomic absorption spectrophotometry of calcium. Anal. Chim. Acta, 41-1, pp. 93-98.
- RUBESKA, I. (1969) - Chemical interferences in the vapor phase, dans Flame Emission/Atomic Absorption Spectrometry, ed. Dean J.A., Rains, T.C., Marcel Dekker, 1, p. 317.
- RUBESKA, I., MOLDAN, B. (1967) - The mechanisms of interference effects and their elimination in the determination of alkaline earth metal by flame photometry. Anal. Chim. Acta, 37, p. 421.
- SASSOULAS, R. (1967) - Dosage du baryum et du platine par absorption atomique, C.R. réunion G.A.M.S., 15 Mars.
- SASTRI, V.S., CHAKRABARTI, C.L., WILLIS, D.E. (1969) - Some aspect of chemical interferences in atomic absorption spectroscopy. Talanta, 16, pp. 1093-1098.
- SINGHAL, K.C., BANERJI, A.C., BANERJEE, B.K. (1968) - Indirect method of estimation of phosphorus by atomic absorption spectrophotometry, Technology, India, 5-2, pp. 117-119.
- SINGHAL, S.P., CHAKRABARTI, C.L. (1967) - The role of complexing agents and organic solvents in atomic absorption spectroscopy, XIII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Ottawa, Adam Hilger Ltd, London, pp. 286-287.
- SLAVIN, S., SATTUR, T.W. (1968) - Spectral interference of lead on antimony. Atomic Absorption Newsletter, 7-5, p. 99.

- SLAVIN, W., TRENT, D.J., SPRAGUE, S. (1965) - The determination of rubidium by atomic absorption spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter, 4-1, pp. 180-185.
- SLAVIN, W., VENGHIATTIS, A., MANNING, D.C. (1966) - Some recent experience with the nitrous oxide-acetylene flame, Atomic Absorption Newsletter, 5, p. 84.
- SMIT, J., ALKEMADE, C.T.J., VERSCHURE, J.C.M. (1951) - A contribution to the development of the flame photometric determination of sodium and potassium in blood serum. Biochim. et Biophys. Acta, 6, pp. 508-523.
- SPRAGUE, S., SLAVIN, W. (1964 et 1965) - The determination of copper, nickel, cobalt, manganese and magnesium in iron and steels by atomic absorption spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter, 3, p. 72 et Developments in Applied Spectroscopy, E.N. Davis, Ed., Plenum Press, New York, 4, p. 433.
- TAKEUCHI, T., SUZUKI, M., MICHIKI, H. (1963) - Atomic absorption spectrophotometry III. Determination of nickel in iron and steel by atomic absorption spectrophotometry. Kogyo Kagaku Zasshi, 66-8, p. 1194.
- TAKEUCHI, T., SUZUKI, M., YANAGISAWA, M. (1966) - Some observations on the determination of metals by atomic absorption spectroscopy combined with extractions. Anal. Chim. Acta, 36, pp. 258-260.
- THORN, R.J., WINSLOW, G.H. (1967) - Valence state in high temperature chemistry, energetic structures in transitional elements, Advances in High Temperature Chemistry, Academic Press, 1, pp. 153-189.
- URBAIN, H., VARLOT, M. (1970) - Etude des interférences physico-chimiques dans la détermination de l'aluminium par absorption atomique, Communication au XXXe Congrès du G.A.M.S., Paris.
- Van LOON, J.C., PARISSIS, C. (1968) - The determination of titanium in silicates by atomic absorption spectrophotometry. Analytical Letters, 1-4, pp. 249-255.
- VARLOT, M. (1970) - Absorption atomique de l'aluminium. Etude des interférences physico-chimiques, Thèse C.N.A.M., Lyon.
- VOINOVITCH, I.A., LEGRAND, G., HAGEAU, G., LOUVRIER, J. (1966) - Etude de l'effet de quelques molécules cycliques et linéaires sur l'émission en spectrométrie de flamme. Méthodes Physiques d'Analyse (G.A.M.S.), 3, p. 213.
- VOINOVITCH, I.A., LEGRAND, G., LOUVRIER, J. (1967) - Etude de l'effet de l'oxine, du phénol et de la diméthylhydrazine sur les interférences inter-éléments en spectrophotométrie de flamme. Méthodes Physiques d'Analyse (G.A.M.S.), 4, p. 200.
- WALSH, A. (1955) - The application of atomic-absorption spectra to chemical analysis, Spectrochim. Acta, 7, pp. 108-117.
- WANNINEN, E., LINDHOLM, A. (1967) - Salt effects in atomic absorption spectrophotometry Anal. Letters, U.S.A., 1-1, pp. 55-63.

- WILLIS, J.B. (1965) - Nitrous oxide-acetylene flame in atomic absorption spectroscopy, Nature, 207-4998, p. 715.
- WINEFORDNER, J.D., MANSFIELD, C.T., VICKERS, T.J., (1963) - Atomization efficiency of total consumption atomizer-burners in flame photometry, Anal. Chem., 35-11, pp. 1607-1610.
- WINEFORDNER, J.D., VICKERS, T.J. (1964) - Calculation of the limit of detectability in atomic absorption flame spectrometry, Anal. Chem., 36-10, pp. 1947-1954.
- YOFE, J., AVNI, R., STILLER, M. (1963) - Elimination of phosphate interference in flame photometric determination of strontium and barium, Anal. Chim. Acta, 28, pp. 331-335.

*
* *

C O M P L E M E N T

Le sujet traité est très étudié actuellement. Si rien de nouveau n'a été publié, nous avons néanmoins, depuis la rédaction du mémoire, pris connaissance dans le détail de travaux en cours ou récents. Par ailleurs, nos conclusions et nos idées ont suscité quelques premières remarques qu'il est intéressant de commenter. Ces considérations justifient ce complément.

Les points précis abordés se rapportent au glossaire et au chapitre II.

Notons immédiatement que rien ne vient infirmer nos conclusions, bien au contraire.

Terminologie.

Comparons nos définitions de deux termes essentiels avec celles proposées par MARIEE et PINTA (1970).

L'effet de matrice y est défini comme étant " une modification de l'atomisation due à la composition du milieu analysé". La matrice concomitante (c'est à dire ici, l'échantillon solubilisé, prêt au dosage) ne perturbe pas seulement l'atomisation. Elle provoque aussi des perturbations spectrales (notamment, absorption moléculaire de molécules gazeuses non dissociées), des absorptions non spécifiques (diffraction sur particules liquides ou solides). L'effet de matrice est la résultante de ces divers effets.

Une interaction chimique est " un effet de matrice provenant de la formation d'un composé peu dissociable de l'élément dosé". Composé peu dissociable par rapport à quoi ? Tout dépend de la dissociabilité (en outre nous montrons qu'il faudrait dire volatilité) du composé de référence. Pratiquement, on ne dose pas dans l'absolu, mais par rapport à des étalons. Les interactions en phase condensée ne minorent donc pas toujours l'absorption. Ainsi le calcium est au contraire plus facile à atomiser à partir du perchlorate que du chlorure, ce dernier étant généralement pris comme sel de référence. Par ailleurs, en présence d'aluminium, le vanadium est plus facilement atomisé à partir de l'oxyde double d'aluminium-vanadium formé que du produit de décomposition du seul métavanadate. Il n'y a aucune raison pour que l'oxyde double formé soit systématiquement plus réfractaire que chacun des deux oxydes simples correspondants. Incidemment, cette remarque ruine la thèse selon laquelle la formation d'une combinaison entre éléments métalliques implique nécessairement une réciprocité d'effets (V n'a pas d'action sur Al).

Production d'atomes libres.

Nous avons évité de qualifier ces atomes de neutres de façon à étendre nos conclusions à des domaines autres que celui de l'absorption atomique classique. On peut faire de l'absorption atomique avec des atomes ionisés (exemple du baryum). Quant aux atomes excités, ils sont également concernés, car il est clair à présent que les interactions chimiques (notamment en phase condensée) sont similaires en émission et en absorption de flamme, surtout si le système nébuliseur-brûleur employé est identique pour les deux méthodes.

La dissociation directe en atomes de sels inorganiques n'est généralement pas considérée comme un concept réaliste (en raison de leur décomposition thermique). Cependant, il apparaît que ce ne sont pas les sels les plus facilement décomposés en oxydes qui conduisent à la plus forte absorption.

Nous avons donc conclu à la formation d'atomes libres à partir de certains composés avant leur transformation en oxydes. Cette voie fournit une fraction non négligeable des atomes libres produits, suffisante en tout cas, pour entraîner des variations importantes de l'atomisation de certains éléments selon le sel employé.

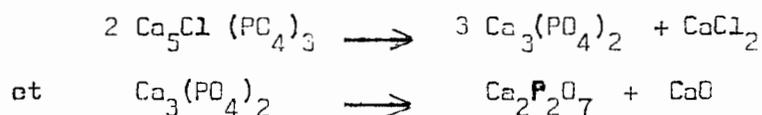
De WAELE (1969) confirme ce point de vue en faisant remarquer que les chlorures, les sels d'acides organiques... peuvent se décomposer sans transformation en oxydes, avant fusion. Il suggère en conséquence, dans ce cas, de ne pas considérer la fusion de l'oxyde, mais plutôt celle de l'élément pur. Mais il est plus vraisemblable que la volatilisation du sel (du moins pour les chlorures) précède la libération du métal, et ce sont alors les propriétés physiques du composé dans lequel ce dernier est engagé qui interviennent.

Effet de l'oxine.

Nous avons déjà indiqué (p.84) que nous n'avons plus trouvé qu'un faible effet exaltateur de l'oxine (à raison de 5 %, rapport P/V) sur l'aluminium (50 µg/ml) avec les systèmes nébuliseur-brûleur modernes et la flamme $N_2O-C_2H_2$. Mais nous avons observé depuis que cet effet sur des concentrations en Al plus élevées est plus prononcé. Le pouvoir exaltateur de l'oxine croît avec la concentration en Al (l'addition d'oxine et le milieu demeurant constants). Ceci ne saurait nous surprendre : nous avons montré que la volatilisation dans les flammes est incomplète, a fortiori avec des solutions chargées en l'élément dosé, et même vraisemblablement en concomitants. L'oxine peut alors de nouveau faciliter les processus de volatilisation ainsi qu'elle le fait lorsque la nébulisation n'est pas excellente.

Causes et mécanismes des interactions chimiques en phase condensée.

Nous avons montré que l'interaction P/Ca est due à la formation de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (puis de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). SPITZ et al (1969) ont identifié par microdiffraction électronique un composé (obtenu au moyen d'un dispositif spécial ne comportant toutefois pas de flamme) dont le rapport atomique P/Ca est peu différent de celui du phosphate tricalcique : la chloroapatite. Depuis, ces auteurs auraient réussi à recueillir le même composé dans une flamme. Cette apatite, en tant que minéral, ne peut précipiter dans une solution, elle cristallise vraisemblablement après le départ du solvant, durant la montée en température du résidu sec. Si le résidu anhydre se compose de sels, ceux-ci vont évoluer thermiquement, subir des réorganisations cristallines, des décompositions etc... En ce qui concerne l'interaction considérée ici, le résidu semble donc évoluer thermiquement, par décompositions successives, de la façon suivante :



ce qui signifie en clair que le ou les composés stoechiométriques correspondant aux points d'inflexion et aux paliers observés sur les courbes d'interactions se forment en phase solide.

Il n'en demeure pas moins que les combinaisons éléments-concomitants anioniques peuvent débuter dans l'aérosol, par précipitation ainsi que le montre De WAELE (1969).

Enfin, il se confirme, et c'est là l'une de nos principales conclusions, que les interactions en phase condensée doivent être expliquées par les différences de volatilité des composés formés dans les flammes (volatilité liée à leur structure cristalline). La cause profonde de ces interactions réside dans le fait que la volatilisation dans les flammes est incomplète.

De WAELE M. (1969) - Etude 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 sels et les végétaux. Dissertation de Doctorat. Gembloux.

MARIEE M., PINTA M. (1970) - Terminologie en absorption atomique. Méthodes Physiques d'analyse, 6-4, pp. 361-360.

SPITZ J., UNY G., ROUX H., BESSON J. (1969) - Contribution à l'étude de l'interférence du phosphore dans le dosage du calcium par spectrométrie d'absorption atomique. Spectrochim.Acta, 24 B, pp. 399-400.