

n° d'ordre : 616

50376  
1990  
209

50376  
1990  
209

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS**

**en vue de l'obtention du titre de DOCTEUR EN CHIMIE  
Mention Spectrochimie**

**par Michel HOENIG**

## **SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTROTHERMIQUE :**

**CONTRIBUTION A L'ETABLISSEMENT  
D'UNE METHODOLOGIE RATIONNELLE  
POUR LA DETERMINATION DES ELEMENTS  
TRACES DANS LES MILIEUX NATURELS**



Soutenu le 20 novembre 1990 devant le Jury composé de MM:

R. WOLLAST, Professeur, Université Libre de Bruxelles, Président

Membres :

J.-M. MERMET, Directeur de Recherches CNRS, Université de Lyon  
C. BREMARD, Directeur de Recherches CNRS, Université de Lille  
M. WARTEL, Professeur, Université de Lille  
C.J. DUCAUZE, Professeur, INA-PG Paris

Je suis heureux de témoigner ici ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Michel Wartel, collègue et ami de longue date, pour m'avoir offert la possibilité de défendre cette thèse à l'Université de Lille.

Durant les quinze dernières années, une collaboration permanente avec Monsieur le Professeur Roland Wollast a permis de mettre en évidence et en routine de nombreuses applications analytiques originales, destinées principalement à l'étude des transferts d'éléments traces dans les milieux marins et estuariens. Je tiens à lui exprimer ici ma reconnaissance pour son intérêt, ses conseils judicieux et surtout, pour son amitié.

La dissertation présentée est la synthèse de plusieurs années de travaux en spectroscopie analytique appliquée, réalisés à l'Institut de Recherches Chimiques du Ministère Belge de l'Agriculture. Je remercie Monsieur Raymond De Borger, Directeur de l'Institut, d'avoir approuvé l'insertion de ce thème dans le cadre des programmes de recherche.

# TABLE DES MATIERES

<b>1. AVANT-PROPOS</b>	<b>5</b>
<b>2. L'ATOMISATION ELECTROTHERMIQUE</b>	<b>11</b>
2.1. L'ATOMISEUR	11
2.1.1. Principe et fonction	11
2.1.2. Développements	12
2.1.3. Support d'atomisation	13
2.2. LA PLATE-FORME	19
2.3. INTRODUCTION DE L'ECHANTILLON	22
2.4. PROPRIETES ET UTILISATION DE LA SAAE	23
2.4.1. Atomisation et absorbance	23
2.4.2. Sensibilité analytique	25
2.4.3. Mesure pratique de l'absorbance	26
2.4.4. Limites de détection et de détermination	27
2.4.5. Propriétés de la méthode	27
2.4.6. Etalonnage	30
2.5. LE PROGRAMME ELECTROTHERMIQUE	32
2.5.1. Séchage ou évaporation du solvant	32
2.5.2. Décomposition de la matrice, minéralisation, pyrolyse	32
2.5.3. Atomisation	33
2.6. LA SAAE FACE AUX AUTRES METHODES SPECTROSCOPIQUES	36
2.7. REFERENCES	38
<b>3. PERTURBATIONS</b>	<b>39</b>
3.1. PERTURBATIONS SPECTRALES	40
3.1.1. Définitions et classification	40
3.1.2. Perturbation par émission	40
3.1.3. Perturbations par absorption	41
3.2. PERTURBATIONS D'IONISATION	46
3.3. PERTURBATIONS CHIMIQUES	46
3.3.1. Définitions et classification	46
3.3.2. Interactions en phase condensée	46
3.3.3. Interactions en phase vapeur	47
3.4. REFERENCES	48
<b>4. CORRECTION DES PERTURBATIONS</b>	<b>50</b>
4.1. CORRECTION DES PERTURBATIONS SPECTRALES	50
4.1.1. Généralités	50
4.1.2. Programmation thermique et élimination des constituants gênants	51
4.1.3. Mesure du fond spectral	51
4.2. CORRECTION DES PERTURBATIONS CHIMIQUES	63
4.3. CONCLUSIONS	67
4.4. REFERENCES	67
<b>5. LES MODIFICATEURS</b>	<b>69</b>
5.1. DEFINITIONS	69
5.2. MECANISMES D'INTERVENTION	71
5.3. TYPES DE MODIFICATEURS	72
5.3.1. Modificateur de matrice	72
5.3.2. Modificateur d'analyte	73
5.3.3. Modificateur de matrice et d'analyte	74
5.3.4. Modificateurs mixtes	78
5.3.5. Cas particulier : analyte à concentration très élevée	86
5.4. LE MODIFICATEUR : PARTIE INDISSOCIABLE D'UN SYSTEME	87
5.5. REFERENCES	89

<b>6. ELEMENTS REFRACTAIRES</b>	<b>91</b>
6.1. EFFET DE LA SURFACE DE CARBONE	92
6.2. EXEMPLES DE PROBLEMES RENCONTRES	94
6.2.1. Molybdène	94
6.2.2. Baryum	95
6.2.3. Chrome	99
6.2.4. Vanadium	100
6.3. CONCLUSIONS	102
6.4. REFERENCES	103
<b>7. PREPARATION DES ECHANTILLONS</b>	<b>104</b>
7.1. PROBLEMES LIES AU DOSAGE DES TRACES	104
7.1.1. Sources d'erreurs	104
7.2. METHODES DE MISE EN SOLUTION	108
7.2.1. Solubilisation par voie humide	108
7.2.2. Calcination et dissolution du résidu (voie sèche)	110
7.2.3. Procédés particuliers et automatisation	112
7.3. CONCENTRATION OU SEPARATION DE L'ANALYTE	113
7.4. EXEMPLES D'APPLICATION	114
7.4.1. Milieux végétaux	114
7.4.2. Tissus animaux	116
7.4.3. Matériaux géologiques	116
7.4.4. Sols et sédiments	117
7.4.5. Particules atmosphériques et matières en suspension dans les eaux naturelles	118
7.4.6. Le sang et l'urine - des cas analytiques très particuliers	119
7.5. REFERENCES	122
<b>8. ANALYSE DES ECHANTILLONS SOLIDES</b>	<b>124</b>
8.1. HISTORIQUE	124
8.2. ANALYSE DIRECTE D'ECHANTILLONS SOLIDES	126
8.2.1. Appareillage	126
8.2.2. Applications	127
8.3. ANALYSE DES ECHANTILLONS SOLIDES EN SUSPENSION (SLURRIES)	131
8.3.1. Approche méthodologique	131
8.3.2. Stabilité des suspensions en fonction du temps	135
8.3.3. Représentativité de l'échantillonnage	137
8.3.4. Détermination des éléments majeurs	138
8.4. REFERENCES	139
<b>9. CONCLUSIONS GENERALES</b>	<b>141</b>

## 1. AVANT - PROPOS

Les exigences de l'analyse chimique sont en progression constante dans la plupart des domaines, ce qui oblige les analystes à chercher de nouveaux moyens susceptibles de rationaliser et de faciliter cette tâche. En analyse chimique, des changements importants sont apparus lors des dernières décennies : actuellement, la plupart des mesure est réalisée à l'aide d'une instrumentation sophistiquée et de procédés complexes. De plus, les résultats obtenus par différents analystes et/ou laboratoires doivent souvent être comparés en vue d'une utilisation pluridisciplinaire. Les programmes scientifiques régionaux, nationaux ou internationaux concernant la dispersion des polluants dans l'environnement représentent à cet égard un exemple typique. L'assurance de qualité des mesures apparaît alors comme point essentiel à l'obtention de résultats fiables.

La spectrométrie d'absorption atomique en flamme (SAAF) a connu un essor important dès le début des années 60 ; sa relative sensibilité ainsi que sa spécificité, sa rapidité et sa simplicité d'utilisation ont été et sont appréciées à juste titre dans de nombreux domaines ; les connaissances méthodologiques acquises durant ces trente dernières années ont fait l'objet de plusieurs ouvrages qui servent de base à ceux qui abordent cette technique (1-6).

La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (SAAE) dans un four à tubes de graphite, apparue dans les années 70, a permis d'améliorer considérablement la sensibilité et d'abaisser ainsi les limites de détection. Un vaste champ d'application a été progressivement couvert par cette technique. A l'heure actuelle, elle est devenue l'une des plus utilisées et les exemples de son usage ne manquent pas, que ce soit dans les sciences de l'environnement confrontées aux problèmes du dosage d'éléments traces dans l'écosystème terrestre, ou dans les domaines tels que la toxicologie, la criminologie ou même les arts ; les laboratoires d'applications industrielles ou médicales y font aussi largement appel.

Les difficultés rencontrées par l'utilisateur de cette méthode se situent non seulement au niveau du dosage lui-même, mais également à celui de la préparation et de la manipulation de l'échantillon avant l'analyse. C'est pourquoi nous insistons sur les aspects pratiques du dosage des traces par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, sur les diverses causes d'erreurs et les moyens de les éviter ou de les corriger.

Toutes les étapes de l'analyse sont d'égale importance pour atteindre avec succès le but désiré ; la seule utilisation rationnelle de l'appareillage ne suffit pas, car toutes les opérations préalables à l'analyse, ainsi qu'une connaissance minimale de la matrice de l'échantillon, sont autant de facteurs indispensables à l'obtention de résultats satisfaisants.

Les objectifs du travail présenté étaient nombreux : étendre, rationaliser, simplifier et accélérer les possibilités offertes initialement par la SAAE. Les données obtenues à l'aide d'une technique analytique sont souvent à la base de décisions importantes concernant la qualité de la vie et la protection de l'environnement. Les recherches réalisées étaient donc orientées vers ce domaine, et représentées par des études concernant directement l'environnement marin, estuarien, rural ou urbain. Comme on a pu remarquer tout au long de ce travail, le succès de l'analyse est étroitement lié au type d'échantillons étudiés, à la qualité de leur échantillonnage et de leur préparation, à la composition de leur matrice et de l'influence de cette matrice sur la mesure analytique.

Il est évident qu'il y a un long chemin à parcourir entre le moment où l'échantillon brut a été prélevé et celui où l'on obtient un signal analytique. Nous pensons ici notamment aux étapes primordiales de l'analyse, celles inhérentes à la préparation de l'échantillon, discutées dans la partie 7 de ce travail. De nombreuses mises au point furent nécessaires pour aboutir à des méthodes fiables et justifiées par l'analyse d'étalons de référence.

Un signal analytique étant enfin obtenu, le chemin vers "le" signal valable menant au résultat exact peut être parfois encore plus long et plus difficile à contrôler. La SAAE est une méthode très sensible ; elle permet, dans la plupart de cas, de déterminer des masses d'analyte de l'ordre du picogramme : à l'heure actuelle, les dosages d'éléments traces habituellement recherchés dans l'environnement aboutissent de façon générale à des valeurs analytiques. Ces dernières, obtenues souvent avec une précision réconfortante, ont toutefois été fournies par un système de mesure qui ne tient pas compte de tous les effets secondaires qui pourraient invalider le concept de justesse (voir partie 2.4.5). C'est précisément à ce niveau que s'est située la plus grande partie de notre travail.

Il est sans doute intéressant de définir la composition et les propriétés des différentes matrices que l'on est amené à étudier dans les programmes de recherche ou de contrôle touchant l'environnement, ne fût-ce que pour mieux saisir les problèmes exposés par la suite. C'est précisément dans ce but que nous présentons le tableau I qui indique les propriétés essentielles de tous les types d'échantillons rencontrés dans nos études. Les effets particuliers que l'une ou l'autre composante majeure de la matrice exerce sur la réponse de la technique analytique seront désignés par la suite comme "interférences". Celles-ci influencent habituellement l'analyse de façon néfaste, ou peuvent parfois apporter des améliorations, cas nettement plus rares. Les causes, correction ou exploitation des interférences en SAAE sont traitées dans les parties 3 à 5.

**Tableau I : Teneurs maximales approximatives des éléments majeurs dans les matrices étudiées (environnement et biologie clinique), exprimées en mg/l.**

	urine	sang	eau de mer	végétaux 1 g/50 ml	animaux 1g/10 ml	sédiments 1g/100 ml
K	~5 000	2 000	400	1 000	400	60
Na	~5 000	2 000	11 000	250	300	170
Ca	~300	65	400	800	30	1 000
Mg	~300	45	1 300	250	30	70
P	~1 500	480	< 0,1	80	300	60
Autres :	-	-	Cl <sup>-</sup> 19 000	-	-	Al 1 000
	-	-	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 2 700	-	-	Fe 1 000
						Si 9 000 (8)
Remarques :	(1)	(2,6)	(2,4)	(3,5)	(3,5)	(3,7,5)
Produits gênants, souvent ajoutés :	-	-	-	agents de minéralisation, surtout H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (végétaux), HCl et HClO <sub>4</sub> (en général)		
Dangers de contaminations :	+	+++	++++	++	++	+

- 1 : matrice extrêmement variable d'un échantillon à l'autre ;  
 2 : matrice quasi identique d'un échantillon à l'autre ;  
 3 : matrice variable d'un échantillon à l'autre ;  
 4 : éléments traces en concentrations particulièrement faibles ;  
 5 : problèmes variables selon le type de minéralisation appliquée et le rapport final de dilution de l'échantillon ;  
 6 : matières organiques, viscosité, coagulation dans certaines conditions ;  
 7 : éléments traces en concentrations confortables ; dilutions toujours possibles.  
 8 : effets possibles dans le cas où le silicium n'est pas chassé (HF) ou écarté (filtration après attaque HNO<sub>3</sub> ou régale) préalablement à l'analyse (cas de l'analyse directe d'échantillons solides).

Il faut d'autre part insister sur le fait que les matrices peu variables ou stables d'un échantillon à l'autre présentent un atout indéniable pour l'analyse, aussi complexes soient elles. En effet, ce type de matrices (sang, eau de mer) vont exercer des effets similaires lors de l'analyse en série ; autrement dit, si ces effets peuvent être maîtrisés pour un

échantillon, on peut supposer que le problème est résolu de façon générale. Ceci n'est pas le cas pour des matrices variables (échantillons végétaux, sols, sédiments, tissus animaux) ou extrêmement variables (urine) d'un échantillon à l'autre, où chaque détermination peut représenter un cas particulier méritant une étude individuelle. C'est précisément dans ces cas que l'on demande une intervention efficace d'un modificateur, qui doit alors permettre de compenser et d'uniformiser les effets de matrice pour chaque échantillon. Cet objectif peut être atteint de façon parfois spectaculaire ; ce résultat nécessite cependant une étude analytique préliminaire complète, souvent laborieuse.

L'analyse directe d'échantillons solides, exposée dans la dernière partie, présente un intérêt indéniable en ce qui concerne certains types d'échantillons, notamment les matières en suspension prélevées dans les eaux naturelles. Cette méthodologie permet d'une part d'éviter les erreurs inhérentes aux étapes de préparation et d'autre part de traiter des échantillons de très petite taille, récoltés par exemple sur des membranes filtrantes ou prélevés lors de biopsies.

L'ensemble de toutes les approches décrites dans ce travail constitue un outil analytique puissant qui a pour but de reconcilier l'analyste avec la SAAE. En effet, dans ses débuts, celle-ci représentait une technique peu fiable et difficilement recommandable pour des travaux de routine, en raison de la méconnaissance des mécanismes en jeu, des possibilités d'intervention et de ses réelles capacités.

Bien qu'une partie importante des travaux présentés ici ait été consacrée à des études méthodologiques, celles-ci ne sont évidemment pas une fin en soi mais un moyen indispensable pour mener à bien et avec un maximum d'efficacité des recherches pluridisciplinaires. Les techniques spectroscopiques nécessitent souvent des mises au point très approfondies pour aboutir à des résultats fiables et significatifs dans les applications de routine. Grâce à ces recherches, les erreurs antérieures d'interprétation, dues à la maîtrise insuffisante des méthodes analytiques, ont été réduites dans une large mesure. De nouveaux thèmes de recherche dans le domaine des éléments traces et ultra-traces dans l'environnement ont alors pu être abordés et accomplis grâce à cette mise à jour continue des techniques spectroscopiques. Ainsi, les principaux programmes suivants ont bénéficié de ces développements et affinements méthodologiques de la SAAE :

- *Programme National Belge de Recherche et Développement, Environnement - Mer (sédiments, matières en suspension, eaux),*
- *Programme National Belge de Recherche et Développement, Environnement - Air (sols, tissus animaux et végétaux, poussières atmosphériques),*
- *Programme de contrôle de la pollution des organismes marins (Joint Monitoring Program, conventions Paris-Oslo),*
- *Dispersion et transferts des éléments traces dans les écosystèmes aquatiques (en collaboration avec l'Université Libre de Bruxelles et la Vrije Universiteit Brussel),*



- *Etude de contamination possible de l'environnement par des retombées du thallium (sols, végétaux, ciments, poussières atmosphériques),*
- *Cycle du baryum dans l'écosystème marin (en collaboration avec la Vrije Universiteit Brussel),*
- *Etude de la migration des métaux lourds dans le sol (cases lysimétriques, programme de l'Institut de Recherches Chimiques),*
- *Distribution du manganèse dans les eaux du Pas-de-Calais (en collaboration avec l'Université de Lille),*
- *Eléments traces dans le sang et l'urine (en collaboration avec l'Institut de Recherches Vétérinaires, Bruxelles),*
- *Métaux traces et aluminium dans des profils de matières en suspension prélevées en mer du Nord et Méditerranée, dans les estuaires de l'Escaut et du Rhône (en collaboration avec l'Université Libre de Bruxelles) - programme EROS 2000, CEC Water Pollution Research),*
- *Etudes méthodologiques (eau de mer, sédiments) en collaboration avec l'Université Pierre et Marie Curie, Paris,*
- *Etude de nombreux cas ponctuels de pollution, expertises diverses.*

La qualité des résultats devait être bien sûr sous contrôle permanent. Celui-ci était premièrement réalisé au niveau des méthodes de façon périodique et personnelle à l'aide d'enquêtes analytiques. Concernant ce dernier point, les méthodologies développées étaient non seulement vérifiées sur des étalons de référence, mais également appliquées lors d'exercices d'intercomparaison dont le but était précisément la constitution et la mise en circulation de ce type d'étalons au niveau international. Ainsi, les organismes suivants ont bénéficié de ces travaux :

- *International Atomic Energy Agency (IAEA),*
- *International Council for Exploration of the Sea (ICES),*
- *Comité Inter-Instituts pour le Diagnostic Foliaire (CII),*
- *Commission of the European Communities : Community Bureau of Reference (BCR),*
- *Joint Monitoring Group (Conventions Paris-Oslo, JMG),*
- *Kernforschungsanlage Jülich (KFA),*
- *Centre pour l'Energie Nucléaire (SCK-CEN).*

Des développements concernant l'appareillage ou de nouvelles applications ont été très souvent réalisés grâce aux collaborations diverses avec les constructeurs d'appareillage (*Varian Benelux, France, Allemagne fédérale, Australie*) ou avec les firmes productrices de graphite : *Le Carbone Lorraine (France), Ringsdorff (Allemagne fédérale), Schunk (Allemagne fédérale), Ultra-Carbone (U.S.A.).*

## REFERENCES

1. B.V. L'VOV : "Atomic Absorption Spectrochemical Analysis", Adam Hilger/London, 1970.
2. M. PINTA : "Spectrométrie d'Absorption Atomique", Masson/Paris, Tome 1, 1979 - Tome 2, 1980.
3. M. HOENIG, S. DUPIRE et R. WOLLAST : "L'atomisation Electrothermique en Spectrométrie d'Absorption Atomique et son Application dans les Etudes de l'Environnement", Cebedoc/Liège & Technique et Documentation/Paris, 1981.
4. J.E. CANTLE : "Atomic Absorption Spectrometry", Elsevier/Amsterdam, 1982.
5. B. WELZ : "Atomic Absorption Spectrometry" VCH/Weinheim, 1985.
6. M. HOENIG, A.-M. DE KERSABIEC : "L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique", Masson/Paris, 1990.

\* \* \* \*

## 2. L'ATOMISATION ELECTROTHERMIQUE

### 2.1. L'ATOMISEUR

#### 2.1.1. Principe et fonction

Le spectre d'émission produit par la source lumineuse traverse le **lieu d'atomisation** ; une partie de la lumière incidente est absorbée par les atomes résultants d'une dissociation thermique. La qualité de l'analyse dépendra principalement de la concentration atomique, donc du rendement de l'atomisation. Le milieu absorbant doit en conséquence contenir la plus haute densité possible d'**atomes à l'état fondamental**, tout en conservant une proportionnalité entre cette concentration et celle de l'élément dans l'échantillon soumis à l'étude.

En ce qui concerne le travail analytique, il est d'autre part indispensable d'obtenir une population atomique d'une manière simple et reproductible. Pour la mesure de l'absorption atomique, il est donc nécessaire de transformer, de façon la plus efficace possible, l'élément dosé en vapeur atomique qui absorbera ensuite ses raies caractéristiques. Le procédé d'atomisation le plus souvent utilisé à cet effet est la flamme où l'échantillon est amené sous forme d'aérosol. Cette pratique apporte toutefois une forte dispersion des atomes de l'analyte par les gaz de combustion ; il en résulte une sensibilité limitée. Cet inconvénient est écarté lors de l'utilisation d'**atomiseurs électrothermiques** ; dans ceux-ci la vaporisation, la dissociation de l'échantillon et l'atomisation de l'analyte sont assurées par effet Joule obtenu lors du chauffage électrique du tube, généralement usiné en graphite.

L'**atomiseur**, placé dans l'axe optique du spectromètre, est balayé par un gaz inerte, l'argon en général, afin d'éviter les oxydations par l'oxygène atmosphérique qui le détérioreraient rapidement.

L'atomisation électrothermique a apporté une amélioration considérable en ce qui concerne les limites de sensibilité pour la majeure partie des éléments habituellement déterminés en spectrométrie d'absorption atomique.

### 2.1.2. Développements

Les développements récents des atomiseurs électrothermiques ont été réalisés suite aux travaux de King dans les années 1905 à 1908 (1,2). Celui-ci fut le premier à utiliser un four en graphite, qui, chauffé par un arc électrique et ensuite par effet Joule, pouvait atteindre des températures de l'ordre de 2 000°C. Ses travaux avaient pour but l'étude des spectres atomiques d'émission, sans perturbations dues à des phénomènes de conduction électrique observés lors de l'utilisation d'un arc ou d'une étincelle avec des électrodes classiques.

C'est en 1959 que L'vov (3) publia ses premiers travaux sur l'application d'un atomiseur électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique. La cuvette de graphite qu'il utilisa était similaire à celle du four de King, chauffé par arc. Ce système de chauffage n'étant pas sans inconvénients, L'vov et Lebedev (4) ont réalisé une version du four utilisant un chauffage par effet Joule. C'est à cette époque que les plus grands progrès ont été réalisés dans le développement des atomiseurs électrothermiques pouvant équiper les spectromètres d'absorption atomique commerciaux.

Massmann (5,6) élaborait une version compacte et simplifiée du four King, chauffé par l'application d'un courant élevé (500 A) et d'une basse tension (10 V). Le tube de graphite n'était pas placé, comme dans le cas de l'atomiseur de L'vov, dans une enceinte fermée sous atmosphère inerte, mais balayé par un flux de gaz passant au travers du tube même. Ce passage forcé du gaz protecteur réduisait le temps de résidence des atomes libres dans le volume d'observation en limitant par conséquent les performances de l'atomiseur, comparé à celui utilisé par L'vov.

Sensiblement au moment où Massmann présentait ses travaux, l'équipe de Woodriff (7,8) développa un nouvel atomiseur inspiré de celui de L'vov. La différence résidait dans le système d'introduction de l'échantillon dans le tube, qui exploitait une nébulisation pneumatique ou ultrasonique. Ses dimensions élevées et sa construction complexe le rendirent difficilement commercialisable ou même applicable à des analyses courantes.

Une autre innovation a été apportée par West et Williams (9), qui proposèrent un atomiseur à baguette de graphite. Le système était de réalisation simple et d'inertie thermique faible ; toutefois, la volatilisation très brève de l'analyte imposait un système rapide de lecture du signal. Pour certains éléments, un filament métallique pouvait remplacer la baguette de graphite (10).

Les atomiseurs actuellement disponibles sur le marché s'inspirent principalement du dispositif d'atomisation électrothermique initialement proposé par Massmann qui a néanmoins subi de nombreuses modifications et améliorations dans le but d'augmenter son efficacité et de rendre plus aisée son utilisation en vue d'analyses de routine.

### 2.1.3. Support d'atomisation

Le support de l'échantillon (atomiseur) est, le plus souvent, usiné en **graphite** (qualité "spectrographique" appelée électrographite), dont le point élevé de sublimation permet de supporter des températures voisines de 3 000°C. Comparée à celle d'autres matériaux, la résistance mécanique du graphite augmente jusqu'à 2 500°C, et en outre, de brusques variations de température n'entraînent pas sa déformation.

#### 2.1.3.1. Propriétés physiques et chimiques

Les propriétés réductrices du graphite peuvent contribuer favorablement aux processus de **carbo-réductions**, nécessaires au mécanisme d'atomisation de la plupart des éléments. Par contre, il peut former des **carbures stables** ou des **composés inter-lamellaires** avec certains éléments, rendant ainsi leur atomisation difficile. Un autre défaut du graphite est sa **porosité** qui permet l'infiltration de la solution analysée dans les pores et la diffusion à haute température des vapeurs au travers des parois de l'atomiseur.

La manière dont la solution de l'échantillon analysé est répartie sur la surface interne du tube influence sensiblement le processus de volatilisation. Suivant la nature et le volume de l'échantillon, la surface recouverte varie de façon significative, allant de quelques mm<sup>2</sup> à une dizaine de mm<sup>2</sup>. Son étendue est donc dans tous les cas considérablement plus faible que la surface interne totale du tube. Théoriquement, un analyte en faible concentration distribué de manière uniforme sur la surface mouillée par la solution formerait une couche mono-moléculaire. Malgré les amoncellements de micro-cristaux qui peuvent se produire lors de l'étape de séchage de l'échantillon, il subsiste encore un bon contact entre l'élément dosé et la surface de graphite. Cette condition ne sera plus assurée aussi efficacement d'une part dans le cas d'échantillons solides directement introduits dans l'atomiseur et d'autre part dans celui des solutions à haute concentration en sels dissous. Il en résultera, ainsi que nous le verrons ultérieurement, des irrégularités lors de la volatilisation qui affecteront la qualité de l'analyse.

L'importance du signal d'absorption mesuré dans un atomiseur est directement dépendante de la densité de la vapeur atomique produite. Des pertes de cette vapeur hors du tube de graphite peuvent être causées par plusieurs facteurs :

- entraînement par le courant de gaz de balayage ;
- convection le long des parois du tube ;
- expulsion d'une partie des atomes dans le cas où le volume de vapeur émise excède celui du tube ;
- diffusion par les ouvertures et au travers des pores de la paroi de l'atomiseur.

Dans la plupart des réalisations commerciales, le flux de gaz inerte, dont la présence est indispensable au cours du programme thermique, peut être réduit ou interrompu pendant l'étape d'atomisation. Suivant l'élément étudié, la sensibilité peut ainsi être augmentée de manière considérable.

Dans un tube horizontal, la convection est négligeable par comparaison à la diffusion et il n'est pas nécessaire d'en tenir compte en première approximation.

L'expulsion d'une partie excédentaire d'atomes hors du tube qui présenterait un volume insuffisant n'est pas à craindre dans les cas courants. Le faible volume du tube peut néanmoins poser des problèmes dans le cas où l'atomisation de l'analyte a lieu simultanément à celle d'une matrice abondante.

Parmi les facteurs cités, ce sont donc les pertes d'atomes par diffusion qui s'avèrent les plus significatives. Selon l'équation

$$dM/M = - 8 D/l^2 \cdot dt_2$$

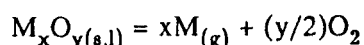
la perte relative de la vapeur atomique  $dM/M$  est inversement proportionnelle au carré de la longueur  $l$  du tube et indépendante de son diamètre,  $D$  étant le coefficient de diffusion. Cela signifie que c'est la longueur du tube qui joue un rôle décisif en ce qui concerne le temps de résidence  $t_2$  des atomes dans l'atomiseur. La résolution de l'équation ci-dessus indique que le temps moyen de résidence des atomes dans le tube (de l'ordre de 0,1 à 1 seconde) est directement proportionnel au carré de sa longueur. A titre de comparaison, le temps moyen de résidence des atomes dans les flammes est de l'ordre de  $10^{-3}$  secondes, donc très nettement plus court.

#### 2.1.3.2. Rôle du carbone

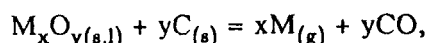
Le mécanisme de l'interaction entre les oxydes métalliques et le carbone joue un rôle clé en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. Celui-ci est également à la base de technologies industrielles telles que la production d'acier dans les hauts fourneaux, les procédés de fabrication de carbures par voie électrothermique ou la gazéification catalytique du carbone.

Malgré les nombreuses investigations concernant le rôle du carbone dans l'atomisation des oxydes métalliques en SAAE, la situation reste peu claire lors de la dernière décennie. Il a été cependant clairement établi que le carbone réduit les oxydes de certains éléments vers le métal (Cu, Fe, Co, Ni, Pb, Ge ...) ou vers son carbure (Mo, V ...). Ceci a été confirmé aussi bien par l'analyse de produits subsistant sur la surface du tube de graphite après l'étape de pyrolyse, que par des études cinétiques basées sur la vitesse de vaporisation de l'analyte en fonction de la température du tube lors de

l'atomisation. Le processus même de réduction n'a pas été mis en évidence. Les mêmes études cinétiques ont toutefois montré que l'atomisation de plusieurs éléments est basée sur la dissociation de l'oxyde :

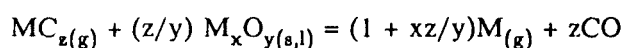
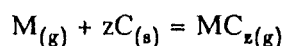


La réduction des oxydes par le carbone (ROC) :



malgré le fait qu'elle a lieu à des températures sensiblement inférieures à celles de la dissociation, n'a également pas été mise en évidence expérimentalement.

En 1988, L'vov avance la supposition que le carbone nécessaire à la réduction serait transporté sous forme de carbure volatil vers l'oxyde métallique (11). Cette hypothèse s'est avérée exacte et a été démontrée expérimentalement par comparaison de bandes moléculaires de carbure et de raies atomiques du même élément, générées dans le tube lors de l'atomisation. Ces expériences ont d'autre part montré que la concentration en molécules de ces carbures sous forme gazeuse est comparable à celle des vapeurs du métal. Il était alors possible (11) de représenter la réduction des oxydes par le carbone via les carbures volatils suivant deux réactions :



la première ayant lieu à la surface du graphite et la seconde sur celle de l'oxyde.

Depuis, l'existence du mécanisme d'atomisation basé sur la formation de carbures volatils a été prouvée par une bonne concordance, pour 25 éléments, entre des valeurs expérimentales et celles obtenues à l'aide d'approches thermodynamiques et cinétiques (12).

### 2.1.3.3. Effets de surface

A l'aide de traceurs radioactifs, L'vov et Khartsyzov (13) ont montré que la diffusion des atomes métalliques à travers les parois du tube lors de l'atomisation peut être plus importante que la diffusion par les extrémités. Pour prévenir cet effet, les auteurs ont préconisé de recouvrir la surface interne du tube d'une feuille de tantale. Dans des travaux ultérieurs, L'vov remplaça ce procédé par un recouvrement du tube d'une pellicule de **carbone pyrolytique**, obtenu par décomposition thermique de gaz carbonés, habituellement du méthane, à des températures voisines de 1200°C. Le produit résultant est

collecté par déposition sur un substrat, le tube graphite dans notre cas, qu'il recouvrera sous forme d'une couche caractérisée par un degré élevé d'orientation du réseau cristallin (14).

La structure du carbone pyrolytique varie en fonction du substrat sur lequel il est déposé, de la composition et de la concentration du gaz hydrocarboné utilisé, du temps de contact entre le gaz et le substrat, de la géométrie et de la température de la chambre où la réaction de pyrolyse est réalisée. Les imperfections de la surface du substrat servent en tant que sites de nucléation à la croissance de cônes de carbone qui représentent les constituants principaux de la structure du graphite pyrolytique. Le graphite pyrolytique orienté parallèlement à la surface de dépôt possède une conductivité électrique élevée ; celle-ci est en revanche faible dans la direction perpendiculaire (14).

Une augmentation remarquable de sensibilité pour de nombreux éléments a pu être obtenue grâce aux propriétés imperméables de cette couche et les pertes par diffusion ont donc été minimisées de cette manière. Pour obtenir un reconditionnement de la surface de carbone pyrolytique de façon continue, Morrow et McElhaney (15) ont utilisé comme gaz de balayage un mélange d'argon-méthane (90+10). La couche de carbone pyrolytique était en principe reconstituée à chaque atomisation et la durée de vie du tube, exprimée en nombre de cycles, pouvait être ainsi prolongée.

Le recouvrement pyrolytique permet d'améliorer sensiblement la vaporisation et la dissociation des composés d'éléments peu volatils et formant des carbures stables, tels le molybdène, le vanadium, le baryum ou le titane, qui peuvent alors être entièrement atomisés à des températures comprises entre 2 500 et 2 700°C. Ceci représente une amélioration considérable par rapport aux tubes en électrographite ordinaire. Lors de l'utilisation de ces derniers, même à des températures d'atomisation nettement plus élevées, l'atomisation de ce type d'éléments s'avère incomplète et des effets de mémoire ont lieu par suite de la formation de carbures réfractaires de l'analyte avec le carbone du tube.

D'autres traitements du tube de graphite ont été étudiés dans le but d'améliorer ses propriétés de surface. Ils consistent généralement en une imprégnation du tube par une solution d'un élément à comportement réfractaire, formant des carbures. Après séchage, le tube est "recuit" dans l'enceinte de l'atomiseur suivant un programme thermique convenable, pour produire alors un carbure interstitiel thermodynamiquement stable, chimiquement inerte et présentant un point de fusion élevé. La propriété réfractaire de la totalité de la surface du tube permet de la maintenir dans de bonnes conditions et de retarder le vieillissement provoqué par les hautes températures et l'action corrosive des solutions étudiées. Comparées au recouvrement par du pyrocarbone, les améliorations apportées par ces traitements sont toutefois trop spécifiques pour pouvoir les recommander de façon universelle. Pour ces raisons, nous ne détaillerons pas ces travaux ici.



Il est toutefois important de souligner le fait qu'une réactivité de surface de l'atomiseur peut être profitable dans certains cas alors qu'elle s'avère moins souhaitable dans d'autres. Les travaux de Hocquellet (16) montrent qu'une interaction de surface peut parfois permettre de contrôler le processus d'atomisation de certains éléments. L'accroissement de cette réactivité est obtenue par formation préalable de carbures métalliques à la surface du tube : l'auteur a montré de nombreux exemples où ce type de procédé apporte des améliorations indéniables.

Par ailleurs, l'âge de l'atomiseur (exprimé en nombre de cycles) joue un rôle important car ses performances peuvent évoluer rapidement. Sa durée de vie dépend habituellement des conditions de l'atomisation (température et durée), du type d'élément déterminé (volatil ou réfractaire), du milieu dans lequel il se trouve (agressivité des solutions) et aussi de la qualité de la surface de l'atomiseur. Ceci est particulièrement évident lors de la détermination d'éléments peu volatils formant des carbures, comme il vient d'être dit.

Au fur et à mesure que le tube vieillit, sa surface pyrolytique se détériore en laissant apparaître le substrat de graphite ordinaire : la porosité augmente alors progressivement et la formation de carbures devient alors plus probable. Ce tube présente des effets de mémoire de plus en plus prononcés, qui se traduisent par des atomisations peu répétables et souvent accompagnées de projections de particules de carbone. Un pareil tube peut malgré tout parfois convenir pour des déterminations d'éléments plus volatils. Il est par conséquent difficile de définir de manière précise la durée de vie d'un tube en particulier.

La pellicule de carbone pyrolytique, obtenue par dépôt, peut être de qualité inégale suivant le nombre de défauts par unité de surface. Ces défauts sont situés aux points de rencontre des zones de dépôt (cônes de croissance) et leur dimension dépendra du nombre initial de centres de nucléation disponibles. Ces "sites actifs" sont les points où se fixe préférentiellement l'oxygène, qui est libéré lors de l'atomisation sous forme de CO. Le défaut augmente de cette manière et permet de fixer deux oxygènes, puis quatre, huit ... etc. (17). Simultanément, plusieurs autres facteurs entrent en compétition pour ces sites actifs : l'analyte, et tous les éléments présents dans la matrice.

Cette situation variable dans le temps peut favoriser ou défavoriser certaines réactions ou encore modifier le mécanisme initial d'atomisation de l'analyte. Les autres espèces présentes dans l'atomiseur peuvent contribuer aux modifications des caractéristiques de surface par interaction avec le carbone ou par réaction similaire à celle de l'analyte ou encore par création d'autres sites actifs ou de composés interstitiels. Il semble clair qu'en pratique il soit particulièrement difficile de distinguer ces mécanismes, contrôlés principalement par le nombre de sites actifs disponibles.

Une alternative intéressante devrait toutefois permettre de réduire les effets néfastes résultant de la dégradation progressive de la couche pyrolytique : les tubes en **carbone pyrolytique massif (TPG)**. Les avantages rapportés dans plusieurs publications (18-20) suggèrent que ce type de tubes pourrait être couramment disponible dans un avenir proche pour la plupart des systèmes commerciaux d'atomisation. La comparaison des différents types de tubes, usinés en graphite ordinaire, en graphite recouvert d'un dépôt de carbone pyrolytique, en carbone vitreux ou en carbone pyrolytique massif, est en faveur de ce dernier. En plus de sa très faible perméabilité aux gaz et à sa résistance chimique et mécanique élevée, ses propriétés électrothermiques surclassent celles des autres matériaux.

Malgré le fait qu'une dégradation progressive du carbone pyrolytique massif soit observé lors de l'utilisation du tube, la surface d'atomisation reste suffisamment stable durant toute sa durée de vie. Le carbone pyrolytique massif devrait donc offrir des performances supérieures à tous les matériaux utilisés jusqu'à présent comme support d'atomisation, et tout particulièrement lors de la détermination des éléments à caractère réfractaire. Le seul obstacle à l'utilisation généralisée de tubes en carbone pyrolytique massif sera probablement son prix, lié aux procédés de fabrication relativement complexes et à l'usinage problématique de ce matériau en raison de la délamination fréquente des couches déposées.

En ce qui concerne les systèmes spéciaux d'atomisation, nous nous contenterons de citer les possibilités offertes par l'**atomiseur métallique** développé principalement par l'équipe de Sychra (21,22) et commercialisé en Tchécoslovaquie sous le nom de WETA (Wolfram Electrothermal Atomizer). Malgré les avantages certains qu'il offre (vitesse de montée en température), ce type d'atomiseur impose une alimentation électrique spécialement adaptée ; il est par conséquent difficilement compatible avec les systèmes spectrométriques commerciaux. De plus, comparés aux tubes de graphite, les atomiseurs métalliques laissent supposer une réactivité chimique supérieure, fait qui peut influencer l'analyse de façon néfaste dans de nombreux cas.

#### 2.1.3.4. Qualités requises de l'atomiseur

Il résulte des considérations émises jusqu'ici que l'atomiseur doit répondre à certaines propriétés, qui peuvent être résumées de façon suivante :

- Il est de préférence de forme tubulaire. L'équilibre thermique entre la vapeur atomique et la paroi du tube est plus facilement atteint par rapport aux systèmes ouverts, ce qui permet d'améliorer la dissociation moléculaire.
- Le matériau de construction nécessite les propriétés suivantes : faible perméabilité aux gaz, faible porosité, température de sublimation élevée, haute pureté chimique, bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation, propriétés mécaniques et élec-

trothermiques convenables. Il doit de plus constituer un environnement réducteur permettant la réduction des oxydes métalliques.

- La masse de l'atomiseur est faible pour permettre de réaliser de rapides montées en température à l'atomisation et augmenter ainsi les vitesses de vaporisation et de dissociation moléculaire. Ces deux derniers paramètres influencent directement la densité de la population atomique tout en réduisant les pertes par diffusion dans les pores du tube.
- L'atomiseur est de longueur convenable, limitée par les besoins de puissance électrique et par la nécessité d'obtention de conditions isothermes le long du tube.
- Une faible section du tube permet d'augmenter la longueur effective du volume absorbant. Elle est donc la moins élevée possible, pour autant qu'il n'y ait pas, d'une part de perte excessive d'énergie émise par la source primaire, et que d'autre part la lumière parasite émise par le tube lui-même aux températures élevées n'influence pas les mesures d'absorption.

## 2.2. LA PLATE-FORME

Les effets inhérents aux propriétés de l'atomiseur ainsi que les perturbations observées lors de l'utilisation de la technique ont été traités de façon fondamentale par L'vov (23,24). Suite à un développement d'approches théoriques et d'essais pratiques, il préconisa l'introduction d'une **plate-forme** dans le tube en graphite pour réduire certaines interférences qui peuvent avoir lieu en phase vapeur lors du processus d'atomisation.

Depuis son introduction en 1977, la technique exploitant les propriétés de la plate-forme est déjà largement suivie par les analystes et adaptée à la plupart des atomiseurs disponibles sur le marché. Celle-ci, usinée en carbone pyrolytique massif, est positionnée à l'intérieur de l'atomiseur. L'échantillon n'est plus déposé sur la surface interne du tube mais dans une cavité usinée dans la partie supérieure de la plateforme.

La plate-forme est chauffée principalement par **rayonnement** et, dans une moindre mesure, par l'intermédiaire de la phase gazeuse et par conduction de chaleur par les points de contact, supposés minimes, avec le tube. Le délai occasionné par le transfert de chaleur est responsable du fait que la température optimale de la plate-forme est atteinte avec retard, relativement aux températures du tube et de la phase gazeuse environnante (25). Au moment de l'étape d'atomisation pendant laquelle l'échantillon quitte la surface de la plate-forme, la paroi du tube et la phase gazeuse auront déjà atteint une température constante et plus élevée que celle de la plate-forme. Si ces conditions sont assurées, l'atomisation est appelée **isotherme**.

Quel sera réellement l'effet de la plate-forme au cours du programme électrothermique ? Lors de la volatilisation de l'analyte sur la paroi du tube, sa vapeur atomique se trouve brusquement dans un environnement gazeux plus froid de quelques centaines de degrés que la surface qu'il a quittée. Des phénomènes de **recondensation** se produisent réduisant en conséquence le temps de résidence des atomes libres dans le volume d'observation.

En revanche, lors de la volatilisation à partir de la plate-forme, l'analyte est atomisé plus tard et, surtout, dans un environnement à température plus élevée que le support lui-même. Les phénomènes de recondensation sont ainsi évités (Fig. 2.1).

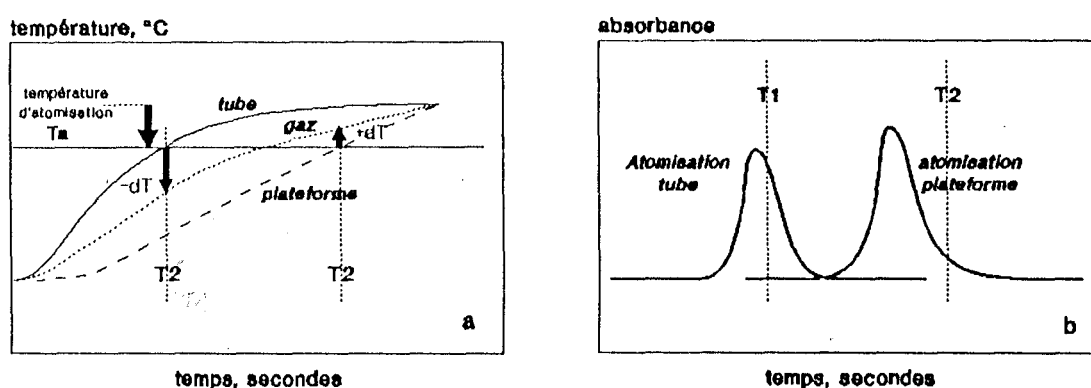


Fig. 2.1. - Evolution de la température à l'étape d'atomisation (a). Profil d'absorbance de l'analyte sans et avec plate-forme (b).

Si l'analyte quitte la surface du tube à la température d'atomisation  $T_a$ , la température  $T_1$  de la phase gazeuse environnante sera à ce moment plus basse. En revanche, elle sera plus élevée ( $T_2$ ), si la volatilisation a lieu à partir de la plate-forme. Des conditions plus isothermes sont alors atteintes et la dissociation est assurée de façon plus efficace.

Comme nous le verrons plus tard, les interférences en phase vapeur peuvent être réduites dans le même sens. En effet, la perturbation provient du fait qu'un composé de l'analyte est volatilisé sous forme de molécule dans un environnement trop froid pour assurer sa dissociation. Si la même molécule est volatilisée à partir d'une plate-forme dans un environnement de température plus élevée, elle sera plus aisément dissociée et l'interférence éliminée au maximum.

L'atomisation à partir d'une plate-forme a de plus une influence favorable sur le niveau du fond spectral et sur la position, dans le temps, de son signal vis-à-vis de celui de l'analyte. La température plus élevée de la phase gazeuse permet d'augmenter le degré de dissociation des espèces moléculaires de la matrice, et les niveaux de fond spectral qui en résultent, diminuent en conséquence.

Il faut toutefois noter qu'en atomisant à partir d'une plate-forme, les espèces responsables du fond apparaissent également à une température plus constante. Dans ce cas, leur expulsion par les gaz en expansion est minimisée et les absorptions non spécifiques peuvent être par conséquent plus élevées. Leur niveau est donc fonction de deux effets opposés : la prédominance de l'un ou de l'autre dépendra de la température de la phase gazeuse et des propriétés physico-chimiques de la matrice. Tous ces faits ont une importance essentielle lors de la sélection des paramètres du programme électrothermique, dans le but de réduire ou d'éliminer les interactions entraînées par les concomitants (26).

Parallèlement à la plate-forme, d'autres dispositifs permettant de s'approcher encore mieux des conditions isothermes ont été introduits par plusieurs équipes de recherche. Il faut signaler ici les techniques "tube-in-tube" développées par Sperling (27-29), le "two-step furnace" de Frech et al. (30) et de Siemer (31), enfin le "second surface atomizer" de Holcombe (32). Tous ces systèmes nouveaux apportent des améliorations plus ou moins importantes, allant dans le même sens que celles apportées par la plate-forme. Il en sera sûrement tenu compte dans les nouveaux types d'atomiseurs commerciaux ; la diffusion de ces dispositifs n'ayant pas dépassé le stade de laboratoire, il ne nous semble pas utile de les détailler. Le lecteur intéressé peut toutefois trouver toutes informations concernant ces techniques dans les références bibliographiques citées.

Quant aux conditions idéalement isothermes apportées par la plateforme, des doutes peuvent cependant subsister : au moment où le tube atteint la température sélectionnée, des conditions parfaitement isothermes de la phase gazeuse ne peuvent que difficilement être assurées en raison du gradient de température existant entre la plate-forme et le tube. En vue d'une amélioration, la solution récemment retenue par un constructeur (Philips) est celle utilisant la **plate-forme mobile** (probe), proposée par les équipes d'Ottaway (33) et de Slavin (34). Le principe en est le suivant : après les étapes de séchage et de décomposition, elle est retirée et le tube est porté à la température désirée d'atomisation. La plate-forme mobile est alors réintroduite dans le tube, et l'atomisation a lieu dans des conditions en principe isothermes. Tout le procédé se passe de façon entièrement automatique, programmable sur l'unité centrale du système.

La plate-forme classique reste actuellement le système le plus généralisé dans les laboratoires d'analyses. Un point intéressant réside à notre sens également dans le fait qu'elle est usinée en pyrocarbone massif, peu poreux et pratiquement inaltérable par les solutions corrosives et les températures élevées qu'elle est susceptible de subir. En conséquence, il en résulte un support d'atomisation nettement plus stable au cours d'une série d'analyses que dans le cas d'un tube sans plate-forme ; le gain d'exactitude et de précision est souvent remarquable en raison de la faible altération de la surface d'atomisation lors de la vie de la plate-forme.

Comme nous l'avons décrit dans la partie 2.1.2., certaines analyses effectuées en tube de graphite à partir de sa surface peuvent être en effet fortement influencées par son état, souvent rapidement détérioré. L'utilisation effective de la plate-forme ne se limite hélas, dans l'état actuel des choses, qu'aux éléments de volatilité élevée et moyenne. Une application similaire pour les éléments réfractaires nécessiterait l'existence d'atomiseurs à chauffage encore plus rapide que ceux actuellement disponibles sur le marché.

### 2.3. INTRODUCTION DE L'ECHANTILLON

Dans les premiers atomiseurs électrothermiques, la solution d'analyse était introduite dans le tube exclusivement de façon manuelle à l'aide de micropipettes munies d'embouts à usage unique. Le volume d'échantillon introduit varie généralement de 5 à 100 microlitres, suivant le type d'atomiseur et les besoins de l'analyse. Les solutions doivent être introduites avec précautions et toujours de la même manière afin d'assurer un étalement reproductible de la goutte sur la surface interne du tube. Pour cette raison, l'utilisation d'un **système automatique d'injection** améliore dans une large mesure la reproductibilité des dosages.

Les travaux de Pickford et Rossi (35) ont permis de commercialiser les dispositifs qui équipent actuellement la plupart des systèmes de spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. Les injecteurs automatiques récents forment un ensemble avec un distributeur pouvant contenir plusieurs dizaines d'échantillons, des étalons et d'autres solutions à ajouter aux échantillons et aux étalons (modificateurs). Outre la possibilité de sélection préalable des volumes injectés et du nombre de répétitions, ils permettent la réalisation automatique de l'étalonnage, soit de façon directe, soit par la méthode des ajouts dosés. La recalibration périodique, complète ou partielle, effectuée après l'analyse d'un nombre donné d'échantillons, est aisément réalisable. Notons aussi l'alternative de l'injection multiple qui autorise l'introduction d'un volume supérieur d'échantillon dans l'atomiseur. Avec l'ensemble de ces possibilités, les analyses de routine peuvent se dérouler de façon entièrement automatique sans l'intervention de l'opérateur.

Un autre procédé d'introduction des solutions dans le tube, basé sur les travaux de Matousek (36), a été introduit par la firme Instrumentation Laboratory (actuellement Thermo Jarrell Ash). L'innovation du système réside en une **nébulisation** de la solution d'échantillon avant son introduction dans l'atomiseur. L'échantillon est nébulisé de façon conventionnelle dans une chambre de mélange où un équilibre s'établit après quelques secondes. Une partie de l'aérosol est alors introduite dans l'atomiseur durant une période sélectionnée. L'injection s'effectue sur la surface interne de l'atomiseur préchauffé à température désirée suivant le type de solution étudiée : pour les solutions aqueuses elle est d'environ 150°C. Comparé aux injecteurs conventionnels, le volume d'échantillon

introduit dans l'atomiseur peut être accru et le seuil des concentrations détectables ainsi abaissé ; il n'est pratiquement limité que par l'importance de la matrice de l'échantillon et des interférences qu'elle est susceptible d'entraîner. La souplesse du système est toutefois discutable sur deux points :

- D'une part, la consommation d'échantillon est nettement plus élevée que celle d'un dispositif d'injection conventionnel (pertes dues à la nébulisation), et les solutions visqueuses (huiles, sang) peuvent rendre l'analyse difficile et entraîner la nécessité de nettoyage fréquent d'un système relativement complexe.
- D'autre part, l'adjonction séparée de modificateurs et l'étalonnage par la méthode des ajouts préparés automatiquement semblent actuellement irréalisables avec ce type de dispositifs.

## 2.4. PROPRIETES ET UTILISATION DE LA SAAE

### 2.4.1. Atomisation et absorbance

Durant la dernière décennie, de nombreux chercheurs se sont penchés sur l'étude détaillée des signaux transitoires d'absorption afin de mieux comprendre les mécanismes élémentaires de l'atomisation, dont la connaissance peut faciliter la sélection des conditions optimales pour la détermination d'éléments individuels dans un milieu particulier. Ces recherches sont d'une importance considérable, car elles doivent permettre de définir de façon rationnelle les conditions analytiques de l'atomisation par voie électrothermique. Il est en effet souvent difficile d'interpréter des résultats expérimentaux obtenus par cette technique, même pour des cas apparemment simples.

Comparé à la spectrométrie d'absorption atomique en flamme qui se caractérise par un signal stable et continu après l'établissement d'un équilibre dans la flamme, l'atomisation électrothermique donne lieu à un signal d'absorbance de courte durée, de l'ordre de quelques dixièmes de seconde à quelques secondes, dont l'intensité est, dans des conditions déterminées, dépendante de la quantité présente de l'élément considéré. Ce signal d'absorption est donc étroitement lié au temps et sa représentation graphique est appelée **profil absorbance-temps**.

Le profil absorbance-temps (Fig. 2.2) résulte de la formation, dans le volume d'observation, d'atomes libres, ainsi que de leur dissipation. La formation d'atomes est contrôlée essentiellement par la vitesse de montée en température et par la constante de dissociation. La dissipation des atomes libres est le résultat des phénomènes de diffusion et de convection causés par l'expansion thermique de la phase gazeuse et/ou par le flux du gaz de balayage. D'autres facteurs, liés entre autres à la qualité et à la géométrie de

l'atomiseur, entrent ici également en jeu.

La forme du profil absorbance-temps, sa largeur, sa hauteur, sa surface, l'instant de son apparition et de sa disparition varient d'un élément à l'autre, essentiellement en fonction de leur volatilité, et suivant l'influence de la matrice. Parmi les facteurs caractérisant ainsi l'analyte, les températures de vaporisation, de dissociation et d'apparition du signal sont alors prises en considération. A la température d'atomisation, l'élément considéré commence à passer en phase vapeur. La **température d'apparition** du signal est définie par la température à laquelle le signal atteint 1 % d'absorption (0,0044 unité d'absorbance), et cela pour une quantité d'analyte mille fois plus élevée que sa masse caractéristique (cf. paragraphe 4.2.) considérée en hauteur de pic (référence retenue par l'IUPAC).

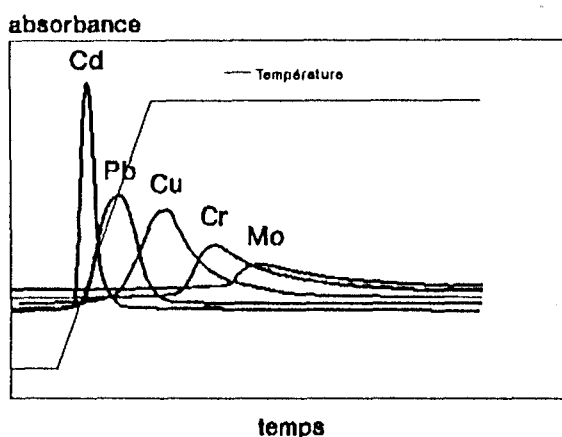


Fig. 2.2. - Profils absorbance-temps

Il est important de souligner ici que les valeurs de température communément utilisées sont celles sélectionnées ou lues sur le dispositif de programmation thermique de l'atomiseur. Elles peuvent être en réalité plus ou moins décalées par rapport aux températures réelles caractérisant un processus particulier. Il faut être également conscient du fait que la température réelle de la plate-forme peut être souvent inférieure de quelques centaines de degrés par rapport à la température sélectionnée ou indiquée, car cette dernière ne concerne que le tube et ne tient pas compte du retard entraîné par le mode particulier de chauffage de la plate-forme.

Lors d'une analyse courante, d'autres facteurs, qui dépendent essentiellement de la matrice de l'échantillon, peuvent entrer en jeu et perturber l'atomisation. Les profils absorbance-temps peuvent ainsi être modifiés de façon considérable si on les compare à ceux obtenus pour un milieu simple. Les questions inhérentes à ce type de problèmes seront soulevées en détail dans les parties traitant des interférences rencontrées en absorption atomique électrothermique et de leur correction.



### 2.4.2. Sensibilité analytique

La relation entre le signal mesuré (A) et la concentration (C) de l'élément considéré est donnée par l'équation :

$$A = f(C)$$

A chaque point de cette courbe, la sensibilité S est définie comme :

$$S = dA/dC$$

Dans ce cas, la sensibilité est liée à la concentration de l'élément analysé. Si l'étalonnage se présente sous forme d'une droite, la sensibilité est indépendante de la concentration, et égale à la pente de cette droite. En spectrométrie d'absorption atomique, il est d'usage d'utiliser la **sensibilité inverse** :

$$S^* = dC/dA ;$$

celle-ci représente la concentration ou la masse de l'élément considéré qui produit une certaine valeur d'absorption. Ainsi, en spectrométrie d'absorption atomique de flamme, il est recommandé d'exprimer la sensibilité par le terme de **concentration caractéristique**: concentration (en  $\mu\text{g.ml}^{-1}$ ) susceptible de produire un signal d'une valeur de 0,0044 unité d'absorbance (1 % d'absorption).

En atomisation électrothermique, le terme "concentration" peut être remplacé par le terme "masse" exprimant la quantité absolue d'analyte responsable de l'absorption, et cela en raison des différences fondamentales de l'introduction de l'échantillon dans les deux techniques et du type de signaux d'absorption qui en résultent. Par analogie, la sensibilité inverse est définie par la **masse caractéristique** exprimée en pg ( $= 10^{-12}$  g) générant un signal de 0,0044 unité d'absorbance (UA).

Dans le cas où la mesure est effectuée en surface de pic (absorbance intégrée, P/A), la masse caractéristique est représentée par la masse de l'analyte qui produit un signal intégré de 0,0044 UA. La masse caractéristique est alors exprimée en pg pour 0,0044 UA's, où s représente le temps d'intégration en secondes. Cette valeur, liée à la surface de pic dépend principalement du temps de résidence des atomes dans le volume d'observation et est, en principe, moins influencée par d'autres facteurs expérimentaux que celle obtenue en hauteur de pic, ne dépendant que des processus cinétiques caractérisant l'atomisation.

### 2.4.3. Mesure pratique de l'absorbance

Nous abordons ici la discussion, toujours d'actualité, concernant le traitement approprié du signal et le choix d'interprétation entre la mesure de la **hauteur** ou de la **surface** du pic caractérisant l'absorbance.

Au point de vue théorique, la mesure en surface de pic est la plus valable, car elle représente mieux que la hauteur, le nombre d'atomes libres dans le volume d'observation durant la totalité du processus d'atomisation. De plus, la surface sera moins influencée par des interférences chimiques, qui ne se manifestent souvent que par un ralentissement ou par une accélération de l'atomisation de l'analyte. En considérant ces deux avantages apportés par l'intégration, il n'est pas surprenant que ce mode de traitement du signal fasse partie indissociable du concept STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) préconisé depuis de nombreuses années par l'équipe de Slavin (37).

En analyse pratique, la mesure de la surface de pic devrait donc être employée préférentiellement. Lorsque les signaux atteignent des amplitudes suffisantes (les sensibilités obtenues en surface de pic sont systématiquement inférieures à celles mesurées en hauteur de pic), aucune objection ne peut être émise à cet égard : les mesures basées sur l'intégration mènent à des résultats très cohérents. La situation est plus discutable pour des signaux faibles, proches des limites de détection, et aussi lors de la détermination d'éléments réfractaires.

Dans le premier cas, une légère variation de la ligne de base ou son déplacement lors de l'étape d'atomisation est souvent observé. Cette variation (bruit de fond) peut être attribuée à l'instabilité de la source primaire et à la faible énergie reçue par le système de détection, notamment aux faibles longueurs d'onde (As, Se ...). Le déplacement, parfois observé, de la ligne de base est vraisemblablement dû à un changement de transparence de la zone d'observation, suite à l'arrêt des gaz lors de l'étape d'atomisation. Ces phénomènes peuvent fortement perturber la mesure intégrée, tandis que la hauteur de pic reste interprétable.

Pour des signaux de faible amplitude mesurés dans de telles conditions, il semble préférable de faire appel à la hauteur de pic, quitte à effectuer des recherches préalables plus poussées dans le but de réduire les interférences chimiques et d'uniformiser ainsi l'atomisation de l'analyte dans les différents milieux étudiés. Si cette condition est assurée, la mesure en hauteur de pic devrait nécessairement mener à d'aussi bons résultats que ceux obtenus par intégration.

L'atomisation d'un élément de volatilité élevée ou moyenne est caractérisée par l'apparition et la dissipation plus ou moins rapide des atomes dans le volume d'observation, permettant ainsi une délimitation précise du signal. Ceci n'est toutefois plus assuré

aussi distinctement pour un élément de faible volatilité, tel le baryum ou le titane. Les vitesses, souvent insuffisantes, d'élévation de température à l'atomisation, de dissociation des oxydes ou des carbures, d'apparition des atomes libres et de leur dissipation, sont autant de facteurs qui rendent plus délicate la détermination des éléments réfractaires. Pour ce type d'analytes, il s'avère souvent difficile de capter la totalité du signal et de profiter des avantages offerts par l'intégration, basée sur la mesure de la surface du pic.

#### 2.4.4. Limites de détection et de détermination

La **limite de détection** (limit of detection, LOD) est exprimée le plus souvent comme la plus faible concentration (exprimée en  $\text{ng.ml}^{-1}$ ; dans ce cas, le volume d'échantillon introduit doit être spécifié), ou masse (exprimée en pg) d'élément qui peut être déterminée avec un degré de confiance de 95 %. De façon générale, ceci correspond à la concentration ou à la masse d'analyte qui produit un signal égal à trois fois la valeur du bruit de fond. La valeur du bruit de fond est en pratique basée sur la moyenne d'une dizaine de mesures successives.

Aux termes habituels d'usage vient s'ajouter celui de **limite de détermination** (limit of quantitation, LOQ), la plus représentative, à notre avis, des capacités réelles de la technique en routine. La limite de détermination est définie comme la plus faible concentration (ou masse) de l'analyte qui peut être raisonnablement déterminée **dans la matrice envisagée**. Sa valeur est habituellement située à 5 - 10 fois la limite de détection).

#### 2.4.5. Propriétés de la méthode

La nomenclature concernant la méthodologie est souvent utilisée dans un sens inexact. Ainsi, sa hiérarchie, allant de la méthodologie générale vers la spécifique, peut être considérée comme suit :

- technique** : principe scientifique utilisable pour fournir l'information désirée ;
- méthode** : adaptation de la technique à un problème spécifique de mesure ;
- procédure** : directives nécessaires à l'utilisation de la méthode ;
- protocole** : ensemble d'instructions qui doivent être suivies pour aboutir à des résultats analytiques destinés à un critère spécifique.

En complément, plusieurs autres termes doivent être pris en considération concernant la description de la méthodologie et/ou des résultats ; citons certains parmi eux :

- méthode absolue** : se basant entièrement sur des étalons physiques (absolus) ;
- méthode comparative** : se basant sur des étalons chimiques (comparaison) ;
- méthode de référence** : menant à une justesse connue et démontrée ;

**méthode standard** : menant à une précision donnée, méthode mise au point ou préconisée par une organisation de compétence reconnue.

Enfin, il est utile de rappeler la différence fondamentale entre les termes "analyse", qui concerne l'échantillon, et "détermination" ou "dosage", qui se rapportent à l'analyte. La qualité d'une détermination est liée à de nombreux facteurs. Elle sera représentée principalement par trois termes : la **justesse** (exactitude), la **précision** (fidélité) et la **sensibilité**.

#### 2.4.5.1. La justesse

Elle indique dans quelle mesure la concentration observée approche la valeur réelle. Numériquement elle est donnée par la différence entre la moyenne des résultats,  $x_m$ , et la valeur vraie,  $x$ . L'erreur relative de justesse peut alors être exprimée par :

$$(x - x_m) / x, \text{ ou en pourcent : } 100 (x - x_m) / x$$

La justesse ne résulte pas uniquement des paramètres instrumentaux. La spectrométrie d'absorption atomique est une technique analytique comparative ; la justesse finale dépendra en outre :

- de la représentativité de l'échantillonnage : l'échantillon analysé doit être représentatif pour assurer la validité des résultats. S'ajoutent ici également les problèmes de contaminations possibles à tout moment de l'échantillonnage, de la préparation et de l'analyse ;
- du taux de récupération de l'analyte lors de l'application des méthodes de préparation de l'échantillon ;
- de la préparation et du choix d'étalons et de la représentativité de l'étalonnage par rapport aux inconnues ;
- de la fiabilité de l'instrument de mesure.

Le meilleur moyen de vérifier la justesse des résultats est de tester l'ensemble du protocole opératoire à l'aide d'étalons de référence, de composition similaire à celle des échantillons, comme il vient d'être dit dans le paragraphe précédent.

#### 2.4.5.2. La précision

Dans le cas où l'analyse est répétée à plusieurs reprises,  $n$ , il paraît évident que les valeurs observées ne seront pas identiques. La **précision** indique alors dans quelle mesure la valeur observée peut être reproduite. Elle est généralement mesurée par l'écart-type :

$$s = \sqrt{\sum(x_m - \bar{x})^2 / n - 1}$$

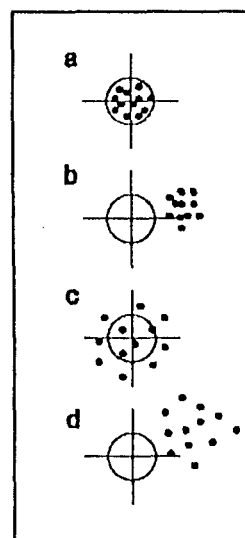
ou, souvent, par l'écart-type relatif ou coefficient de variation :

$$CV (\% RSD) = 100 \cdot s / \bar{x}_m$$

Les concepts de la justesse et de la précision sont illustrés à la figure 2.4.

Fig. 2.3. - Concepts de justesse et de précision

- a : bonne justesse, bonne précision ;
- b : mauvaise justesse, bonne précision ;
- c : bonne justesse, mauvaise précision ;
- d : mauvaise justesse, mauvaise précision



#### 2.4.5.3. La sensibilité

Ce point qui a été traité de façon théorique précédemment appelle quelques commentaires : en effet, la sensibilité exprimée par la masse caractéristique donnant un signal d'absorption de 1% (0,0044 UA) peut se substituer à une valeur de sensibilité instrumentale, liée à la qualité des composants du spectromètre (source primaire, dispositif optique et récepteur de mesure). La conséquence directe réside dans l'amélioration des limites de détection, qui constituent l'une des qualités essentielles de l'appareillage.

L'ensemble des propriétés de la méthode influence bien sûr directement la qualité finale des résultats. Ce thème - dépendant essentiellement des facteurs décrits brièvement ici, mais également d'autres paramètres, liés à l'échantillon - s'avère en réalité beaucoup plus complexe, et nécessite à lui seul une connaissance plus large de la totalité des approches liées à l'obtention de résultats fiables.

#### 2.4.6. Etalonnage

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode analytique comparative; elle implique un étalonnage, et la qualité des résultats dépendra de la représentativité des étalons par rapport aux échantillons. De nombreux facteurs peuvent altérer cette qualité; il faut donc apporter le plus grand soin quant au choix et à la préparation des étalons, qui devraient, en principe, contenir les constituants majeurs du milieu analysé et les mêmes additifs que les échantillons. Ceci est essentiel, car les étalons sont généralement préparés à partir de produits chimiques et non à partir de substances similaires aux échantillons, excepté peut être dans certains cas lors de l'analyse directe d'échantillons solides.

L'étalonnage le plus courant s'obtient en mesurant l'absorbance de solutions synthétiques à concentrations progressives en analyte. La concentration de l'inconnue est alors directement déduite en rapportant sa valeur d'absorbance sur la droite d'étalonnage préalablement établie. Cette méthode, appelée **étalonnage direct**, ne s'applique toutefois qu'à des milieux relativement simples, dont la matrice est suffisamment constante, ne donnant lieu qu'à des interférences négligeables.

Pour les milieux complexes ayant une matrice connue et relativement constante d'un échantillon à l'autre, et si celle-ci risque d'être cause de perturbation, on a recours à un **étalonnage reconstituant l'essentiel du milieu de base** (méthode principalement appliquée aux milieux métallurgiques).

Si la matrice est inconnue ou trop variable dans la série d'échantillons analysés, on dispose de la **méthode des ajouts dosés**. Elle consiste à additionner des quantités croissantes de l'élément considéré à des aliquotes de la solution étudiée. Le volume de ces ajouts successifs doit être suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les variations de volume de la solution d'échantillon, ou alors celui-ci est ramené, après ajout, à un volume de référence. On mesure ensuite l'absorbance des solutions obtenues. En traçant la courbe absorbance/concentration, on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la concentration de l'analyte dans la solution sans ajout.

Actuellement, les appareils modernes équipés d'un distributeur d'échantillons peuvent effectuer ces opérations de façon entièrement automatique. La signification réelle de la méthode des ajouts dosés sera soulevée de manière plus détaillée dans les parties traitant les perturbations et leurs correction. Il faut cependant noter que ce mode d'étalonnage ne permet de corriger que les effets de matrice qui se traduisent en pratique par un changement de la pente de la droite (en comparaison à la droite réalisée en milieu simple).

Un travail de Montiel et Welte (38) a défini les limitations imposées par le principe même de la méthode des ajouts dosés. Si elle peut être souvent considérée comme un

mode d'étalonnage valable pour l'analyse de matrices complexes, il n'en est pas moins vrai qu'elle peut poser des problèmes. En premier lieu, il est nécessaire de s'assurer que le domaine de concentrations en jeu est réellement représenté par une droite, car toute extrapolation à partir d'une courbe mène indiscutablement à des résultats erronés. Etant donné le faible domaine linéaire offert par la technique, une attention toute particulière doit être apportée à ce point. Il nous semble également utile de rappeler à ce sujet que les concentrations des ajouts devraient être réparties de manière raisonnable par rapport à la concentration de l'inconnue ; les cas extrêmes (ajouts trop faibles ou trop importants) peuvent apporter des erreurs supplémentaires à l'interprétation du résultat.

Ensuite, la méthode des ajouts dosés ne corrige en aucune façon les absorptions non spécifiques et ne peut tenir compte ni de la valeur des blancs, ni des erreurs dues à la mise en solution et aux contaminations éventuelles entraînant une translation de la droite d'étalonnage et non un changement de sa pente. Son utilisation doit de ce fait être accompagnée d'une correction convenable d'absorptions non spécifiques (les dispositifs de correction de fond sont prévus sur tous les spectromètres modernes).

En outre, l'estimation de la valeur des blancs doit être effectuée préalablement (ceci est également possible à réaliser de façon automatique sur la plupart des appareils actuels). Enfin, pour les rares cas où l'interférence dépend du rapport interférant/analyte, la méthode des ajouts dosés peut conduire également à de faux résultats. Dans ces cas, il peut être utile de répéter l'étalonnage avec des prises d'essai variables.

D'une façon générale, la validité de la mise au point d'une méthode devrait être dans la mesure du possible vérifiée à l'aide d'échantillons de référence, de même nature que les milieux étudiés. Dans le passé, le nombre disponible de ce type d'étalons était fortement limité et les concentrations des éléments qu'ils contenaient ne correspondaient pas toujours aux teneurs habituellement rencontrées dans les échantillons réels.

La situation s'est nettement améliorée durant ces dernières années. Plusieurs organismes ou laboratoires mettent à la disposition de l'analyste une variété assez complète d'étalons de natures diverses. Les valeurs analytiques recommandées ou certifiées ont été généralement obtenues par un traitement statistique de résultats obtenus par un nombre élevé de laboratoires spécialistes en la matière, et qui appliquent diverses méthodes. Nous n'insisterons jamais assez sur l'importance d'utilisation de ce type d'étalons : ce n'est qu'avec l'aide de ceux-ci qu'une méthode analytique peut être contrôlée et validée de façon indiscutable, aussi bien en ce qui concerne la préparation de l'échantillon que la mesure physique elle-même.

## 2.5. LE PROGRAMME ELECTROTHERMIQUE

L'atomiseur électrothermique, placé dans l'axe optique du spectromètre, est chauffé électriquement par effet Joule suivant un programme convenable. Après l'introduction de l'échantillon à l'intérieur du tube, le cycle thermique se déroule en trois étapes principales : séchage, décomposition et atomisation.

### 2.5.1. Séchage ou évaporation du solvant

Pour les solutions aqueuses, cette opération se situe aux environs de 100°C pendant une durée approximative de 2 secondes par microlitre de solution. Le séchage doit être complet pour éviter les pertes par projections dues à l'augmentation brusque de la température au début de l'étape suivante.

L'étape de séchage sera plus compliquée pour des solvants organiques volatils d'une part et pour les liquides particuliers tels le sang ou les huiles d'autre part.

### 2.5.2. Décomposition de la matrice, minéralisation, pyrolyse

Cette étape permet de simplifier la matrice de l'échantillon, d'éliminer les fumées, les vapeurs moléculaires et autres constituants formés lors de la minéralisation des substances organiques. Durant cette étape, des réactions chimiques telles que la formation d'oxydes ou de carbures, ont également lieu. Elle représente par conséquent l'un des paramètres les plus critiques du programme thermique.

La température optimale de pyrolyse (TOP) est celle qui conduit au meilleur rendement d'atomisation. La sélection de la température de pyrolyse doit réaliser un compromis entre le maintien de l'analyte durant cette étape et les possibilités d'élimination des interactions résultant de la décomposition de la matrice résiduelle à l'étape d'atomisation. Comme la destruction efficace de celle-ci nécessite des températures généralement élevées, cette étape pose des problèmes de choix lors de la détermination d'éléments relativement volatils.

Dans le cas général où l'élimination complète de la matrice ne peut être réalisée quantitativement lors de l'étape de décomposition, la correction d'absorptions non spécifiques, générées à l'atomisation, devient indispensable.

Lors de l'analyse de solutions aqueuses, l'atomiseur est balayé par le gaz inerte, habituellement l'argon, durant tout le cycle. Pour des échantillons plus complexes, essentiellement de nature organique, une partie de l'étape de pyrolyse peut être menée sous un gaz chimiquement actif. L'utilisation d'air ou mieux, d'oxygène, est préconisé pour ces



cas. Ce type de traitement s'avère particulièrement bénéfique pour la détermination d'éléments volatils dans le sang, le plasma ou les huiles alimentaires, car la matrice organique peut être de cette façon entièrement éliminée préalablement à l'atomisation. La température de pyrolyse, menée sous air ou oxygène, ne peut en aucune façon dépasser 500°C ; aux températures plus élevées, le tube de graphite est rapidement détérioré. L'étape de pyrolyse peut toutefois être poursuivie à nouveau sous gaz inerte jusqu'à la température optimale. Une étape suffisamment longue, menée également sous gaz inerte à 500°C, doit cependant toujours précéder cette seconde partie de l'étape afin de chasser quantitativement toute trace d'oxygène qui pourrait ultérieurement détériorer la surface du tube. Avec les appareils modernes, ce mode plus complexe de décomposition de la matrice peut être effectué de façon entièrement automatique.

### 2.5.3. Atomisation

Elle permet de dissocier la matrice résiduelle et d'atomiser le plus sélectivement possible l'élément dosé. La température appliquée et la durée de l'étape doivent être suffisantes pour entraîner l'atomisation complète de l'analyte en évitant les effets de mémoire pouvant apparaître ultérieurement.

La température optimale d'atomisation (TOA) est la température minimale qui permet de répondre aux exigences émises ci-dessus. L'application d'une température plus élevée que la TOA n'empêchera généralement pas le déroulement correct de l'analyse. Cependant, des températures trop élevées d'atomisation peuvent être préjudiciables à la sélectivité de l'atomisation, souvent avec augmentation d'absorptions non spécifiques, et par ailleurs réduire la durée de vie de l'atomiseur. D'autre part, et ceci est particulièrement vrai pour les longueurs d'onde situées vers la partie visible du spectre, l'émission d'énergie lumineuse par le tube chauffé à des températures excessives peut perturber les mesures.

Comme toutes les étapes du programme électrothermique, le cycle d'atomisation est divisé en deux sous-étapes : la **montée** (ou rampe) et le **palier** d'atomisation. La **vitesse de montée en température** est l'un des paramètres les plus critiques parmi ceux qui caractérisent l'atomiseur. Une vitesse élevée de chauffage fournit le "choc thermique" nécessaire à la vaporisation, la dissociation et l'atomisation des éléments réfractaires ; elle est aussi une des conditions primordiales concernant le gain attendu lors de l'utilisation de la plate-forme comme support d'atomisation. La vitesse de chauffage des atomiseurs de première génération ne dépassait que très rarement les 1 000°C.s<sup>-1</sup>. L'étude de la littérature des années 70 montre en effet l'insuffisance très marquée des systèmes à ce niveau. A l'heure actuelle, pratiquement tous les atomiseurs commerciaux peuvent atteindre des vitesses de chauffage de l'ordre de 2 000°C.s<sup>-1</sup> et permettent ainsi d'aborder avec succès la détermination des éléments réfractaires et les techniques utilisant la plate-forme.

Pour assurer de telles vitesses de chauffage de façon reproductible, le dispositif de **contrôle de la température** doit être particulièrement rigoureux. Une autre exigence est dès lors imposée à ce dispositif : la température réelle atteinte ne devrait en aucun cas dépasser la température d'atomisation sélectionnée par l'opérateur ; en effet, une certaine "inertie" du système pouvant se manifester lors de l'application de vitesses élevées de montée, la température réelle dépasse alors celle fixée pour le palier. Ce phénomène se traduit en pratique par des perturbations de l'atomisation suite à un refroidissement brusque du palier, ou même à une forte émission d'énergie lumineuse par le tube lors du dépassement de la température sélectionnée.

Durant l'étape d'atomisation, le balayage du tube par le gaz inerte est généralement réduit ou interrompu. L'évacuation des atomes libres hors du volume d'observation est ainsi minimisée par l'arrêt du flux de gaz protecteur : il en résulte une sensibilité accrue.

Pour les éléments réfractaires, il est généralement profitable d'ajouter une étape au cycle thermique. Un **refroidissement** de l'atomiseur après l'étape de décomposition permet à l'atomisation de démarrer à partir d'une température plus basse, voire à température ambiante. L'approche, appelée "**cool-down procedure**", favorise une production plus efficace d'atomes car de meilleures conditions isothermes sont alors atteintes (39). Ce procédé apporte des améliorations remarquables dans la détermination du vanadium (40), du molybdène et du baryum (41). Nous y reviendrons en détail dans la partie traitant les éléments réfractaires.

Dans certains cas, deux étapes supplémentaires peuvent être ajoutées au programme électrothermique de base :

- Après l'atomisation, une étape de **nettoyage** menée à température plus élevée permet d'évacuer les constituants résiduels de l'échantillon. Elle est utilisée principalement lors de la détermination d'éléments volatils, dont la température d'atomisation est relativement peu élevée.
- D'autre part, la programmation d'une **étape finale de refroidissement**, utilisée notamment avec une instrumentation automatique, permet à l'atomiseur d'atteindre la température à laquelle l'échantillon suivant doit être introduit par le dispositif automatique.

La figure 2.3 illustre de façon schématisée l'établissement habituel de programmes électrothermiques complets, avec étape de pyrolyse menée sous gaz inerte ou sous oxygène, ou encore avec atomisation précédée d'une étape de refroidissement.

Welz (42), Pinta (43) et Pinta et Riandey (44) ont apporté une contribution à l'établissement rationnel du programme électrothermique, notamment en ce qui concerne la sélection des températures optimales de décomposition et d'atomisation. La détermination de ces paramètres essentiels est réalisée en sélectionnant d'abord approximativement une température d'atomisation et en mesurant l'absorbance obtenue après l'application de températures croissantes de décomposition. On détermine ainsi la température de décomposition la plus élevée pour laquelle on n'observe aucune perte d'analyte par volatilisation : c'est la **température optimale de pyrolyse (TOP)**.

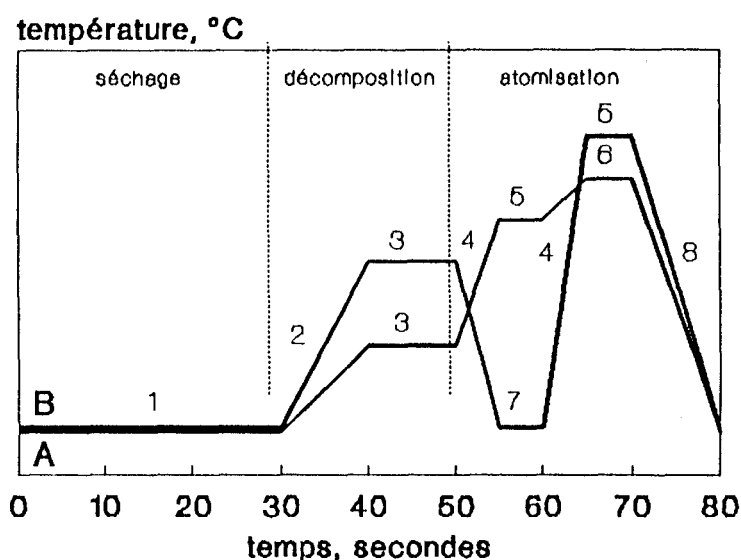


Fig. 2.3. - Schématisation des programmes électrothermiques.

- A : programme courant
- B : programme pour éléments réfractaires avec refroidissement préalable à l'étape d'atomisation ("cool-down procedure")
- 1 : séchage
- 2 : décomposition, montée
- 3 : décomposition, palier
- 4 : atomisation, montée
- 5 : atomisation, palier
- 6 : nettoyage à haute température
- 7 : refroidissement intermédiaire
- 8 : refroidissement final

On répète ensuite cette procédure mais en fixant cette fois la température optimale de décomposition, et en élevant progressivement la température d'atomisation. On peut ainsi déterminer la température minimale d'atomisation (TMA) à laquelle on observe l'apparition du signal d'absorption, et la **température optimale d'atomisation (TOA)** où le signal est le plus élevé. Notons aussi que l'intersection de ces deux courbes correspond souvent au point de fusion de l'espèce chimique responsable de l'atomisation. Il est important de procéder préalablement à la détermination des conditions optimales en testant l'analyte dans un milieu simple, c'est-à-dire dans une solution ne contenant pas

d'ions gênants. Ces mêmes essais sont alors répétés pour le milieu complexe à analyser. En effet, les températures optimales déduites des **courbes décomposition-atomisation variables**, établies en milieu complexe ne correspondent souvent pas à celles obtenues en milieu simple. Ce fait indique alors l'existence d'interférences chimiques (41).

Dans le cas où le spectromètre possède un dispositif permettant la lecture séparée des signaux non spécifiques, l'étude du programme électrothermique peut être utilement complétée par l'établissement de la courbe de dissipation de ces signaux en fonction de la température de pyrolyse. Ce type de renseignements peut être d'une utilité primordiale lors d'analyses de matrices qui sont susceptibles de générer des niveaux très élevés d'absorptions non spécifiques; c'est le cas rencontré par exemple lors de l'analyse d'échantillons d'urine ou d'eau de mer.

Enfin, comme nous l'avons déjà signalé à plusieurs reprises, la température optimale de pyrolyse reste le paramètre le plus critique de l'établissement du programme électrothermique. Pour cette raison, sa valeur ne peut jamais être considérée comme définitive et son contrôle périodique est essentiel à chaque changement de lot de tubes et tout particulièrement du système tube-plate-forme. Suivant la variation possible de conductivité du graphite entre les lots et surtout suite aux changements pouvant se manifester en raison d'un contact différent entre le tube et les électrodes ou entre le tube et la plate-forme (usinage), la nouvelle valeur de température de décomposition peut parfois différer de celle établie pour le lot précédent. Il faut donc être particulièrement vigilant sur ce point qui pourrait entièrement modifier le résultat de l'analyse.

## 2.6. L'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTROTHERMIQUE FACE AUX AUTRES METHODES SPECTROSCOPIQUES

L'étude rétrospective de l'instrumentation analytique ne permet pas d'affirmer qu'une technique en a éliminé une autre de façon systématique. Elles sont habituellement complémentaires et l'ensemble de leurs avantages permet d'aborder la diversité des tâches auxquelles l'analyste peut être confronté. Celui-ci doit faire le choix de la technique adéquate pour résoudre de la manière la plus rationnelle tel ou tel problème spécifique. Ce choix peut présenter une première difficulté ; il implique la connaissance du but et des problèmes des travaux analytiques à effectuer par le laboratoire, ainsi que les possibilités et limitations des différentes techniques disponibles.

De façon générale, les techniques spectroscopiques suivantes sont susceptibles d'intéresser aujourd'hui un laboratoire d'analyse de routine traitant les éléments traces : la spectrométrie d'absorption atomique en flamme (SAAF), la spectrométrie d'émission optique avec plasma d'argon (ICP ou DCP), la très attrayante mais encore fort coûteuse

- et donc peu répandue - spectrométrie de masse couplée à une source d'excitation à plasma d'argon (ICP-MS) et enfin la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE).

La spectrométrie d'absorption atomique en flamme introduite par Walsh et Alkemade en 1955 est connue et implantée dans la plupart des laboratoires d'analyse grâce à sa simplicité d'utilisation et à son coût relativement peu élevé. Les dosages effectués par cette technique ne sont que peu perturbés ; les interactions qui peuvent avoir lieu sont déjà identifiées et actuellement facilement contrôlables. Le point faible de la technique est lié à la difficulté de déterminer les éléments réfractaires, mal dissociés dans les flammes, et à la sensibilité relativement médiocre due principalement au rendement limité des systèmes "nébuliseur-brûleur" disponibles actuellement.

Parmi les techniques d'émission, c'est la spectrométrie d'émission de plasma d'argon à couplage inductif (ICP) comme source d'excitation qui est la plus répandue actuellement ; malgré son coût d'achat relativement élevé, cette technique offre certains avantages indéniables, tels que la possibilité d'analyse multiélémentaire, la précision, le domaine analytique, la rapidité ...

Excepté la spectrométrie de masse couplée à une source d'excitation de plasma d'argon, c'est l'absorption atomique électrothermique qui offre de loin la meilleure sensibilité comparé aux autres techniques spectroscopiques. L'une des difficultés premières de la SAAE provenait des perturbations inhérentes à la technique et auxquelles l'analyste ne pouvait pas toujours remédier. Le nombre élevé de publications traitant ce sujet durant les années 70 témoignent de cet état de fait. Cette situation s'est améliorée depuis, avec, d'une part l'arrivée d'atomiseurs à chauffage rapide et de plates-formes, et d'autre part l'introduction des modificateurs. Enfin, les signaux transitoires d'absorption provenant de l'atomiseur sont actuellement traités par une électronique plus rapide qu'auparavant ; de nouvelles alternatives de corrections d'absorption non spécifiques ont permis d'abaisser les limites imposées par les correcteurs à arc deutérium.

De ce fait, la détermination d'éléments traces dans des matrices complexes peut souvent être exempte de perturbations, dans des conditions bien déterminées d'analyse. Malgré une cadence d'analyse relativement peu élevée, cette évolution de la technique a conduit à l'essor que connaît aujourd'hui la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

## 2.7. REFERENCES

1. KING A.S. - *Astrophys. J.* 1905,**21**,236.
2. id., *ibid.* - 1908,**27**,353.
3. L'VOV B.V. - *J. Eng. Phys.* 1959,**2**,44.
4. L'VOV B.V., LEBEDEV G.G. - *Zh. Prikl. Spectrosc.* 1967,**7**,264.
5. MASSMANN H. - *Z. Anal. Chem.* 1967,**225**,203.
6. MASSMANN H. - *Spectrochim. Acta* 1968,**23B**,215.
7. WOODRUFF R., STONE R.W., HELD A.M. - *Appl. Spectrosc.* 1968,**22**,408.
8. WOODRUFF R., RAMELOW G. - *Spectrochim. Acta* 1968,**23B**,665.
9. WEST T.S., WILLIAMS X.K. - *Anal. Chim. Acta* 1969,**45**,27.
10. BRADENBURGER H., BADER H. - *Atom. Absorpt. Newsl.* 1967,**6**,101.
11. L'VOV B.V. - Plenary Lecture at the First Rio Symposium on FAAS, Rio de Janeiro, september 1988.
12. L'VOV B.V. - *Spectrochim. Acta* 1989, **44B**, 1257.
13. L'VOV B.V., KHARTSYZOV A.D. - *Zh. Analyt. Khim.* 1970,**25**,1824.
14. KINOSHITA K. - "Carbon - Electrochemical and Physicochemical Properties", Wiley, N.Y. 1988.
15. MORROW R.W., McELHANEY R.J. - *Atom. Absorpt. Newsl.* 1974,**13**,45.
16. HOCQUELLET P. - *Spectra* 2000 1986,**14**,35.
17. DIFENDORF R.J. dans "Reactivity of Solids", Schenectady, N.Y., Willey 1968.
18. LITTLEJOHN D., DUNCAN I., MARSHALL J., OTTAWAY J.M. - *Anal. Chim. Acta* 1984,**157**,291.
19. DYMOTT T.C., WASSALL M.P., WHITESIDE P.J. - *Analyst* 1985,**110**,467.
20. LITTLEJOHN D., DUNCAN I., HENDRY J.B.M., MARSHALL J., OTTAWAY J.M. - *Spectrochim. Acta* 1985,**40B**,1677.
21. SYCHRA V., KOLIHVOVA D., VYSKOCILOVA O., HLAVAC R., PÜSCHEL P. - *Anal. Chim. Acta* 1979,**105**,263.
22. VYSKOCILOVA O., SYCHRA V., KOLIHVOVA D., PÜSCHEL P. - *Anal. Chim. Acta* 1979,**105**,271.
23. L'VOV B.V., PELIEVA L.A., SHARNOPOL'SKY A.I. - *Zh. Prikl. Spectrosk.* 1977,**27**,395.
24. L'VOV B.V. - *Spectrochim. Acta* 1978,**33B**,153.3.
25. KOIRTYOHANN S.R., GIDDINGS R.C., TAYLOR H.E. - *Spectrochim. Acta* 1984,**39B**,407.
26. CHAKRABARTI C.L., WU S., BERTELS P.C. - *Spectrochim. Acta* 1983,**38B**,1041.
27. SPERLING K.R. dans WELZ B. : "Atomspectrometrische Spurenanalytik", Bd 2, Verlag Chemie, Weinheim 1986.
28. SPERLING K.R. - *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1984,**317**,261.
29. SPERLING K.R. - *Spectrochim. Acta* 1984,**39B**,371.
30. FRECH W., JONSSON S. - *Spectrochim. Acta* 1982,**37B**,1021.
31. SIEMER D.D. - *Anal. Chem.* 1983,**55**,692.
32. RETTBERG T.M., HOLCOMBE J.A. - *Spectrochim. Acta* 1986,**41B**,377.
33. LITTLEJOHN D., COOK S., DURIE D., OTTAWAY J.M. - *Spectrochim. Acta* 1984,**39B**,295.
34. SLAVIN W., MANNING D.C. - *Spectrochim. Acta* 1982,**37B**,955.
35. PICKFORD C.J., ROSSI G. - *Analyst* 1972,**97**,64
36. MATOUSEK J.P. - *Talanta* 1977,**24**,315.
37. SLAVIN W., CARNRICK G.R., MANNING D.C., PRUSZKOWSKA E. - *Atom. Spectrosc.* 1983,**4**,69.
38. MONTIEL A., WELTE B. - *Analisis* 1986,**14**,16.
39. FALK H., GLISMAN A., BERGA L., MINKWITZ G., SCHUBERT M., SKOLE J. - *Spectrochim. Acta* 1985,**40B**,553.
40. MANNING D.C., SLAVIN W. - *Spectrochim. Acta* 1985,**40B**,461.
41. HOENIG M., DEHAIRS F., DE KERSABIEC A.-M. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1986,**1**,449.
42. WELZ B. - Communication au XVII C.S.I., Florence 1975.
43. PINTA M. - "Modern Methods for trace Element Analysis", Ann Arbor, U.S.A. 1978.
44. PINTA M., RIANDEY C. - *Analisis* 1975,**3**,88.

### 3. PERTURBATIONS

On appelle **perturbation, interaction, interférence** ou encore **effet de matrice**, l'influence d'un ou plusieurs constituants du milieu analysé sur le dosage d'un élément. Les effets qui ne dépendent pas de la nature de l'échantillon ne sont pas classés comme perturbations ; c'est, par exemple, le cas de la dégradation progressive de la surface du tube graphite entraînant des phénomènes secondaires lors de la détermination d'éléments à caractère réfractaire.

Les interactions peuvent être à l'origine d'erreurs de justesse **systématiques** (représentativité des étalons) ou **aléatoires** (matrice différente d'un échantillon à l'autre). La concentration de l'analyte déterminée sans tenir compte de telle ou telle interaction est appelée **concentration apparente** ; celle-ci peut être plus élevée que la concentration réelle, il y a alors **exaltation**, et dans le cas contraire, **dépression**.

Selon la nomenclature proposée par l'IUPAC (1) et l'AFNOR (2), les perturbations observées en spectrochimie sont classées de façon générale comme suit :

- les **perturbations spectrales** dues aux phénomènes ayant leur siège dans la source d'atomisation et affectant la mesure spectrale d'absorbance de l'analyte, par suite d'une superposition de raies ou bandes d'absorption ou d'émission.
- les **perturbations chimiques** (ou non spectrales) altérant la densité de vapeur atomique ou sa formation. Elles résultent de modifications, dans la source d'atomisation, des processus de dissociation, d'oxydo-réduction ou d'ionisation ; on a coutume de distinguer les perturbations chimiques et les perturbations d'ionisation.

En spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, les perturbations spectrales sont les plus importantes, ou du moins responsables de causes d'erreurs fréquentes. Dans la suite de ce chapitre, nous traiterons des perturbations spectrales, en tenant compte des connaissances actuelles ; les perturbations d'ionisation et chimiques seront abordées ensuite.

### 3.1. PERTURBATIONS SPECTRALES

#### 3.1.1. Définitions et classification

Une absorbance, qu'elle soit spécifique ou non, est mesurée dans un domaine spectral, défini par la largeur de la bande passante sélectionnée par le monochromateur (habituellement de 0,2 à 2 nm). Dans cette bande, la raie d'absorption, caractérisée par sa largeur physique (0,005 à 0,02 nm) n'en occupe qu'une faible partie.

Pour compléter ce qui a été dit précédemment, nous distinguerons :

- les perturbations résultant de phénomènes d'émission, principalement celles dues à l'émission propre au tube de graphite porté à haute température ;
- les perturbations dues à des phénomènes d'absorption se superposant à la raie d'absorption de l'analyte : raie atomique d'un élément de la matrice située à une longueur d'onde trop proche de la raie de mesure, bandes d'absorption moléculaire propres aux constituants de la matrice, absorption par diffusion se présentant comme une absorption non spécifique résultant de la diffusion des radiations incidentes par des particules solides ou liquides présentes dans le milieu absorbant.

Pratiquement toutes les perturbations spectrales sont des causes d'erreur, parfois de précision, le plus souvent de justesse, par excès ou par défaut si elles ne sont pas éliminées, corrigées ou compensées.

#### 3.1.2. Perturbations par émission : émissions propres au tube de graphite

L'atomiseur, porté à des températures de 2 000 à 2 800°C, devient fortement émissif dans la région ultraviolette et visible du spectre. Cette émission se comporte comme un fond spectral continu, comprenant, avec des fours en carbone, des bandes C<sub>2</sub> et CN, ainsi qu'une forte lumière (incandescence), qui, si de sérieuses précautions optiques ne sont pas prises, seront transmises par le monochromateur et reçues par la cellule de mesure (photomultiplicateur d'électrons). Or celle-ci, dont la fonction est de traduire le flux énergétique reçu en un courant électrique proportionnel, ne réagit correctement que pour un domaine de flux limité : en d'autres termes, une surcharge de flux (éblouissement) entraînera une mesure erronée.

Cet inconvénient, bien qu'il ne soit pas classé en tant qu'interférence (1), était souvent rencontré dans les débuts de l'atomisation électrothermique ; les spectromètres, initialement conçus pour recevoir un système d'atomisation de flamme ne possédaient pas encore, dans leur trajet optique, de diaphragmes (baffles) destinés à masquer les émissions



de lumière issues du four à haute température. Les constructeurs se sont préoccupés de ce problème en adaptant mieux le système optique à l'atomisation électrothermique ; en plus des diaphragmes, la hauteur de fente peut être réduite sur la plupart des appareils pour des conditions analytiques qui pourraient apporter des phénomènes gênants d'émission. Il faut aussi noter que le récepteur de mesures n'enregistre que le flux modulé de la cathode creuse et ne tient pas compte, dans une certaine limite, de l'émission continue produite par l'atomiseur.

### 3.1.3. Perturbations par absorption

Les perturbations par absorption sont les plus importantes, et responsables des causes d'erreur les plus fréquentes. On distingue :

- les absorptions dues à la **diffusion de la lumière incidente** (light scattering) ;
- les **absorptions moléculaires**, se présentant sous forme de bandes d'absorptions caractéristiques d'espèces chimiques constituant la matrice, soit **continues** et résultant de la photodissociation moléculaire, ou structurées, c'est à dire composées d'un grand nombre de raies fines de rotation ou de vibration électroniques ;
- les **superpositions spectrales** résultant de la présence de **raies d'absorption** au voisinage immédiat de la raie de l'analyte.

#### 3.1.3.1. Diffusion de lumière incidente

Dans de très nombreux cas, l'étape d'atomisation s'accompagne d'une émission de fumées constituées de particules solides ou liquides provenant de la décomposition de l'échantillon ou de la recombinaison des atomes et molécules de la phase gazeuse. De telles particules, n'ayant pas eu le temps d'être évacuées par le flux du gaz de balayage, notamment lors de son arrêt, ont pour effet de diffuser dans toutes les directions la lumière issue de la source primaire. On observe alors une absorption continue dans tout le domaine spectral, se superposant à l'absorption atomique de l'analyte.

Cette diffusion de lumière par les particules non dissociées obéit à la loi de Rayleigh ; le coefficient de diffusion  $t$  est donné en première approximation par la formule :

$$t = I_1 / I_0 = 24 \pi^3 n V^2 / \lambda^4$$

où  $I_0$  et  $I_1$  sont les intensités des lumières incidente et transmise,  $n$  le nombre de particules solides,  $V$  leur volume moyen et  $\lambda$  la longueur d'onde. On notera que le coefficient de diffusion croît lorsque la longueur d'onde diminue.

Ainsi, une matrice chargée en chlorure de sodium donnera naissance, au moment de la recondensation de la vapeur de l'halogénure, à des particules (NaCl) solides ou

liquides qui absorberont la lumière, si elles sont encore présentes dans le four lors de la mesure de l'absorption atomique. Les solutions sulfuriques ou phosphoriques peuvent également donner lieu à d'importantes fumées résultant de la formation d'acide condensé (acide sulfurique) ou de la recombinaison des sels (sulfates, phosphates).

L'absorbance résultante dépend évidemment de la charge en sels de la prise d'essai et peut fréquemment atteindre des valeurs très élevées, dépassant largement l'unité. On évitera en conséquence tout excès d'acide dans les solutions étudiées. On abaisse également l'importance de cette absorption non spécifique en réduisant la prise d'essai, en optimisant le programme électrothermique, en ajoutant à la prise d'essai un agent intervenant comme modificateur de matrice ou d'analyte, convenablement choisi pour rendre plus spécifiques les conditions d'atomisation.

Les absorptions non spécifiques résultant de la diffusion de la lumière restent la cause principale du fond spectral dont il convient de tenir compte dans la mesure d'absorption atomique, au risque de commettre d'importantes erreurs de justesse.

### 3.1.3.2. Absorptions moléculaires

#### 3.1.3.2.1. *Photodissociation moléculaire*

Certaines molécules provenant de la matrice de l'échantillon analysé ou se formant au cours du programme thermique conduisant à l'atomisation, présentent un spectre d'absorption moléculaire comprenant de larges bandes continues, spécifiques de l'espèce chimique, et localisées entre 200 et 350 nm. Ces spectres d'absorption sont attribués par Massmann (3) à la photodissociation moléculaire. Les halogénures des éléments alcalins et alcalino-terreux (sodium, potassium, calcium) (4-6) présentent à ce titre des bandes caractéristiques. Culver et al. (7) remarquent que dans les mesures d'absorbance enregistrées, une partie peut provenir d'une diffusion partielle de la lumière incidente.

Plusieurs auteurs, en particulier Yasuda et al. (8), ont signalé que les halogénures de chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel et cuivre donnent lieu au cours du programme thermique à la formation, entre 350 et 1 800°C, de molécules présentant des bandes caractéristiques entre 200 et 400 nm. En conséquence, il est d'une façon générale recommandé d'éviter en absorption atomique électrothermique l'emploi d'acide chlorhydrique au profit d'un autre acide, de préférence nitrique.

Nous pouvons retenir en conclusion que dans de très nombreux cas, l'absorption non spécifique enregistrée est la somme d'une absorption moléculaire et d'une absorption par diffusion de lumière, par les fumées consécutives à l'élimination des composés présents lors de l'étape d'atomisation.

### 3.1.3.2.2. Bandes spectrales structurées

Certaines bandes moléculaires d'émission ou d'absorption sont en fait composées d'un grand nombre de raies fines très proches les unes des autres mais en général non résolues par les spectromètres d'absorption classiques. Ces spectres ont pour origine des transitions électroniques dans la molécule et la structure des bandes est le résultat de ces transitions à partir des niveaux rotationnels et vibrationnels des différents états électroniques dans la molécule.

Une bande d'absorption moléculaire est considérée dans le domaine spectral constitué par la bande passante du monochromateur. Dans cet intervalle spectral, le récepteur n'enregistre qu'une valeur moyenne de l'ensemble de ces raies fines ; il s'agit là du fond spectral susceptible d'être mesuré à l'aide du correcteur à source deutérium (cf. partie 4).

Si la raie analytique de l'élément dosé se trouve en superposition avec une raie fine de la bande d'absorption, la correction de fond à partir d'une source continue sera totalement erronée, aboutissant à un résultat par excès : il y a alors **sous-corrrection**. En revanche, il y a **sur-corrrection** si la raie de l'analyte se trouve à une longueur d'onde à laquelle les raies fines sont absentes. En fait de telles absorptions moléculaires sont relativement peu fréquentes et ne se rencontrent qu'en présence de larges excès d'anions minéraux tels les nitrates, sulfates et principalement phosphates (9-11), qui à l'étape de décomposition donneraient lieu à des produits de pyrolyse constitués de molécules diatomiques telles NO, SO ou PO, caractérisées par des bandes à fine structure rotationnelle dans l'ultraviolet (10).

Saaed et Thomassen (11) citent un cas typique de perturbation par superposition d'un fond structuré : les phosphates de calcium et de sodium se décomposent au cours du programme thermique, conduisant à la formation, lors de l'atomisation, de vapeurs moléculaires de  $P_2$ , PO et  $PO_2$  qui présentent une large bande spectrale s'étendant entre 180 et 230 nm, constituée d'une succession de raies. Cette bande est susceptible de perturber fortement les éléments dont les raies analytiques se situent dans ce domaine spectral : As 193,7 et 197,2 ; Sb 206,2 et 217,6 ; Se 196,0 et 204,0 ; Te 214,2 nm. La perturbation, observée à partir d'une solution contenant 1% de chlorure de calcium et de l'acide orthophosphorique, n'a pas lieu si les interférents sont considérés séparément.

Néanmoins, il semble que la présence du fond spectral structuré en absorption atomique électrothermique ne constitue que des cas particuliers. Actuellement, la littérature ne cite que très peu de cas précis et fondés ; il arrive que l'on confonde parfois les perturbations dues à un fond structuré avec des cas de superpositions spectrales de raies : elles produisent des effets semblables lors de l'analyse.

Les exemples bien établis et les plus souvent cités sont ceux observés lors de la détermination de l'arsenic et du sélénium en présence de phosphates de calcium ou de magnésium (milieux biologiques) où l'on assiste à une surestimation du fond si sa correction est réalisée par une source continue. Nous reviendrons en détail sur ces cas ultérieurement.

### 3.1.3.3. Superpositions spectrales de raies

En spectrométrie d'absorption atomique on est confronté à la fois à des **raies d'émission** et à des **raies d'absorption**. Les raies d'émission proviennent de la source primaire (lampe à cathode creuse) et de la source d'atomisation (flamme ou four). Les raies d'absorption résultent essentiellement des éléments à doser mais peuvent accidentellement, au voisinage de la raie de l'analyte, provenir des éléments de la matrice.

Si les phénomènes d'émission et d'absorption étaient parfaitement monochromatiques, la probabilité de superposition de raies spectrales serait négligeable sinon nulle. Dans la pratique, il en va autrement du fait de la largeur réelle des raies d'émission (0,002-0,006 nm) et des raies d'absorption (0,001-0,01 nm). Il peut donc en résulter des perturbations spectrales par superposition.

Dans les sources d'émission et d'atomisation qui nous intéressent, le nombre de raies est faible relativement aux sources de haute énergie, les plasmas par exemple ; le danger de superposition est donc théoriquement peu probable en absorption atomique. Subsistent néanmoins des cas connus d'interférences de raies : ainsi, par exemple, la raie de résonance de l'aluminium (308,215 nm) se trouve pratiquement à la même longueur d'onde qu'une raie relativement sensible du vanadium (308,211 nm). En d'autres termes, si l'on dose des traces d'aluminium en présence de quantités importantes de vanadium, les atomes de cet élément dans l'état énergétique correspondant à cette raie donneront lieu à une raie d'absorption dont le profil se superposera partiellement à la raie du vanadium; il y aura alors interaction spectrale et perturbation de la mesure de l'aluminium.

Concernant les superpositions spectrales, il faut également citer celles se produisant lors du dosage d'éléments ayant leurs raies analytiques dans les basses longueurs d'onde, en dessous de 240 nm. De nombreux cas ont été cités dans la littérature, notamment ceux se rapportant à la détermination de l'arsenic, du sélénium, du tellure et de l'antimoine. Notons que la littérature ne donne pas de raies d'émission et d'absorption sensibles à ces longueurs d'onde pour le fer, l'aluminium, le nickel, le cobalt et le cuivre ; cependant des interférences spectrales ont été observées en leur présence. Un travail intéressant de Martinsen et al. permet de se rendre compte de tous les détails concernant ces cas ainsi que des erreurs systématiques qui peuvent en résulter si un mode adéquat de correction n'est pas appliqué (12). Nous reviendrons à ces cas particuliers dans la partie traitant entre autres la correction de ce type de perturbations, qui peuvent sérieusement invalider

le dosage des éléments cités ci-dessus, tout particulièrement si la correction de fond spectral est assurée par une source continue à arc deutérium.

### 3.2. PERTURBATIONS D'IONISATION

L'équilibre d'atomisation, régissant la formation d'atomes à l'état fondamental absorbant, peut être modifié par les phénomènes d'ionisation trouvant leur siège dans la source d'atomisation. De nombreux éléments sont ionisables dans les flammes utilisées en absorption atomique ; par exemple, le baryum est fortement ionisé dans la flamme protoxyde d'azote-acétylène ; le nombre d'atomes ionisés peut atteindre 90 %. Les éléments alcalins et alcalino-terreux qui ont des potentiels d'ionisation de quelques électrons volts sont donc ionisables dans les flammes. Plusieurs auteurs se sont préoccupés de ces phénomènes et de leurs conséquences dans les sources électrothermiques d'atomisation. En particulier Ottaway et Shaw (13) ont montré que les phénomènes d'ionisation existent dans les fours mais qu'ils sont nettement moins importants que dans les flammes. Lorsque le baryum est soumis à un équilibre d'ionisation, les auteurs montrent que cet équilibre est supprimé par addition d'un tampon d'ionisation tel que le césium. Ils constatent également que celui-ci n'a pratiquement pas d'influence sur les signaux d'absorption et d'émission atomiques du baryum. Ceci s'explique par le fait que la population des ions  $Ba^+$  précède la formation des atomes neutres et qu'au moment de la mesure d'absorption, le degré d'ionisation est réduit ; le nombre d'atomes ionisés est alors pratiquement négligeable par rapport au nombre d'atomes neutres. Le degré d'ionisation est ainsi inférieur dans les atomiseurs électrothermiques comparé aux flammes, en raison d'une température généralement plus basse dans les fours, en particulier au moment de la mesure de l'absorption. Ceci ne signifie pas que les interactions d'ionisation soient systématiquement absentes en absorption atomique électrothermique : le phénomène pourrait prendre de l'importance à des températures plus élevées que celles habituellement appliquées.

Sturgeon et Chakrabarti (14) se sont penchés sur les problèmes d'ionisation dans les atomiseurs électrothermiques pour constater également qu'ils sont en général négligeables et ne perturbent pas les mesures d'absorption atomique. Les auteurs supposent que la réduction de ces phénomènes par rapport à ceux observés dans les flammes proviendrait de l'existence d'une plus forte population d'électrons générés dans l'atomiseur, qui contribuerait à désioniser les ions susceptibles de se former.

### 3.3. PERTURBATIONS CHIMIQUES

#### 3.3.1. Définitions et classification

Les perturbations spectrales consistent en une isolation incomplète du signal d'absorption d'une autre radiation détectée par le système. Elles se traduisent pratiquement toujours par une *translation de la droite d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple.*

Les interférences non spectrales, ou chimiques, entraînent en revanche un *changement de pente de la droite d'étalonnage, donc une variation de sensibilité* en raison de l'altération du nombre d'atomes de l'analyte qui résulte de la perturbation dans le lieu d'atomisation. Le comportement d'un élément lors de son atomisation en milieu simple et complexe montre qu'il s'agit non seulement de changements de la densité de la vapeur atomique, mais également des vitesses de son apparition et de sa dissipation dans le volume d'observation. On distingue essentiellement deux types d'interactions chimiques : les interactions en phase condensée et les interactions en phase vapeur.

#### 3.3.2. Interactions en phase condensée

Ce sont celles qui affectent l'analyte avant qu'il ne quitte la surface de l'atomiseur. Elles sont représentées par les pertes lors de l'étape de décomposition, par la volatilisation incomplète de l'élément dosé ou par la modification de la vitesse d'apparition de sa vapeur atomique. Dans les deux derniers cas, il s'agit généralement de ralentissements dus à la formation préalable avec les concomitants de composés difficilement dissociables réfractaires ou volatils, ou à des phénomènes d'occlusion de l'analyte par la matrice.

Segar et Gonzalez (15) signalent des pertes de sensibilité lors de la détermination des éléments traces dans l'eau de mer, qui seraient dues à leur covolatilisation avec le chlorure de sodium lors de l'étape de décomposition. Cette perte prématurée, observée déjà à partir de 700°C pour le plomb, a été confirmée par Czobik et Matousek (16). En présence d'importantes concentrations de chlorures, le cadmium, le plomb et le zinc forment des chlorures volatils qui seraient partiellement, voire totalement éliminés avant le début de l'étape d'atomisation (8,17). De la même façon, le signal d'absorption du fer est fortement réduit en présence d'acides halogénés : l'analyte serait alors volatilisé lors de l'étape de décomposition sous forme de chlorure de fer(II) (18).

Plusieurs auteurs rapportent des interférences de ce type en présence d'acide perchlorique (19,20). Dans ce cas encore, la volatilisation précoce de l'analyte peut être généralement attribuée à la formation de chlorures ; l'exemple du thallium a été traité par Fuller (21) et des cas similaires pour l'aluminium et gallium par Koirtyohann et al. (22).

Les pertes observées lors de l'étape de décomposition représentent donc un problème important, traité initialement par une étude appropriée de la programmation thermique. Certains cas ne peuvent être résolus de cette façon : ce n'est que l'apparition de modificateurs qui a autorisé la reconsidération plus radicale des paramètres analytiques afin d'éliminer certains effets indésirables. Nous reviendrons en détail sur ce point ultérieurement.

Les propriétés de la surface d'atomisation peuvent fortement influencer le comportement de l'analyte avec le carbone, notamment en présence de concomitants. L'acide nitrique, par exemple, entraîne une augmentation des distances entre les feuillets du graphite ; il en résulte un nombre plus important de sites actifs et l'augmentation du signal d'absorption de l'arsenic (23). En revanche, la présence d'acide phosphorique entraîne une réduction du signal d'arsenic car celui-ci est en compétition avec le phosphore pour la formation de composés interlamellaires ; c'est alors le nombre de sites actifs qui est facteur limitant.

Veillon et al. (24) ont d'autre part montré à l'aide de  $^{51}\text{Cr}$  comme traceur, qu'une partie considérable du chrome peut être irréversiblement fixée par le graphite ; l'importance de ce phénomène est par ailleurs fortement dépendante du type de matrice qui l'accompagne et de l'état de la surface de graphite.

Les effets apportés par le matériau constitutif de l'atomiseur ne sont généralement pas considérés comme interférence au sens propre du terme, car ce n'est pas l'échantillon qui en est responsable. Ceci concerne tout particulièrement la formation de carbures stables. Les détails inhérents à ces effets seront discutés dans la partie consacrée aux éléments à caractère réfractaire.

### 3.3.3. Interactions en phase vapeur

Elles affectent l'analyte à partir du moment où il quitte la surface de l'atomiseur. A la lecture du paragraphe précédent il apparaît que la distinction entre les interférences en phases condensée et vapeur est ambiguë, car les phénomènes qui ont lieu en phase condensée se poursuivent de manière continue et restent de toute façon en interaction avec la phase vapeur. L'existence des interférences en phase vapeur a toutefois été déjà confirmée en 1971 par Aggett et West à l'aide d'un dispositif où l'analyte et l'interfèrent pouvaient être introduits séparément et atomisés simultanément (25).

Le cas le plus cité d'interactions en phase vapeur est celui où l'on assiste une fois de plus à la formation d'halogénures de l'élément considéré. Il s'agit principalement de déplacements d'équilibres de dissociation, dus aux réactions de l'analyte avec les produits de décomposition de la matrice contenant des halogénures. De nombreux éléments peuvent former de cette façon des molécules stables même à des températures relativement élevées;

une partie de l'analyte présent sous forme moléculaire non dissociée échappe alors à la mesure car elle est prise en considération par le dispositif de correction de fond, d'où réduction du signal spécifique d'absorbance.

L'exemple mentionné le plus souvent dans la littérature est vraisemblablement celui du plomb ; même de faibles quantités de chlorures peuvent affecter sa détermination en raison de formation de molécules  $PbCl$  et  $PbCl_2$ , relativement stables (26).

Des excès de nitrates ou de sulfates peuvent également être responsables d'erreurs considérables. Dans de nombreux cas, elles peuvent résulter d'oxydation, en phase vapeur, de l'analyte par les produits de décomposition de ces molécules (27). Les mêmes auteurs (28) citent également des exemples où des liaisons préférentielles en phase vapeur d'un élément concomitant avec l'oxygène mènent à l'exaltation du signal d'absorbance de l'analyte. L'ajout d'argent ou de lanthane à l'échantillon permet ainsi d'augmenter l'absorbance du plomb et du manganèse. Ces quelques exemples d'interférences en phase vapeur ne représentent qu'une partie de celles mentionnées dans la littérature. Celles-ci se rapportent souvent à des problèmes observés dans les atomiseurs de première génération : l'utilisation de plates-formes et de modificateurs adéquats, grâce auxquels une reconsidération radicale du programme électrothermique est possible, permet de réduire les interférences en phase vapeur dans la majorité des cas courants.

### 3.4. REFERENCES

1. IUPAC : Nomenclature, Symbols, Units and their usage in Spectrochemical analysis, Part III, Spectrochim. Acta 1978, **33B**, 247.
2. AFNOR : Méthodes d'analyse par spectroscopie d'émission de flamme, absorption atomique et fluorescence atomique, NF-T01-040, 1982.
3. MASSMANN H.- Talanta 1982, **29**, 1051.
4. BOURDON R., ROUSSELET F. dans PINTA M. - "Spectrométrie d'absorption atomique", vol. II, Masson, Paris, 1981.
5. DE KERSABIEC A.-M. - travaux non publiés.
6. ADAMS M.G., KIRKBRIGHT G.F., RIENVATANA S. - Atom. Absorpt. Newsl. 1975, **14**, 105.
7. CULVER B.R., SURLES T.- Anal. Chem. 1975, **47**, 920.
8. YASUDA S., KAKIYAMA H.- Anal. Chim. Acta 1976, **84**, 291.
9. HENDRIKX-JONGERIUS C., DE GALAN L.- Anal. Chim. Acta 1976, **87**, 259.
10. MASSMANN H.- Spectrochim. Acta 1976, **31B**, 399.
11. SAEED K., THOMASSEN Y.- Anal. Chim. Acta 1981, **130**, 281.
12. MARTINSEN I., RADZIUK B., THOMASSEN Y. - J. Anal. Atom. Spectrom. 1988, **3**, 1013.
13. OTTAWAY J.M., SHAW F.- Analyst 1976, **101**, 582.
14. STURGEON R.E., CHAKRABARTI C.L.- Spectrochim. Acta 1977, **32B**, 23.
15. SEGAR D.A., GONZALEZ J.G.- Anal. Chim. Acta 1972, **58**, 7.
16. CZOBIK E.J., MATOUSEK J.P.- Anal. Chem. 1978, **50**, 2.
17. YASUDA S., KAKIYAMA A.- Anal. Chim. Acta 1977, **89**, 369.
18. KARWOWSKA R., BULSKA E., HULANICKI A.- Talanta 1980, **27**, 397.



19. BEHNE D., BRÄTTER P., WOLTERS W.- Z. Anal. Chem. 1975,277,355.
20. JULSHAMN K.- Atom. Absorpt. Newsl. 1977,16,149.
21. FULLER C.W.- Anal. Chim. Acta 1976,81,199.
22. KOIRTYOHANN S.R., GLASS E.D., LICHTÉ F.E.- Appl. Spectrosc. 1981,35,22.
23. KORECKOVA J., FRECH W., LUNDBERG E., PERSSON J., CEDERGREN A. - Anal. Chim. Acta 1981,130,267.
24. VEILLON C., GUTHRIE M., WOLF W.R.- Anal. Chem. 1980,52,457.
25. AGGETT J., WEST T.S.- Anal. Chim. Acta 1971,55,349.
26. FRECH W., CEDERGREN A.- Anal. Chim. Acta 1976,82,83.
27. EKLUND R.H., HOLCOMBE J.A.- Anal. Chim. Acta 1979,109,97.
28. EKLUND R.H., HOLCOMBE J.A.- Anal. Chim. Acta 1979,109,53.

## 4. CORRECTION DES PERTURBATIONS

Nous examinons les moyens permettant de supprimer, réduire ou corriger les perturbations telles qu'elles ont été définies, ou encore d'évaluer leurs effets sur la mesure d'absorbance. C'est précisément ici qu'interviennent les connaissances des causes des interférences et des moyens de les prévenir ou de les corriger. Signalons également que la SAA est pratiquement la seule technique de spectroscopie atomique où l'analyste a la possibilité d'intervenir efficacement face aux interactions. Reprenant le plan de la partie précédente, sont envisagées successivement les moyens de correction des interférences spectrales et chimiques.

### 4.1. CORRECTION DES PERTURBATIONS SPECTRALES

#### 4.1.1. Généralités

Les perturbations spectrales résultent d'absorptions non spécifiques consécutives à la vaporisation des constituants de la matrice de l'échantillon analysé ; celles-ci se superposent à l'absorption spécifique de l'analyte. L'absorbance mesurée est ainsi perturbée par excès.

En fait, le cas d'absorption non spécifique le plus fréquent résulte de la diffusion de la lumière par les particules solides ou liquides présentes lors de l'atomisation de l'analyte. Ce cas peut d'ailleurs se présenter même en atomisation par flamme lorsque la solution nébulisée est trop chargée en sels minéraux (teneurs supérieures à 2 % de sels dans la solution). En revanche, le cas est fréquent, sinon général, en atomisation électrothermique, où ces absorbances non spécifiques peuvent atteindre des valeurs souvent très supérieures à celle du signal spécifique de l'analyte.

Le fond spectral a pour effet d'augmenter la valeur réelle d'absorbance. La correction peut être alors abordée de deux façons :

- élimination chimique préalable des constituants responsables, et/ou étude d'une programmation thermique appropriée en vue d'aboutir à une atomisation aussi spécifique que possible en éliminant au maximum à l'étape de décomposition les

constituants gênants. Il faut noter que cette recherche de conditions optimales d'atomisation est généralement associée à l'adjonction d'un modificateur.

- mesure physique du fond spectral qui sera ensuite déduite de la mesure d'absorbance totale.

#### 4.1.2. Programmation thermique et élimination des constituants gênants

Un aspect non négligeable, qui affecte directement l'importance du fond continu, est la température maximale à laquelle peut être menée l'étape de décomposition préalable à l'atomisation. Il est évident qu'un élément pouvant supporter un prétraitement thermique à haute température sans pertes, posera moins de difficultés lors de sa détermination dans une matrice chargée, qu'un élément plus volatil imposant une étape de pyrolyse qui ne pourra être menée qu'à quelques centaines de degrés.

C'est notamment à ce niveau qu'interviennent les connaissances de l'analyste et les qualités du dispositif d'atomisation. Dans la partie 2 concernant la description du programme électrothermique, nous avons attiré l'attention sur le fait que l'étape de décomposition constitue le point le plus important et le plus critique de l'établissement du programme. Celle-ci doit être de ce fait étudiée en détail et avec une attention particulière afin d'aboutir aux conditions nécessaires à l'obtention de résultats corrects.

#### 4.1.3. Mesure du fond spectral

On dispose de quatre méthodes principales :

- *Utilisation d'une raie secondaire ;*
- *Emission d'un flux continu modulé (source deutérium, hydrogène ou tungstène) ;*
- *Renversement ou élargissement de la raie de l'analyte (système Smith-Hieftje) ;*
- *Exploitation de l'effet Zeeman.*

##### 4.1.3.1. Mesure du fond à l'aide d'une raie secondaire

A cet effet, on utilise une raie voisine de la raie analytique, non absorbable par les atomes à l'état fondamental de l'élément dosé. Cette raie peut être celle d'un autre élément constituant la cathode de la source primaire, ou d'une autre source, ou lorsque cela est possible, une raie non absorbable de l'élément mesuré, ou enfin une raie du gaz de remplissage de la lampe à cathode creuse. Cette méthode suppose que le fond soit le même aux deux longueurs d'onde ; utilisée dans les débuts de l'application de l'absorption atomique à l'analyse chimique, lorsque l'on ne disposait pas d'autre moyen de correction, elle ne l'est plus aujourd'hui que dans des cas particuliers. De plus, la lecture simultanée des deux signaux devrait être assurée dans ce cas : elle implique alors l'emploi d'un spectromètre à deux canaux, peu courants. La correction de fond réalisée de manière

simultanée est en effet préférable à une évaluation séquentielle : les signaux non spécifiques se manifestent bien souvent de façon très peu reproductible.

#### 4.1.3.2. Mesure du fond à partir d'un flux continu modulé

La technique consiste à mesurer alternativement l'absorption totale (absorption atomique + fond spectral) à partir de la source primaire (cathode creuse) et l'absorption non spécifique (fond spectral) à partir du spectre d'émission d'une lampe à flux continu (lampe au deutérium), dans un domaine centré sur la raie analytique et défini par la bande passante du monochromateur. Les sources continues suivantes ont été ou sont utilisées :

- lampe à hydrogène (décharge en atmosphère d'hydrogène), valable pour la gamme spectrale comprise entre 250 et 370 nm ;
- lampe au deutérium (actuellement arc entre deux électrodes en atmosphère de deutérium) ; elle remplace la précédente : son spectre d'émission, nettement plus intense, permet son utilisation entre 190 et 400 nm ;
- lampe à filament de tungstène et lampe à vapeur d'iode. Ces lampes, proposées pour la région visible du spectre, complètent le domaine d'utilisation de la précédente. Précisons toutefois, que les absorptions non spécifiques sont généralement nettement plus faibles dans la partie visible du spectre que dans les régions ultraviolettes.

La lampe au deutérium, commercialisée au début des années 70, est à l'heure actuelle le système le plus répandu. Son principe de fonctionnement est basé sur les travaux de Koirtzmann et Pickett (1). Un dispositif optique et électronique envoie alternativement à travers la population atomique les faisceaux émis par la cathode creuse de l'analyte et par la source continue (lampe au deutérium). Le récepteur électronique du spectromètre est conçu de manière à distinguer les signaux issus des deux sources ; à la sortie du monochromateur, ils atteignent le même détecteur, et le dispositif électronique permet d'établir à tout instant le rapport d'intensité des deux signaux. La modulation des flux émis est généralement réalisée par une alimentation en courant pulsé à une fréquence déterminée.

##### 4.1.3.2.1. *Principe de la méthode de correction*

La fente de sortie du monochromateur sélectionne la raie analytique (largeur d'environ 0,002 nm) du spectre d'émission de la cathode creuse, tandis que le spectre continu de la source au deutérium est représenté par la largeur totale de la bande passante sélectionnée (0,2 à 2 nm). Les flux des deux lampes sont ajustés avant les mesures de manière qu'ils aient sensiblement la même valeur. Lorsqu'il y a absorption atomique, le signal émis par la cathode creuse est atténué d'une valeur correspondant à la concentration

de l'analyte. Le signal issu de la lampe deutérium est également affecté à cette longueur d'onde, mais dans une bande passante importante (0,2 à 2 nm), tandis que la raie atomique présente une largeur 100 à 1 000 fois plus faible (0,002 nm). En conséquence, une absorption de 100% de la raie atomique de l'analyte ne représente qu'une absorption comprise entre 1 et 0,1% de l'absorption non spécifique mesurée et peut donc être considérée comme négligeable.

Ainsi, le flux issu de la lampe au deutérium permet la mesure des absorptions non spécifiques, et le flux de la cathode creuse, l'absorbance totale ; l'absorbance propre à l'analyte est la différence des deux mesures, et est donnée directement par le récepteur de mesures.

#### *4.1.3.2.2. Propriétés et limites de la méthode*

Si la lampe au deutérium, par son principe, permet d'assurer la correction de fond dans de nombreux cas et de façon très efficace, elle reste néanmoins limitée dans ses possibilités d'applications :

a) La correction est limitée au domaine spectral de 190 à 400 nm. En effet, l'énergie émise par l'arc deutérium varie avec la longueur d'onde pour passer par un maximum à 250 nm. Au dessous de 190 nm l'énergie tend rapidement vers zéro, rendant très difficile, sinon impossible toute correction. Au grandes longueurs d'onde, la correction est réellement efficace jusqu'à la raie du chrome à 357,9 nm. Cependant, il a été constaté que les niveaux de fond continu décroissaient généralement avec la longueur d'onde (2-4). De ce fait, dans quelques cas particuliers dépendant de la constitution de la matrice, une correction peut être tentée. Pour assurer l'équilibre énergétique entre les deux flux, il convient de réduire le courant d'alimentation de la cathode creuse ; il en résultera une augmentation du bruit de fond de la ligne de base, ce qui élèvera le seuil de détection et réduira la précision. Pour le domaine visible du spectre (360-700 nm) l'utilisation de lampes à filament de tungstène a été envisagée, notamment pour le dosage du baryum dans les eaux (5).

b) Le faisceau incident traversant la population atomique comprend le flux de la cathode creuse et le flux de la lampe au deutérium ; il peut en résulter une augmentation du bruit de fond, avec pour conséquence une légère élévation de la limite de détection sur la mesure de l'absorbance relativement à la mesure effectuée sans correction de fond.

c) Pour que la correction soit valable, il convient que les deux faisceaux (cathode creuse et deutérium) soient d'intensité sensiblement égales et surtout géométriquement identiques et optiquement superposables ; or, cette dernière condition est difficile, sinon impossible à réaliser de façon absolue. En effet, les faisceaux sont issus de foyers différents, présentent des hétérogénéités différentes et ne suivent pas rigoureusement le

même parcours ; comme conséquence pratique il faut admettre qu'une correction n'est valable et suffisamment précise que si l'absorbance non spécifique mesurée est inférieure à 0,5 à 0,6 UA, ce qui correspond à une absorption de 68 à 77%. L'efficacité de la correction peut être vérifiée sur les spectromètres anciens en mesurant l'absorption totale sans correction de fond. Si la mesure dépasse la valeur critique, une dilution de la prise d'essai est nécessaire. Les appareils récents permettent la lecture et la visualisation simultanée des deux signaux (absorbances spécifique et non spécifique) ; un message d'erreur est généralement affiché lorsque la capacité du correcteur est dépassée.

d) La plupart des ensembles spectrométriques sont capables de corriger des fonds apparemment plus élevés. Il faut toutefois noter qu'une telle correction ne peut être obtenue pratiquement que pour une absorption **statique**. Ceci veut dire, qu'en insérant dans le trajet optique un filtre absorbant 1 à 2 UA, cette valeur pourra, dans une gamme spectrale déterminée, être compensée. Cette performance, paraissant à première vue très encourageante, ne peut pratiquement jamais être totalement exploitée pour corriger un fond réel généré lors de l'atomisation, et qui doit dès lors être considéré d'un point de vue **dynamique**. Nous savons d'une part que la vitesse d'élévation de température à l'atomisation peut être voisine de  $2\ 000^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  et que d'autre part il y a un certain intervalle de temps de résolution des signaux par le dispositif électronique du spectromètre. Celui-ci peut de plus varier d'un type d'appareil à l'autre. La vitesse élevée de chauffage à l'étape d'atomisation peut entraîner une vaporisation extrêmement rapide de la matrice et le gradient de développement du fond peut être alors très élevé. Il ne s'agit plus alors d'un problème de **niveau de fond**, mais de sa **vitesse d'apparition**. Si, dans ce cas, la fréquence d'acquisition des signaux successifs des sources à cathode creuse et au deutérium n'est pas suffisamment élevée, il y aura décalage plus ou moins important entre la mesure des signaux spécifique et non spécifique. Le moment auquel sera mesuré le fond ne correspondra alors pas réellement au moment de la mesure du signal atomique. Dans un gradient très élevé de vitesse de développement du fond, ce laps de temps peut représenter un changement significatif de la valeur de l'absorption non spécifique. Cet écart conduit à une correction erronée, car la valeur ainsi mesurée du fond ne correspond pas exactement à sa valeur réelle.

Une constante élevée du temps d'acquisition des signaux par le dispositif électronique peut donc apporter des erreurs de correction pour des fonds rapides et élevés : ce phénomène ne peut être en pratique que difficilement contrôlé et reste de ce fait souvent entièrement ignoré par l'opérateur. Seule la visualisation détaillée des signaux permet d'évaluer approximativement la vitesse d'apparition du fond et de prendre des précautions nécessaires en présence de signaux non spécifiques trop rapides (rampe d'atomisation plus lente, plate-forme, modificateurs ...).

Des exemples de ce types de phénomènes ont été rapportés par Harnly (6) et Liddell (7). Les auteurs ont évalué l'importance de l'erreur causée par le laps de temps séparant

les mesures de l'absorbance totale et du fond spectral par les deux sources. Dans les conditions décrites, l'erreur pouvait en effet atteindre 0,06 UA si les deux mesures étaient séparées par 8 ms, intervalle d'échantillonnage de signaux couramment rencontré dans les spectromètres commerciaux.

e) Enfin, lorsque les absorptions non spécifiques sont constituées de bandes moléculaires composées de raies fines, la correction n'est pas valable. Nous reviendrons sur ce point dans la partie traitant la correction des fonds structurés.

#### 4.1.3.3. Mesure du fond utilisant un renversement de raie

Une augmentation du courant de la lampe à cathode creuse a pour effet d'accroître l'intensité et la largeur de la raie de résonance de l'analyte, jusqu'à renversement de celle-ci (figure 4.4). Smith et Hieftje (8) ont imaginé d'utiliser les longueurs d'onde des maxima de la raie renversée pour mesurer le fond spectral, tandis que la raie normale, non renversée sert à la mesure de l'absorbance totale. En pratique, en alimentation habituelle (bas courant) de la cathode, on mesure l'absorbance totale (atomique + fond) ; ensuite un courant élevé est appliqué à la cathode pendant un temps très court pour obtenir le renversement de la raie et effectuer la mesure de fond.

L'idée est pleinement originale et donnerait toute satisfaction si la raie analytique était totalement renversée, autrement dit si l'intensité de la raie à la longueur d'onde  $\lambda_0$  était voisine de zéro. En fait, le degré de renversement des raies spectrales varie selon les éléments : le renversement total n'est pratiquement jamais atteint, ce qui entraîne une perte de sensibilité, d'autant plus importante que le renversement est peu marqué. Le procédé n'est donc entièrement efficace que pour un nombre limité d'éléments. En revanche, lorsqu'elle est applicable, la méthode devrait permettre la correction de valeurs importantes de signaux non spécifiques, en raison de l'identité géométrique des faisceaux de mesure. Cette méthode de correction communément désignée sous le nom "Système Smith-Hieftje" a été décrite par Sotera et Kahn (9) ; les auteurs affirment, en particulier, qu'il est possible d'effectuer une correction précise de fonds structurés, ce qui est en contradiction avec la théorie.

En pratique, seuls les spectromètres des firmes Thermo Jarrell Ash et Shimadzu exploitent ce mode de correction ; on ne dispose à l'heure actuelle que peu de références bibliographiques concernant la validité et les limitations pratiques de la méthode. Sotera et Kahn (9) rapportent plusieurs applications : le cadmium peut être aisément dosé dans une solution de chlorure de sodium à 2%, tandis que la correction par arc deutérium est totalement inefficace dans les mêmes conditions. En faveur du procédé Smith-Hieftje, les mêmes auteurs citent encore le dosage de l'arsenic en présence de phosphate monocalcique, difficilement réalisable avec correction par un arc deutérium (fond structuré), et la détermination de l'antimoine à 231,147 nm en présence de fortes concentra-

tions de nickel qui possède une raie absorbante à 231,096 nm ; le système Smith-Hieftje corrige l'interférence spectrale du nickel.

#### 4.1.3.4. Exploitation de l'effet Zeeman

##### 4.1.3.4.1. *Principe et rappel théorique*

L'effet Zeeman est le phénomène de décomposition des raies spectrales que l'on observe lorsqu'une source lumineuse est placée dans un champ magnétique. En absence de tout champ, une radiation spectrale est le résultat d'une transition électronique entre deux niveaux d'énergie ; par exemple, pour une raie de résonance, entre le niveau de base  $E_0$  et un niveau supérieur  $E_1$ , la radiation de fréquence  $\nu$  est donnée par

$$h\nu = E_1 - E_0$$

où  $h$  est la constante de Planck. En présence de champ magnétique, les raies d'émission ou d'absorption du spectre d'un élément sont divisées en **multiplets** à répartition symétrique par rapport à la fréquence de la raie pour laquelle le champ magnétique est nul. Il faut rappeler que l'état énergétique d'un électron sur son orbitale est décrit par quatre nombres quantiques ( $n, l, m, s$ ). Suivant leurs valeurs on peut obtenir : soit un triplet = effet Zeeman "**normal**", soit un multiplet = effet Zeeman "**anormal**". La production des multiplets est liée à la valeur de  $l$  : plus celle-ci est élevée, plus les possibilités de transition sont nombreuses.

L'effet Zeeman "normal" comprenant une raie  $\pi$  et deux raies  $\sigma$  est observé pour un nombre limité de radiations ; le plus souvent, la décomposition s'effectue en multiplets comprenant au moins deux raies  $\pi$  et quatre raies  $\sigma$ . Ces différentes répartitions des raies  $\pi$  et  $\sigma$  dépendent de la configuration électronique de l'atome.

L'effet Zeeman concernant les raies d'émission est appelé effet Zeeman "**direct**". Des phénomènes similaires se retrouvent également avec les raies d'absorption : il s'agit alors de l'effet Zeeman "**inverse**".

##### 4.1.3.4.2. *Effet Zeeman et absorption atomique*

L'utilisation de l'effet Zeeman pour corriger les absorptions non spécifiques en spectrométrie d'absorption atomique en flamme a été proposée pour la première fois en 1969 par Prüger et Torge (10). Ce n'est que quelques années plus tard que l'on devait s'intéresser sérieusement à cette nouvelle technique, avec les travaux de Hadeishi et McLaughlin (11), Koizumi et Yasuda (12) et Stephens et Ryan (13). Aujourd'hui, avec l'intérêt porté par les constructeurs, l'effet Zeeman est de plus en plus exploité pour la correction des absorptions non spécifiques en absorption atomique (14).



C'est le plus souvent dans la direction perpendiculaire au champ magnétique que l'effet Zeeman est mis à profit : l'absorption spécifique ne se produit qu'à la longueur d'onde  $\pi$ , tandis que les absorptions non spécifiques interviennent à la fois aux longueurs d'onde  $\sigma$ ,  $\sigma'$  et  $\pi$ .

L'absorption totale, en spectrométrie à effet Zeeman "direct", est mesurée à la longueur d'onde analytique  $\lambda$  (ou  $\pi$ ), tandis que les absorptions non spécifiques le seront aux longueurs d'onde  $\sigma$  et  $\sigma'$  ; les mesures à ces raies sont faites sélectivement en exploitant leur polarisation propre.

En spectrométrie à effet Zeeman "inverse", l'absorbance totale est mesurée à la longueur d'onde  $\lambda$ , à partir de la raie d'absorption  $\pi$  sélectionnée par un polariseur. Les absorptions non spécifiques le sont également à la même longueur d'onde, mais après élimination de la raie  $\pi$ , toujours à l'aide du polariseur.

L'effet Zeeman "anormal", le plus fréquent, se traduit dans la pratique par un élargissement apparent de la raie analytique, avec pour conséquence une baisse de sensibilité de la mesure.

Plusieurs configurations instrumentales sont proposées : le champ magnétique peut être appliqué soit à la source d'émission (lampe à cathode creuse), mettant à profit l'effet Zeeman "direct", soit à la source d'atomisation (effet Zeeman "inverse"). Le champ magnétique peut être soit constant, soit périodiquement modulé. La direction du champ magnétique, relativement à l'axe optique est soit transversale (perpendiculaire), soit longitudinale (parallèle). La mesure sélective des absorbances aux longueurs d'onde  $\pi$  et  $\sigma$  est réalisée en exploitant les caractéristiques de polarisation du flux émis.

#### 4.1.3.4.3. Propriétés et limites de la méthode

Les propriétés de la spectrométrie d'absorption atomique avec effet Zeeman peuvent se résumer comme suit :

- Le principe même du système et l'identité optique et géométrique des faisceaux de mesure (absorbance spécifique et fond spectral) permettent la correction de valeurs d'absorbance voisines de 1,5 UA dans tout le domaine spectral utilisé en absorption atomique (190-900 nm). Ceci représente une performance considérable en comparaison avec un système de correction par arc deutérium.
- La mesure des absorptions non spécifiques étant faite au voisinage immédiat de la raie de l'analyte (effet Zeeman "direct") ou exactement à la longueur d'onde de la raie analytique (effet Zeeman "inverse"), il en résulte une amélioration de la justesse de la correction par rapport aux systèmes avec source continue qui ne réalisent

qu'une mesure moyenne dans toute la bande passante appliquée.

- Comparé à la spectrométrie d'absorption atomique conventionnelle, il peut y avoir perte de sensibilité, notamment pour les cas d'effet Zeeman "anormal".
- La sensibilité relative des mesures d'absorbance dépend de la séparation  $\pi - \sigma$ , donc de la force du champ magnétique ; ainsi avec l'effet Zeeman "normal" et "direct", il convient que les raies  $\sigma$  de la source d'émission soient convenablement séparées de la raie d'absorption.
- Lorsqu'un champ alternatif est utilisé ou qu'un champ constant est interrompu, la mesure de l'absorbance totale est effectuée lorsque le champ est nul, à partir de la raie  $\lambda$  qui ne subit donc pas l'élargissement Zeeman. La sensibilité est dans ces cas comparable à celle obtenue en spectrométrie d'absorption conventionnelle.
- Les mesures d'absorbance (absorbance spécifique et fond) sont réalisées successivement avec un intervalle de temps défini par la fréquence de modulation du champ magnétique, ou par la vitesse de rotation du polariseur. Ainsi, si le temps entre la mesure spécifique et la mesure de fond est de l'ordre de 8 ms, ce qui est une valeur fréquente pour les appareils courants, il peut en résulter sur la mesure corrigée une erreur plus ou moins importante selon les cas (7). Le phénomène est similaire à celui déjà décrit dans la partie 4.1.3.2.2. concernant la correction de fond avec une source continue.
- La spectrométrie Zeeman permet une correction efficace des absorptions non spécifiques résultant de la diffusion de la lumière par les particules solides et liquides présentes lors de l'atomisation, ainsi que des bandes d'absorption continues résultant de la photodissociation des molécules. On ne peut confirmer l'efficacité de la correction par effet Zeeman face à des fonds structurés, du moins si l'on en croit la théorie. Nous y reviendrons toutefois plus loin. Il en est de même théoriquement pour les superpositions spectrales (16), bien que tous les auteurs ne soient pas systématiquement de cet avis (17).

#### 4.1.3.4.5. Problèmes posés par les différents dispositifs instrumentaux

De ce qui vient d'être dit, on peut retenir les points suivants :

- L'effet Zeeman "direct" ne semble pas recueillir les suffrages de la majorité des constructeurs, en raison du comportement difficile des lampes à cathode creuse dans les champs magnétiques ; les lampes à décharge, les lampes sans électrodes, excitées par hautes fréquences, donneraient d'avantage satisfaction. En revanche, il est possible d'utiliser des fours de dimensions relativement élevées, facilitant

l'introduction directe d'échantillons solides.

- L'effet Zeeman "inverse" est aujourd'hui le plus exploité par les constructeurs ; il autorise l'emploi des lampes à cathode creuse classiques. L'absorbance totale est mesurée soit à partir de la raie  $\pi$ , sélectionnée par le polariseur, soit à partir de la raie  $\lambda$  en l'absence de champ. Les absorptions non spécifiques sont mesurées à la longueur d'onde  $\lambda$ , après élimination par le polariseur de la raie  $\pi$  d'absorption orientée parallèlement au champ magnétique.
- Le champ magnétique est, dans le système le plus simple, obtenu par un aimant permanent. Ce dispositif manque toutefois de souplesse, ainsi utilise-t-on un électro-aimant alimenté en courant continu, permettant un réglage de la force du champ en fonction du courant. Le champ permanent présente l'inconvénient d'une perte de sensibilité par rapport à la spectrométrie conventionnelle.
- L'utilisation d'un champ magnétique alternatif, associé à un polariseur, paraît être le système le plus recherché, puisqu'il permet la mesure de l'absorbance totale à partir d'une raie non perturbée par l'effet Zeeman, donc sans perte de sensibilité. Cependant, la fréquence du courant alternatif définissant la force du champ doit être d'une part compatible avec l'inertie du champ qui varie alternativement de zéro à sa valeur maximale, et d'autre part parfaitement synchronisée avec le récepteur photoélectrique afin que les mesures soient faites successivement pour le champ nul puis pour le champ maximum.

Actuellement, c'est l'effet Zeeman "transversal" qui est exploité dans la plupart des appareils commerciaux, vraisemblablement en raison de la disposition de la source d'atomisation dans l'entrefer de l'aimant, plus commode que dans le cas de la configuration "longitudinale". Pourtant, l'effet Zeeman "longitudinal" associé à un champ alternatif ou à un champ continu modulé rend inutile l'emploi de polariseur.

On remarquera que la courbe représentative de la relation absorbance-concentration, si elle est linéaire aux faibles concentrations, est le plus souvent "courbe" au delà d'une concentration donnée. Cette courbure est accentuée en SAA Zeeman avec champ alternatif, jusqu'à présenter un point d'inflexion (phénomène du "roll-over"). En présence de très hautes concentrations de l'analyte, une valeur affichée d'absorbance peut en réalité représenter deux valeurs de concentrations. Pour éviter ce phénomène, il est en pratique recommandé de ne pas dépasser une certaine valeur d'absorbance, qui sera différente selon l'élément étudié et la raie utilisée.

#### 4.1.3.5. Comparaison des deux principaux systèmes de correction : arc deutérium et effet Zeeman

L'avantage est incontestablement à l'effet Zeeman :

- L'absorbance totale corrigible peut atteindre une valeur voisine de 2 UA avec effet Zeeman, et seulement 0,6 à 1 UA avec une source continue au deutérium.
- Le fond est mesuré à la longueur d'onde exacte de la raie de l'analyte en spectrométrie Zeeman à effet indirect, alors qu'avec le correcteur au deutérium il l'est dans un intervalle défini par la bande passante du spectromètre ; il s'agit donc d'une valeur moyenne.
- En spectrométrie Zeeman la correction est possible quelle que soit la longueur d'onde ; avec l'arc deutérium, le domaine spectral est limité à la région de 190 à 380 nm ; de plus, aux courtes longueurs d'onde, sa faible intensité exige de réduire de façon importante l'intensité du flux de la cathode creuse pour respecter l'équilibre énergétique des deux faisceaux nécessaire à un fonctionnement efficace du système. Ceci peut alors avoir pour conséquence une augmentation du bruit de fond, ce qui se traduit par une élévation des limites de détection.
- Aucune des deux méthodes ne permet d'affirmer de manière théorique l'éventuelle possibilité de corriger efficacement les fonds structurés et les superpositions de raies spectrales.
- On dispose encore de peu d'information sur les caractéristiques comparées des différents types d'effet Zeeman pour départager objectivement les avantages et inconvénients qu'ils apportent.

Quant à la méthode Smith-Hieftje, basée sur le renversement de raies, les applications sont encore trop réduites pour que l'on puisse se faire une opinion valable. On peut citer l'étude réalisée sur la comparaison des moyens de correction à l'aide d'un arc au deutérium, d'un système Smith-Hieftje et de l'effet Zeeman (22).

#### 4.1.3.6. Correction des absorptions résultant de fonds structurés

Il s'agit de bandes moléculaires, résultant de transitions électroniques à partir des niveaux rotationnels et vibrationnels dans la molécule responsable (cf. partie 3). Ces bandes sont en fait constituées de raies fines de longueurs d'onde très proches et non résolues par les monochromateurs habituels (23).

L'exploitation de l'effet Zeeman a été envisagée. En théorie, la décomposition

Zeeman affecte non seulement les raies de l'analyte, mais également les raies du fond structuré, et si correction il y a, on ne peut affirmer qu'elle est exacte et quantitative (23).

Pratiquement, les informations concernant la présence de fonds structurés en absorption atomique électrothermique sont encore insuffisantes pour que l'on en tire de réelles conclusions. Les cas cités sont encore rares ; ils concernent notamment la décomposition des phosphates, donnant des bandes structurées entre 180 et 230 nm. La correction de telles absorptions non spécifiques n'est ni facile ni garantie par les procédés classiques du fait même que le fond réel est difficile sinon impossible à évaluer. En conséquence, on doit faire appel aux modificateurs et à une programmation thermique réadaptée en fonction de ceux-ci (cf. partie 5).

#### 4.1.3.7. Problème des superpositions de raies

On a vu dans précédemment qu'il était des cas où une raie de résonance d'un élément de la matrice pouvait être au voisinage immédiat de la raie de l'analyte et se trouver ainsi dans la bande passante du monochromateur. Dans ces conditions, l'absorbance du fond spectral apparent, mesuré à l'aide d'une lampe au deutérium, est plus forte que celle du fond réel ; il en résulte une valeur aberrante par défaut de l'absorbance spécifique. Si la distance entre les longueurs d'onde des raies de l'analyte et de l'élément interférant le permet, l'erreur peut être réduite en choisissant une bande passante plus faible, de manière à atteindre la résolution spectrale assurant une séparation convenable des raies.

Les cas les plus courants de superposition de raies ont été signalés dans la partie 3. Cependant, certains auteurs signalent de nouveaux cas, non répertoriés dans les tables de raies spectrales. Ainsi Manning (24) notait une interaction spectrale du fer sur le dosage du sélénium à 196,03 nm, due à une superposition de raies des deux éléments. Cette interaction n'était pas corrigible par les méthodes classiques (deutérium). S'il est vrai que le fer présente des raies d'émission à 196,01 et 196,12 nm, celles-ci ne sont, en principe, observables que dans le vide, et présentent des intensités relatives très faibles (intensité 60 et 30 alors que les raies les plus sensibles ont une intensité de 10 000) ; ces raies ne sont toutefois pas émises par les lampes courantes à cathode creuse de fer. Si Martinsen et al. (25) signalent des émissions à partir de cathode creuse, entre 196 et 198 nm, on ne peut affirmer qu'il s'agisse de raies atomiques. On ne peut donc invoquer une superposition de raies pour expliquer une telle interaction, à moins qu'il ne s'agisse de raies fines dues à un fond structuré, mais ceci n'est pas prouvé.

Un phénomène semblable est observé dans le dosage de l'arsenic (raie 193,7 nm) en présence d'aluminium, élément présentant une forte absorption à cette longueur d'onde (26). Or l'aluminium ne possède pas de raie d'émission atomique sensible à cette longueur d'onde : on ne peut donc pas parler d'interaction par superposition spectrale. Il faut noter

que la raie d'arsenic située à 197,2 nm qui n'est pas soumise à une telle interaction par l'aluminium, sera retenue comme raie analytique en pareil cas. Il est toutefois utile de signaler que cette dernière raie est perturbée de façon semblable par le cobalt et le nickel (25) ; il importe donc de bien connaître le cas analytique posé et la matrice en jeu.

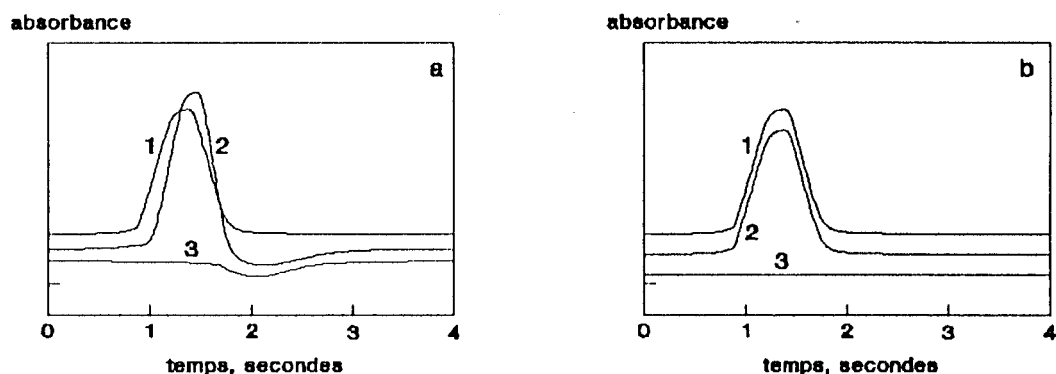


Fig. 4.1. - Interférence du fer ( $1 \mu\text{g}$ ) sur le sélénium ( $1\text{ng}$ ).

Raie 196,0 nm, plateforme, modificateur palladium, programme thermique 1 400/2 500°C.

a : correction de fond à l'aide d'un arc deutérium ; b : par effet Zeeman.

1 : Se ; 2 : Se + Fe ; 3 : Fe seul. (D'après réf. 27).

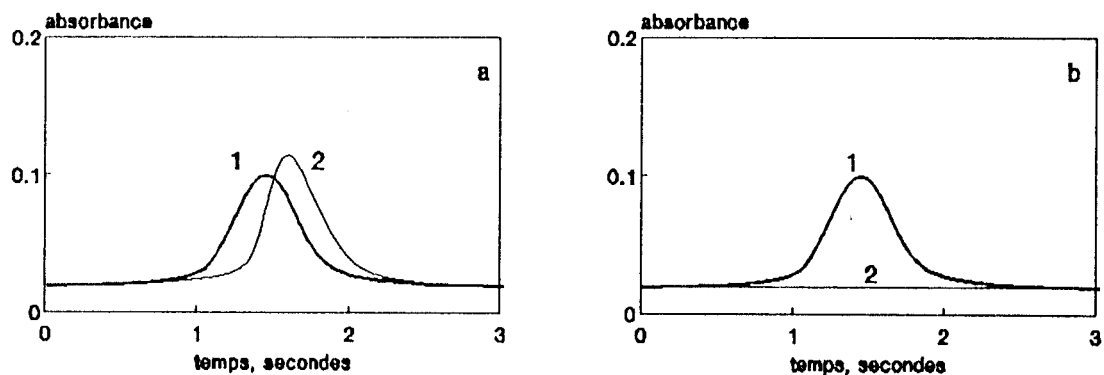


Fig. 4.2. - Interférence de l'aluminium dans le dosage de l'arsenic à la raie 193,7 nm.

Plate-forme, modificateur palladium, programme thermique 1 100/2 500°C.

1 : 250 pg As, 2 : 500 ng Al

a : correction à l'aide d'un arc deutérium ; b : par effet Zeeman. (D'après réf. 44).

Les exemples cités nous conduisent à mettre en garde le lecteur en ce qui concerne certaines interactions spectrales non encore expliquées et souvent difficiles à corriger. Il convient cependant de signaler que les interférences du fer sur le sélénium et de l'aluminium sur l'arsenic, observées lors des dosages réalisés avec correction par arc deutérium, sont réduites avec la correction par effet Zeeman, comme le montrent les figures 4.1 et 4.2 (27,44).

## 4.2. CORRECTION DES PERTURBATIONS CHIMIQUES

Contrairement aux interactions spectrales qui ne se manifestent en pratique que par une translation de la droite d'étalonnage, les interférences chimiques entraînent un changement plus ou moins important de sa pente (cf. partie 3). Elles sont directement liées au processus d'atomisation, aux vitesses d'apparition et de dissipation de la vapeur atomique dans le lieu d'atomisation, et aux déplacements d'équilibres de dissociation : ces facteurs peuvent en effet être souvent différents en milieu simple et en milieu complexe.

La plupart des interférences en phase condensée se produisent en présence de matrices particulièrement chargées en sels. Dans ces cas, il s'agit généralement de ralentissements de l'atomisation dus à la formation préalable, avec les concomitants, de composés difficilement dissociables ou à des phénomènes d'occlusion de l'analyte par la matrice. L'état et le type de l'atomiseur jouent également un rôle essentiel : la diffusion de l'échantillon, après son introduction, dans les pores plus ou moins accessibles du graphite, selon le degré d'usure de sa surface, peut entraîner également des ralentissement de la volatilisation de l'analyte, ou même des pertes de l'élément par diffusion au travers des parois du tube.

L'importance de ce type d'interaction peut être alors lié au système d'introduction de l'échantillon dans l'atomiseur. Dans la majorité des cas, il est déposé dans le tube de graphite à température ambiante, sous forme d'une goutte, par l'intermédiaire d'une micropipette ou d'un dispositif automatique d'injection. Comme nous l'avons cité ci-dessus, après l'introduction de la goutte dans l'atomiseur, la porosité éventuelle du graphite joue un rôle important quant à la vitesse ultérieure d'atomisation de l'analyte.

D'autre part, il y a développement, au cours de l'étape de séchage et en présence de matrice chargée en sels, de formations cristallines de ces sels qui peuvent alors renfermer l'élément dosé. Sa libération, lors de la volatilisation de l'échantillon à l'étape d'atomisation, est retardée et ralentie en conséquence, ce qui se répercute directement sur le développement du signal d'absorbance. Ce signal pourra donc présenter une forme de profil absorbance-temps très différente de celui obtenu en présence d'une matrice plus simple.

L'utilisation d'un système d'introduction qui permet de déposer l'échantillon sous forme d'aérosol dans l'atomiseur préchauffé (cf. partie 1) devrait réduire ce genre de phénomènes : les fines gouttelettes déposées dans le tube sont immédiatement séchées au contact de sa surface chaude, ne pénétrant pas à l'intérieur des pores de graphite, en évitant simultanément toute formation de macro-cristaux responsables d'une atomisation défectueuse (28).

La plupart des interférences chimiques en phase vapeur ont pour origine la formation de composés volatils de l'analyte, non dissociés lors de l'étape d'atomisation. Le cas le plus cité est celui de la formation d'halogénures, en phase vapeur, de l'analyte. Etant donné que celui-ci fait partie d'un composé moléculaire, il échappe à la mesure d'absorption atomique étant compensé par le correcteur de fond en tant qu'absorption moléculaire continue (29,30).

Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour faire face à ce type de perturbation : il est d'une part prudent d'éviter l'utilisation d'acides halogénés lors des étapes de préparation de l'échantillon (chlorhydrique, fluorhydrique, perchlorique ...), et d'autre part, en présence naturelle d'halogénures dans l'échantillon (eau de mer, urine), on peut procéder à la modification de la matrice en nitrates ou phosphates par adjonction de l'acide approprié. Dans ce cas, le précurseur d'atomisation sera plutôt l'oxyde que l'halogénure.

Les problèmes liés aux interférences chimiques peuvent être également abordés par la thermodynamique. C'est ainsi que L'vov (31,32) préconisa l'utilisation d'une plate-forme pour réduire les conséquences néfastes qui peuvent se manifester en phase gazeuse.

Si l'appareillage l'autorise, il est préférable, pour les diverses raisons déjà décrites, d'employer systématiquement la plate-forme en combinant les améliorations qu'elle apporte à celles que peut entraîner l'adjonction d'un modificateur. Même pour des cas apparemment simples, il s'agit alors d'une sécurité : le système avec plate-forme à température stabilisée garantit des conditions plus isothermes de l'atomisation qu'un tube en graphite seul. De plus, un modificateur permet souvent de contrôler le mécanisme d'atomisation de l'analyte, atomisation qui se passera de façon similaire dans les étalons aqueux et dans les échantillons. C'est ce qui est finalement le but de la technique : comparer valablement des échantillons réels avec des matrices variables à une droite d'étalonnage établie en milieu simple. Ce concept, s'approchant de l'analyse absolue, peut être déjà actuellement assuré pour de nombreux éléments dans des matrices très diverses, plus ou moins complexes. C'est, en effet, surtout lors de l'analyse d'éléments de volatilité élevée et moyenne que l'intervention raisonnée de l'analyste sera profitable à l'obtention de ce concept.

Citons un exemple parmi tant d'autres, qui permet d'illustrer l'efficacité des nouveaux systèmes face à des interférences qui n'étaient que très difficilement contrôlables sur les appareils plus anciens. Hoenig et al. (33,34) ont montré que l'acide sulfurique, utilisé lors de la minéralisation des milieux végétaux, ainsi que les éléments majeurs de cette matrice, sont responsables d'affaiblissements très significatifs des signaux d'absorption du plomb et d'une mauvaise répétabilité des mesures de cet élément par atomisation électrothermique.



L'examen des données de la littérature permettait de prévoir les effets d'une telle matrice : les interférences provoquées par la présence de Ca, K et d'acide sulfurique ont été décrites en abondance pour les atomiseurs de la première génération (35-39). Des travaux plus récents (40-43) montrent que ces perturbations subsistent même dans les atomiseurs plus modernes à chauffage rapide, et qu'une amélioration peut être toutefois apportée par l'utilisation de la plate-forme, par modification de matrice ou d'analyte, ou par combinaison de ces deux approches.

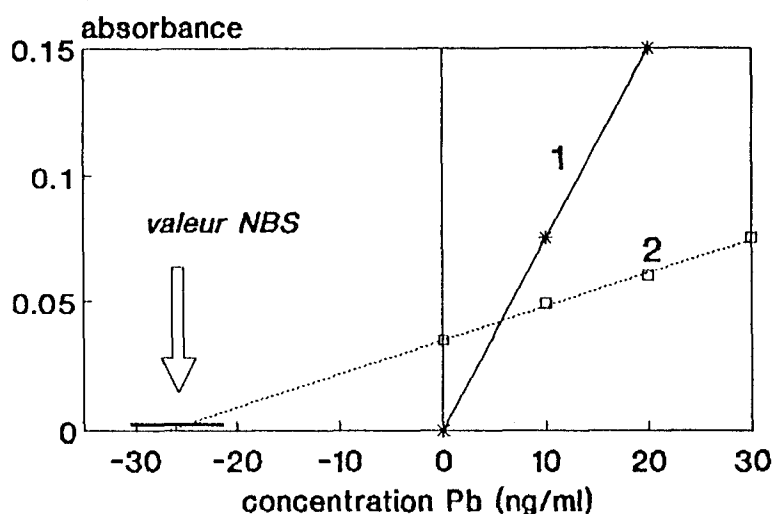


Fig. 4.3. - Détermination du plomb dans l'étalon végétal SRM-1570 - "feuilles de verger" (N.B.S.), minéralisé par digestion sulfo-nitrique-eau oxygénée. Valeur certifiée pour une mise en solution de 1 g dans 50 ml :  $24 \pm 4$  ppb.

1 : droite d'étalonnage en milieu simple (5 % HNO<sub>3</sub>) ;

2 : droite d'étalonnage dans la solution végétale ;

Atomiseur : Instrumentation Laboratory IL-655, injecteur d'aérosol IL-FASTAC-254.

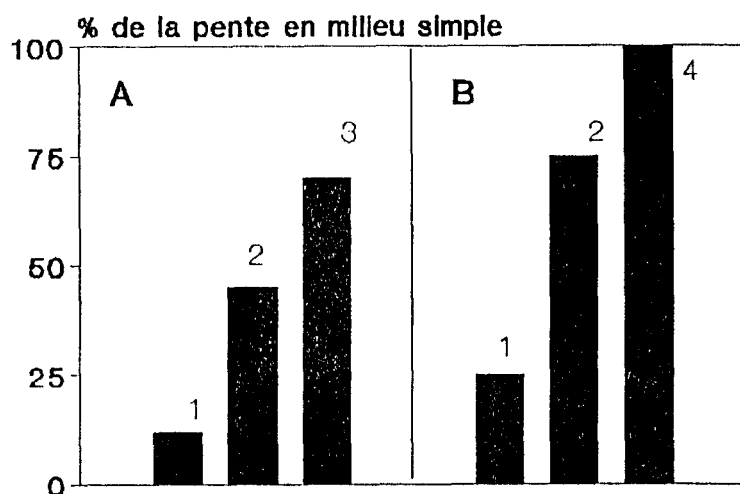
Dans la partie 3 traitant des interférences chimiques, nous avons montré qu'elles se traduisent par un changement de pente de la droite d'étalonnage : ceci signifie en réalité qu'une droite établie en milieu simple n'aura pas la même pente que celle obtenue par ajouts de l'analyte dans l'échantillon même. En analysant le plomb avec un atomiseur de première génération, la pente de la droite d'ajouts réalisée dans une matrice végétale est en effet très différente de celle obtenue avec des solutions simples d'étalons (Fig. 4.3).

On y observe une réduction importante de la pente en milieu complexe : la méthode des ajouts dosés permet de retrouver la valeur certifiée du plomb, mais la précision que l'on pourrait attendre lors d'analyses de routine est dans de pareilles conditions fort discutable. En sachant que la sensibilité (S) et la pente (k) sont liées par la relation

$$S = 0,0044 \text{ UA} / k ,$$

il est évident que la sensibilité est inversement proportionnelle à la pente de la droite et

que des pentes faibles détériorent alors les performances analytiques.



**Fig. 4.4. - Pente des droites d'ajout de plomb en milieu complexe (feuilles de cotonnier minéralisées par digestion sulfo-nitrique-eau oxygénée).**

A : atomiseur IL-655

B : atomiseur Varian GTA-95

1 : atomisation à partir du tube ; 2 : atomisation à partir d'une nacelle (IL) ou d'une plate-forme (Varian) 3 : nacelle, modificateur acide ascorbique ; 4 : plate-forme, modificateur  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Vitesse maximum de chauffage appliquée à l'atomisation (IL :  $800^\circ\text{C.s}^{-1}$ , Varian:  $2\ 000^\circ\text{C.s}^{-1}$ ).

Dans le cas illustré, l'ajout d'acide ascorbique comme modificateur apportait une nette amélioration, sans pour autant rendre la pente de la droite d'ajouts dans la matrice végétale égale à celle établie en milieu simple (34). L'utilisation d'un atomiseur plus récent, à chauffage rapide, et pourvu d'une plate-forme, permettait encore d'augmenter la pente. Ce n'est qu'après ajout d'un modificateur adéquat ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dans ce cas) et entière reconsidération du programme électrothermique que les deux pentes devenaient similaires : dans de pareilles conditions, l'étalonnage direct avec des solutions simples est alors valable. Les exemples décrits sont illustrés figure 4.4 (44,45).

Il serait possible de citer bien d'autres cas semblables : l'étude de la littérature récente montre en effet qu'une grande partie de cas complexes peut être résolue par des approches similaires. En profitant des améliorations apportées par la plate-forme, il ne reste à l'analyste qu'à établir un programme électrothermique adéquat avec un modificateur approprié, en se basant sur les applications déjà existantes. Etant donné que la tendance actuelle semble cheminer vers des modificateurs plus ou moins universels, sa tâche en sera d'autant plus facilitée. C'est précisément ce genre d'approche qui sera discutée dans la partie suivante, traitant des modificateurs.

### 4.3. CONCLUSIONS

Ce qui vient d'être montré jusqu'ici indique que la mise au point d'une méthode (préparation de l'échantillon excepté) doit comporter les parties suivantes :

1. **Maîtrise du fond** par une correction efficace, si possible à l'aide d'une visualisation des signaux spécifiques et non spécifiques. L'utilisation des modificateurs peut être également ici d'une utilité considérable.
2. **Maîtrise de la pente**, en établissant des droites d'ajouts dans les milieux analysés et en les comparant à celles réalisées en milieu simple. Si les pentes sont égales, l'étalonnage direct est valable. Dans le cas contraire, il est nécessaire de faire appel à un modificateur approprié ou, cas extrême, appliquer la méthode des ajouts dosés, moins précise et plus longue à réaliser. L'étude des modificateurs est facilitée dans une large mesure par la visualisation des profils d'absorbance-temps, qui devraient présenter des allures similaires en milieux simple et complexe.

### 4.4. REFERENCES

1. KOIRTYOHANN S.R., PICKETT E.E. - *Anal. Chem.* 1965,**37**,60.
2. CULVER B.R., SURLES T. - *Talanta* 1975,**47**,920.
3. HOENIG M., WOLLAST R. - *Spectrochim. Acta* 1982,**37B**,399.
4. ADAMS M.J., KIRKBRIGHT G.F., RIENVATANA P. - *Atom. Absorpt. Newsl.* 1975,**14**,105.
5. EPSTEIN M.S., ZANDER A.T. - *Anal. Chem.* 1979,**51**,915.
6. HARNLY J.M., HOLCOMBE J.A. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1987,**2**,105.
7. LIDDELL R.P., ATHANASOPOULOS N., GREY R., ROUTH M.W. - *Internat. Laboratory* 1987,**82**.
8. SMITH S.B., HIEFTJE G.M. - *Appl. Spectrosc.* 1983,**37**,419.
9. SOTERA J.J., KAHN H.L. - *Internat. Laboratory* 1982, 183.
10. PRUEGER M., TORGE R. - *German Patent* 1969,1964,469
11. HADEISHI T., McLAUGHLIN R.D. - *Science* 1971,**174**,40.
12. KOIZUMI H., YASUDA K. - *Anal. Chem.* 1975,**47**,1679.
13. STEPHENS R., RYAN D.E. - *Talanta* 1975,**22**,655.
14. PINTA M., DE KERSABIEC A.-M., RICHARD M.L. - *Analusis* 1982,**10**,207.
15. WELZ B. - "Atomic Absorption Spectrometry" VCH, Weinheim, 1985.
16. WIBETOE G., LANGMYHR F.J. - *Anal. Chim. Acta* 1986,**186**,155.
17. DE LOOS-VOLLEBREGT M.T.C., DE GALAN L. - *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.* 1985,**8**,47.
18. MESSMAN J.D., EPSTEIN M.S., RAINS T.C., O'HAVER T.C. - *Anal. Chem.* 1983,**55**,1055.
19. ZANDER A.T., O'HAVER T.C. - *Anal. Chem.* 1976,**48**,1166.
20. HARNLY J.M., O'HAVER T.C. - *Anal. Chem.* 1979,**51**,2007.
21. O'HAVER T.C., HARNLY J.M., MARSHALL J., CARROLL J., LITTLEJOHN D., OTTAWAY J.M. - *Analyst* 1985,**110**,451.
22. DE KERSABIEC A.-M., BENEDETTI M.F. - *Communication au XXVème C.S.I., Garmisch-Partenkirchen*, 1985.
23. MASSMANN H. - *Talanta* 1982,**29**,1051.
24. MANNING D.C. - *Atom. Absorpt. Newsl.* 1978,**17**,107.25.

25. MARTINSEN I., RADZIUK B., THOMASSEN Y. - J. Anal. At. Spectrom. 1988,**3**,1013.
26. RILEY K.W. - Atom. Spectrosc. 1982,**3**,120.
27. HOENIG M. - Spectra 2000 1988,**16**,37.
28. SOTERA J.J., CRISTIANO L.C., CONLEY M.K., KAHN H.L. - Anal. Chem.1983,**55**,204.
29. YASUDA S., KAKIYAMA H. - Anal. Chim. Acta 1976,**84**,291.
30. id., ibid. - 1977,**89**,369.
31. L'VOV B.V., PELIEVA L.A., SHARNOPOLSKY A.I. - Zh. Prikl. Spectrosk. 1977,**27**,395.
32. L'VOV B.V. - Spectrochim. Acta 1978,**33B**,153.
33. HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P. - Spectrochim. Acta 1983,**38B**,1179.
34. HOENIG M., SCOKART P.O., VAN HOEYWEGHEN P. - Anal. Lett. 1984,**17**,1947.
35. PINTA M., RIANDEY C. - Communication au XVII C.S.I., Florence, 1973.
36. PINTA M., RIANDEY C. - Analisis 1975,**3**,86.
37. RINNER J.C., WRIGHT F.C., McBETH C.A. - Atom. Absorpt. Newsl. 1974,**13**,129.
38. BARNARD W.M., FISHMAN M.J. - Atom. Absorpt. Newsl. 1973,**12**,118.
39. SHAW F., OTTAWAY J.M. - Atom. Absorpt. Newsl. 1974,**13**,77.
40. SLAVIN W., MANNING D.C. - Anal. Chem. 1979,**51**,261.
41. HINDERBERGER E.J., KAISER M.L., KOIRTYOHANN S.R. - Atom. Spectrosc. 1981,**2**,1.
42. FERNANDEZ F.J., BEATY M.M., BARNETT W.B. - Atom. Spectrosc. 1981,**2**,16.
43. MAY T.W., BRUMBAUGH W.G. - Anal. Chem. 1982,**54**,1032.
44. HOENIG M., DE BORGER R. - Spectrochim. Acta 1983,**38B**,873.
45. HOENIG M. - travaux non publiés.

## 5. LES MODIFICATEURS

### 5.1. DEFINITIONS

Conjointement aux effets bénéfiques apportés par la plate-forme, décrits dans la partie 1, l'addition de divers modificateurs peut permettre d'approcher dans de nombreux cas une détermination exempte de toute perturbation aussi bien spectrale que chimique, et ceci souvent même pour des matrices communément considérées comme complexes.

L'addition d'un agent en excès, le **modificateur**, aux solutions mesurées a pour but d'amener l'analyte vers une phase de stabilité thermique plus élevée et/ou d'augmenter la volatilité des concomitants. Ce procédé autorise alors l'application de températures de décomposition plus élevées et une meilleure séparation, dans le temps, des signaux spécifiques et non spécifiques. L'apparition d'interférences spectrales, dues aux absorptions moléculaires et à la diffusion de la lumière par les particules non dissociées des concomitants, peut être ainsi réduite de façon souvent remarquable.

D'autre part, en combinant les propriétés de la plate-forme avec celles apportées par les modificateurs, certaines interactions chimiques peuvent être réduites, ou même, dans certains cas entièrement supprimées.

Le concept de modificateur a été introduit pour la première fois par Ediger (1) qui proposa l'addition de nickel pour réduire la volatilité de l'arsenic et du sélénium, et de nitrate d'ammonium pour mieux dissocier les chlorures de l'eau de mer lors de l'étape de décomposition. Depuis lors, de nombreux autres modificateurs ont été recommandés pour la détermination de divers éléments dans différents types d'échantillons.

Un inconvénient du modificateur est qu'il peut se comporter comme un élément contaminant l'atomiseur ; ceci posera des problèmes s'il doit être dosé à l'état de traces au cours d'analyses suivant son emploi en tant que tel. Ainsi par exemple, l'ajout d'un sel de nickel comme modificateur dans le dosage du sélénium présente des risques de contaminer l'atomiseur par le nickel, ce qui exigera des précautions spéciales si l'on doit déterminer ensuite cet élément à l'état de traces.

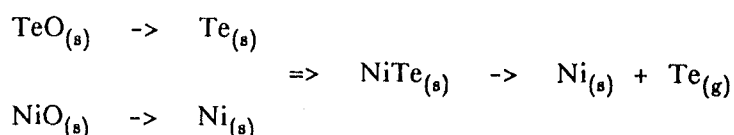
Pour rendre l'application des modificateurs utilisable de manière générale, plusieurs conditions doivent être respectées, particulièrement dans les travaux de routine. Ces conditions ont été énumérées par Schlemmer et Welz (2) :

- l'analyte doit supporter sans pertes, des températures de décomposition supérieures à 1000°C pour éliminer une partie maximum de la matrice ;
- le même modificateur doit être applicable à un nombre élevé d'éléments de manière à simplifier l'analyse multiélémentaire ;
- il doit être commercialement disponible à un degré de pureté très élevé ; ne pas contenir les éléments dosés à des concentrations mesurables ;
- il ne doit pas sensiblement réduire la durée de vie de l'atomiseur par son caractère corrosif ;
- il ne doit pas être responsable d'absorptions non spécifiques à proximité des raies analytiques.

Il est évident que peu de modificateurs connus répondent à l'ensemble de ces conditions. En 1981 toutefois, deux équipes de chercheurs (3,4) proposèrent le **palladium** comme modificateur potentiel. Ce métal du groupe du platine correspond en effet de façon exceptionnelle aux conditions stipulées ci-dessus. De nombreux exemples d'application du palladium comme modificateur ont été publiés (5-10). L'ensemble de ces travaux montre que les capacités du palladium dépassent largement les possibilités de tout autre élément ou composé proposé jusqu'à présent dans ce but. Sans atteindre l'"universalité" du palladium, les autres éléments du groupe du platine produisent un effet similaire (3) et peuvent servir de modificateurs spécifiques avec une efficacité souvent plus élevée que celle du palladium (11).

Le mécanisme d'action du palladium sur la décomposition thermique n'a pas encore été clairement élucidée à ce jour. Il apparaît toutefois que son nitrate se décompose à 870°C donnant l'oxyde puis le métal, dont le point de fusion est de 1 552°C. La température d'apparition du signal d'absorption du palladium est de l'ordre de 1 250°C. Etant donné que la plupart des éléments étudiés forment avec le palladium un composé stable à une température voisine de 1200°C, il peut être supposé que le modificateur agit par incorporation de l'analyte dans un composé du type "alliage" (12).

Selon Rubeska et Koreckova (13), ce type de modification donne lieu à des composés par réaction directe entre les éléments formés par réduction sur le graphite du tube. Les auteurs supposent par exemple l'atomisation du tellure en présence de nickel de façon suivante :



Le modificateur (dans ce cas le nickel) reste plus longtemps en phase condensée, car c'est l'élément le plus volatil (tellure) qui distillera le premier, mais de toute façon plus tard que s'il était seul étant donné qu'il fait partie d'un composé thermiquement plus stable.

## 5.2. MECANISMES D'INTERVENTION

L'étude de la littérature montre que les problèmes liés à des absorptions non spécifiques très élevées ne se limitent qu'à quelques cas. Mis à part certaines applications spécifiques rencontrées lors d'analyses métallurgiques ou géologiques, de nombreux échantillons de l'environnement donnent lieu à des absorptions non spécifiques corrigibles si un modificateur approprié est utilisé.

Les matrices de nature végétale et animale, les sols et sédiments, les poussières atmosphériques, les roches courantes, les eaux douces, même relativement chargées en sels, les produits et huiles alimentaires ainsi que le sang peuvent être analysés, en utilisant un modificateur adéquat, sans que les déterminations soient perturbées par des niveaux excessifs d'absorptions non spécifiques.

Deux types d'échantillons couramment analysés dans les études océanographiques ou dans les applications de biologie clinique échappent toutefois à cette règle : l'eau de mer (et les eaux saumâtres) et l'urine. Il s'agit d'ailleurs de matrices présentant des comportements analytiques très similaires, car les absorptions non spécifiques sont occasionnées dans ces cas principalement par l'absorption moléculaire des chlorures alcalins et par diffusion de la lumière émise par les particules de ces sels, présents en abondance et mal dissociés lors de l'atomisation (cf. partie 3).

A titre d'exemple, nous examinerons le cas du dosage d'un élément trace, le cadmium, dans la matrice eau de mer. La concentration de l'analyte est comprise entre  $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$  pour des milieux marins naturels et  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  en zones estuariennes polluées. Ces concentrations peu élevées, comparées à la matrice de l'eau de mer très chargée en sels, représentent des rapports massiques matrice/analyte allant de  $3,5 \cdot 10^9$  à  $3,5 \cdot 10^7$  pour une salinité moyenne de 35 grammes de sels par litre. Ce fait rend l'analyse directe de ce milieu particulièrement difficile ; des niveaux de fond élevés, combinés très probablement à des interférences chimiques, entravent la détermination de la plupart des éléments à l'état de traces. Les teneurs plus élevées de ces derniers dans l'urine et les niveaux souvent plus faibles de fond continu qu'elle génère rendent l'analyse de ce liquide biologique plus aisée en comparaison à celle de l'eau de mer.

Il convient donc d'envisager l'étape de décomposition thermique en fonction de la matrice afin de réduire les absorptions non spécifiques générées à l'atomisation. L'étape d'atomisation, précédée par une pyrolyse menée à basse température, s'accompagne d'une volatilisation massive de la matrice entraînant un fond tellement important que toute mesure est impossible.

Pour éliminer une partie suffisante de la matrice saline, une température d'au moins 1 000°C est impérative (14). Si cette condition est satisfaite, les problèmes inhérents au fond spectral sont fortement réduits, et les dosages ne sont souvent limités que par la sensibilité du système et par le volume d'échantillon pouvant être introduit dans l'atomiseur. Si une telle température ne peut être appliquée lors de l'étape de décomposition en raison de la volatilité trop élevée de l'analyte, on dispose de deux alternatives : modification de matrice ou modification de l'analyte.

### 5.3. TYPES DE MODIFICATEURS

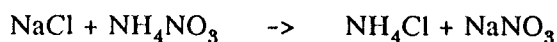
L'intervention des modificateurs porte, soit sur la matrice de l'échantillon dans le but de former des composés plus volatils, soit sur l'analyte en vue de le rendre moins (parfois plus) volatil pour atteindre une atomisation spécifique.

Le tableau 5.1 indique quelques mécanismes d'intervention des modificateurs. Il est également possible d'associer plusieurs modificateurs pour améliorer des différences de volatilité entre le composé de l'analyte, et la matrice.

#### 5.3.1. Modificateur de matrice

Dans ce cas, le **modificateur de matrice** ajouté à l'échantillon permet d'éliminer, lors de l'étape de décomposition thermique, la matrice sous une forme plus volatile.

Ainsi, la réaction du nitrate d'ammonium ajouté en tant que modificateur de matrice, avec le chlorure de sodium de l'eau de mer est un exemple typique de ce genre de procédé. La matrice est alors modifiée comme suit :



Le chlorure d'ammonium formé est alors volatilisé à des températures moins élevées ; l'oxyde de sodium, subsistant dans l'atomiseur après la décomposition du nitrate, produit alors un niveau de fond inférieur à celui généré par le chlorure de sodium initial qui présenterait des bandes d'absorption moléculaire (cf. partie 3). Ce traitement *in situ* permet donc de volatiliser une partie plus importante de la matrice préalablement à



l'atomisation de l'analyte (15,16).

Ce genre de modification ne donne cependant pas entière satisfaction dans la majorité des cas, car l'élimination des composés majeurs est souvent insuffisante pour assurer un déroulement de l'analyse dans des conditions optimales.

**Tableau 5.I - Principe d'intervention des modificateurs.**

Type d'analyse ou de détermination	Modificateurs, action
	<b>Formation de composés plus volatils</b>
Matrice riche en sels d'éléments alcalins	sels d' $\text{NH}_4$ (nitrate), phosphates acides ascorbique, oxalique ...
	<b>Formation de composés plus volatils</b>
Ba, Mo, Ti, V, U, Zr	HF
	<b>Formation de composés moins volatils</b>
Ag, Cd, Pb	phosphates d' $\text{NH}_4$ , nitrate Pd
As, Au, Bi, Sb, Se, Te	nitrate Ni, Cu, Pd, Ag, Mo, Fe, chlorure Ir
Tl	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , nitrate Pd
P	nitrate Pd, La
Hg	nitrate Pd
Mn	Pt (acide hexachloroplatinique), nitrate Pd
	<b>Fixation dans un sel ou oxyde</b>
Al, Be, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn	nitrate alcalins ou alcalino-terreux, généralement $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

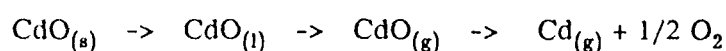
### 5.3.2. Modificateur d'analyte

Au sens propre du terme, le **modificateur d'analyte** a généralement pour but de modifier le composé de l'élément à doser en vue d'obtenir une combinaison thermiquement plus stable. Ceci autorise alors des températures de décomposition plus élevées, une meilleure volatilisation des concomitants durant cette étape, et une atomisation plus spécifique de l'analyte.

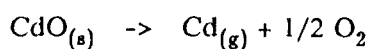
Revenons aux cas de niveaux de fond initialement très élevés générés par les matrices de l'eau de mer et de l'urine. Avec des modificateurs d'analyte adéquats, les températures optimales de pyrolyse peuvent être souvent relevées de quelques centaines de degrés ; ceci a une répercussion directe sur l'abaissement des niveaux des signaux non spécifiques (14). On peut observer qu'en présence de modificateurs appropriés (notamment de palladium), la détermination de la plupart des éléments n'est pas gênée par le fond continu de façon radicale. A l'exception du cadmium, où la température optimale de pyrolyse ne peut en aucun cas dépasser les 800°C, l'étape de décomposition thermique peut être menée à des températures égales ou supérieures à 1 100°C, assurant ainsi une évacuation plus efficace de la matrice.

Le cas du cadmium reste dès lors le plus défavorable et non résolu concernant le fond continu : il faut cependant rappeler que les concentrations qu'il représente dans les océans restent de toute façon souvent inaccessibles avec les sensibilités que l'on peut atteindre actuellement en absorption atomique électrothermique.

Pour le cadmium précisément, un autre type de modification peut aussi être envisagé, mettant à profit la volatilité élevée de cet élément. Le cadmium est généralement atomisé vers 1 600°C par un mécanisme de vaporisation de l'oxyde suivi de sa dissociation en phase gazeuse :



Dans certaines conditions, son atomisation résulte de la dissociation de l'oxyde, située aux environs de 900°C :



L'addition, aux échantillons d'eau de mer, d'acide ascorbique en tant que réducteur et modificateur, favorise ce dernier mécanisme : le cadmium est dans ce cas atomisé vers 900°C, juste avant l'apparition massive des signaux non spécifiques générés par les sels de la matrice (17). Il est d'ailleurs possible d'atteindre le même but en séparant le signal atomique du cadmium par la seule application d'une vitesse très élevée de chauffage à l'étape d'atomisation, menée à 900°C (18).

### 5.3.3. Modificateur de matrice et d'analyte

Comme nous l'avons montré dans les parties 3 et 4, la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique conventionnelle avec arc deutérium souffre, en plus de sa moindre capacité de correction de signaux non spécifiques importants, d'un inconvénient lié à son principe de fonctionnement : l'impossibilité de compenser des fonds structurés dans la largeur de bande considérée.

Les cas cités le plus souvent se rapportent à la détermination de l'arsenic et du sélénium dans des matrices contenant des phosphates. Les travaux de Saaed et Thomassen (19,20) montrent que des phosphates produisent un fond structuré dans les régions spectrales situées en dessous de 220 nm. Les auteurs attribuent ce phénomène à des bandes moléculaires finement structurées, dues à des composés du phosphore (PO et P<sub>2</sub>), formés lors de la décomposition thermique des phosphates de calcium ou de magnésium. Il en résulte une surestimation de la correction par le dispositif à arc deutérium, qui se traduit en pratique par des signaux négatifs qui réduisent le signal réel d'absorption de l'analyte (cf. partie 3).

Cet exemple est observé lors de la détermination de l'arsenic et du sélénium dans la plupart des matrices biologiques. Un vaste domaine d'applications risque d'être perturbé par ce phénomène : l'analyse des tissus animaux et végétaux en agro-alimentaire et en contrôle de pollution, du sang et de l'urine en biologie clinique, pour ne citer que quelques exemples. Toutes ces matrices contiennent en effet des teneurs relativement élevées en phosphore, calcium et magnésium.

Il s'agit de savoir dans quelle mesure la situation décrite peut être améliorée; la majeure partie des laboratoires utilisant la correction par arc deutérium, il nous semble utile d'insister sur ce point. Dans leur travail concernant la détermination du sélénium dans des matrices biologiques, Saaed et Thomassen (19) montrent que l'addition de nickel comme modificateur permet de réduire l'interférence observée en présence des phosphates.

Le nickel agit toutefois non seulement comme modificateur de matrice, mais également comme modificateur d'analyte. Il est intéressant de noter concernant ce dernier point, qu'en sa présence, les étapes de décomposition de l'arsenic et du sélénium peuvent être menées jusqu'à des températures de 1 400 et 1 200°C respectivement, sans observer de pertes (21).

Ce même travail décrit les possibilités de détermination de ces deux éléments dans des matrices animales. Ce type de matrice est composé de cinq éléments essentiels : K, Na, Ca, Mg et P. Des essais avec des solutions synthétiques ont montré qu'en présence seule du phosphore, l'analyse ne sera pas perturbée par des phénomènes de fond structuré. L'addition de calcium ou de magnésium au phosphore entraîne en revanche l'apparition d'un fond structuré qui se traduit par des signaux négatifs d'absorption, plus ou moins importants en fonction des quantités d'éléments interférants ajoutés.

Le rôle double du nickel apparaît figure 5.1. En milieu nitrique simple, il supprime uniquement les pertes de sélénium lors de l'étape de pyrolyse (la quantité optimale étant de 2 µg). Dans la matrice animale synthétique, le nickel a un rôle supplémentaire : retarder la formation d'espèces moléculaires du phosphore qui sont la cause du fond

structuré. Avec des ajouts croissants de nickel, les signaux négatifs s'amenuisent en laissant progressivement apparaître le signal atomique du sélénium qui atteint l'optimum avec 20  $\mu\text{g}$  de nickel. Le problème de l'arsenic est similaire à celui du sélénium (21).

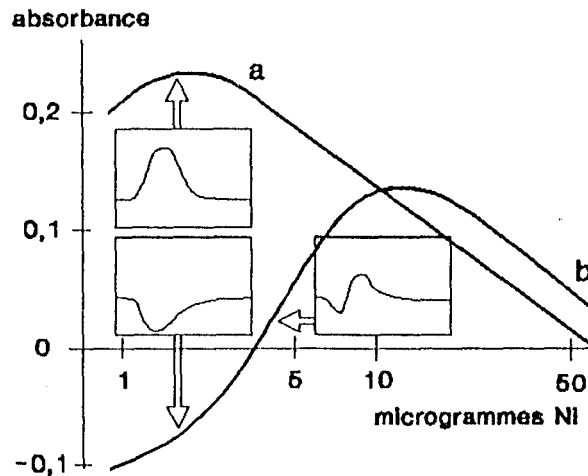


Fig. 5.1. - Effet du nickel sur l'absorbance du sélénium (400 pg) en milieu simple (a) et complexe (b).

Atomisation à partir d'une plate-forme, correction par arc deutérium. Décomposition : 1 200°C, atomisation : 2 600°C. Nickel sous forme nitrate (d'après ref. 21).

Tout comme en milieu simple, des quantités supérieures de nickel entraînent un affaiblissement du signal de l'analyte : dans ce cas, lui seul contrôle l'atomisation du sélénium ou de l'arsenic. Il doit être également noté ici que l'efficacité du nickel en tant que modificateur ne peut être assurée que par sa forme nitrate : le chlorure réduit fortement le signal d'absorbance de l'analyte ; ceci est probablement dû à la volatilité des chlorures.

Plusieurs travaux, notamment ceux du groupe de Slavin, ont montré l'avantage de la mesure intégrée (surface de pic) comparée à celle en hauteur de pic, surtout dans des conditions quasi isothermes assurées par une plate-forme (22). Dans le cas où le mécanisme d'atomisation est influencé par la matrice, la mesure de la hauteur de pic variera nécessairement avec le changement de celle-ci, tandis que la mesure de sa surface devrait demeurer pratiquement inchangée. Dans de pareils cas, la mesure de la surface du pic devrait être employée préférentiellement (cf. partie 2).

En revanche, la détermination de l'arsenic et du sélénium sont des exemples typiques où le choix doit être orienté vers la mesure en hauteur de pic si la correction de fond est assurée par un arc deutérium. Les profils absorbance-temps représentés figure 5.2 montrent clairement la validité de la mesure en hauteur de pic, la surface étant encore partiellement altérée par un signal négatif résiduel. La mesure de la hauteur de pic n'est

pas influencée par l'existence de ce signal qui n'apparaît qu'après la valeur enregistrée de sa hauteur. La mesure de la surface n'est pas valable dans ce cas : la droite d'ajouts, réalisée avec une solution contenant une matrice synthétique animale initialement dépourvue de sélénium, est déplacée vers des valeurs négatives de l'axe des ordonnées.

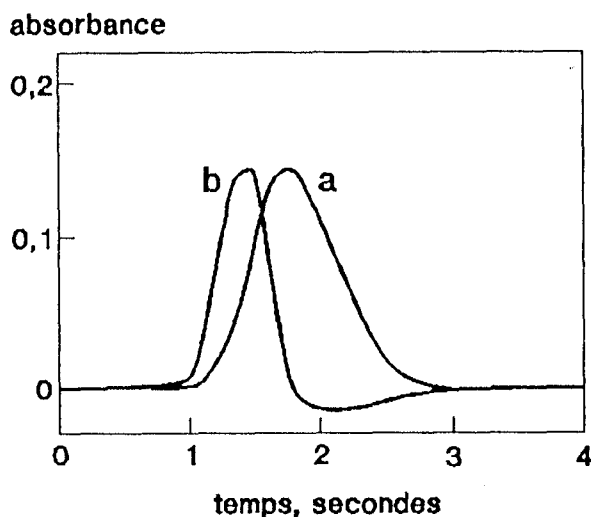


Fig. 5.2. - Traitement du signal pour la détermination du sélénium dans une matrice animale synthétique en présence de nickel comme modificateur.

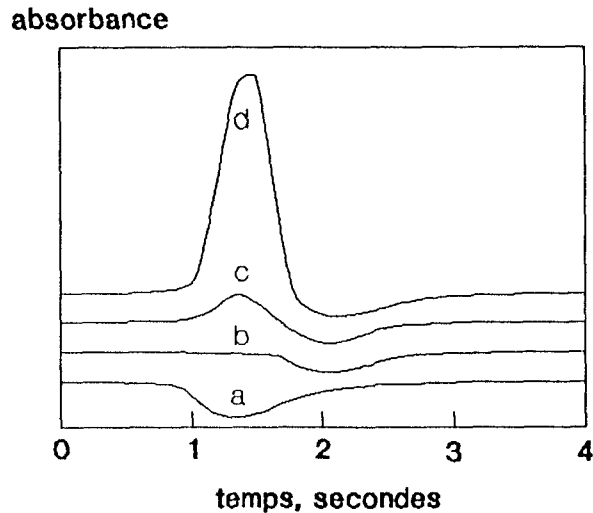
500 pg Se, atomisation à partir d'une plate-forme, correction par arc deutérium. La valeur de la surface de pic (a : 0,23 A.s, b : 0,16 A.s) est réduite par le signal négatif résiduel généré par les phosphates, tandis que la hauteur de pic n'est pas affectée, car elle le précède (réf. 21).

Si le nickel n'annule pas entièrement l'influence des phosphates, il empêche par contre l'apparition simultanée du signal atomique et du signal négatif dû aux espèces moléculaires du phosphore, surestimées par le dispositif de correction de fond. La figure 5.3 illustre ce fait : dans les conditions décrites, la détermination du sélénium et de l'arsenic est aisément réalisable dans les tissus animaux (21) tout aussi bien que le dosage du sélénium dans le sang et l'urine (23).

Il faut cependant remarquer que ces conditions ne concernent que des matrices contenant des phosphates à des concentrations moyennes. Malgré l'efficacité indiscutable du nickel en tant que modificateur, il est peu probable d'obtenir une bonne détermination de l'arsenic ou du sélénium dans des roches phosphatées par exemple, sans être obligé de faire appel à la spectrométrie Zeeman ou à une séparation préalable de l'analyte considéré.

Récemment, le palladium s'est révélé être un modificateur d'une efficacité parfois supérieure à celle du nickel pour la détermination des deux éléments cités. De plus, la contamination de certaines parties de l'échantillonneur et de l'atomiseur, par les quantités élevées de nickel ajoutées, empêche pratiquement toute détermination ultérieure du nickel à l'état de traces, sans devoir procéder préalablement à un nettoyage particulièrement

soigné du système. Il semble toutefois utile de préciser que l'addition de nitrate de palladium au sang provoque sa coagulation immédiate, même en présence d'agents anticoagulants tels que le Triton X-100. Pour cette application donc, l'utilisation du nickel comme modificateur reste préférable.



**Fig. 5.3. - Exemple d'application : dosage du sélénium dans le sang.**

Atomisation à partir d'une plate-forme, correction par arc deutérium. Des profils similaires sont observés lors de l'analyse de tissus animaux ou de l'urine.

a : matrice synthétique ; le signal négatif apparaît au même moment qu'apparaîtrait le signal atomique de l'analyte. Toute détermination est impossible.

b : matrice synthétique + nickel ; le signal négatif est réduit et déplacé vers des temps supérieurs.

c : échantillon de sang + nickel ; le signal de l'analyte est en dehors de l'influence du signal négatif, en mesure de la hauteur de pic.

d : échantillon de sang + nickel + ajout de sélénium.

#### 5.3.4. Modificateurs mixtes

Si les propriétés bénéfiques du palladium en tant que modificateur ont été largement démontrées, il apparaît déjà que son utilisation seule ne peut faire face à tous les problèmes d'interférences apportées par certains milieux analysés. Son efficacité et son emploi peuvent être en effet encore renforcés en le combinant à un ou plusieurs autres modificateurs. Ainsi, l'équipe de Welz propose des mélanges de palladium avec du nitrate d'ammonium pour la détermination du cadmium dans les milieux biologiques (24), ou avec du nitrate de magnésium pour le dosage d'une dizaine d'éléments traces dans les milieux de l'environnement (25,26).

D'autre part, une réduction préalable du palladium lors de l'étape de décomposition, par l'hydroxylamine, l'acide ascorbique, tampon d'oxydo-réduction, ou même par l'hydrogène ajouté au gaz inerte balayant l'atomiseur, apporte des améliorations, observées dans plusieurs cas par Voth-Beach et Shrader (27).

La voie est donc ouverte à l'élaboration de modificateurs complexes, dont l'efficacité peut s'avérer nettement supérieure à celle apportée par le palladium seul. La recherche décrite ci-dessous a pour but d'aboutir à un tel modificateur, utilisable pour la détermination du plomb dans la plupart des matrices rencontrées dans l'environnement: tissus végétaux, animaux, sols et sédiments, eaux douces et marines (28).

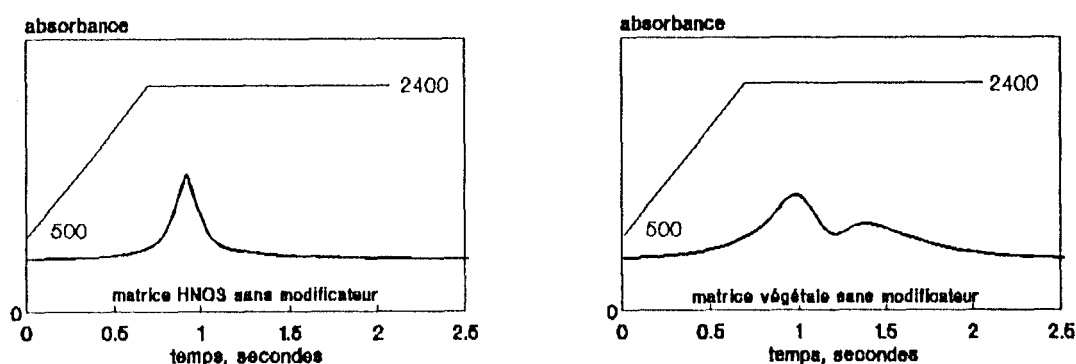


Fig. 5.4. - Profils absorbance-temps du plomb en milieu simple (5% HNO<sub>3</sub>) et dans une matrice végétale. Atomisation à partir d'une plate-forme, pas de modificateur.

Température de décomposition : 500°C, d'atomisation : 2 400°C.

Pour le dosage du plomb en milieu simple, l'étape de décomposition thermique ne peut en aucun cas excéder les 400°C ; au delà de cette température des pertes peuvent déjà se manifester. L'addition d'acide nitrique à l'échantillon permet d'élever la température optimale de pyrolyse vers les 800°C, température satisfaisante pour l'analyse de milieux relativement simples. On observe toutefois une différence significative entre les profils absorbance-temps générés en milieu simple et en présence de matrice végétale (Fig. 5.4).

Comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents, pour les cas précis où la simplification de la matrice est nécessaire en raison d'absorptions non spécifiques élevées à l'atomisation ou d'autres effets de matrice, une étape de décomposition menée à 800°C reste insuffisante.

Pour ces cas bien particuliers, la présence de palladium autorise l'application d'une température de décomposition voisine de 1 200°C, suffisante pour l'élimination d'une matrice saline. En milieu simple on observe toutefois une réduction sensible de l'absorbance, en raison d'un ralentissement de l'atomisation (Fig. 5.5, cadre de gauche). En présence de la matrice végétale en revanche, l'exaltation du signal d'absorption du plomb est manifeste. On peut alors supposer que l'un ou plusieurs constituants des matrices végétale et animale agissent eux-mêmes comme modificateurs complémentaires (Fig. 5.5, cadre de droite).

Afin de profiter de l'exaltation menant à une augmentation de sensibilité en

hauteur de pic, il était utile de rechercher les éléments responsables de ce phénomène parmi les constituants majeurs de matrices animales et végétales, c'est à dire Ca, K, Mg, P et Na. En présence de palladium, les ajouts de Ca, K et Na n'exercent aucun effet significatif sur le profil d'absorption du plomb. Le magnésium, et particulièrement le phosphore, apportent par contre l'exaltation et l'uniformisation souhaitée de ses signaux. Ces observations sont illustrées à la figure 5.6.

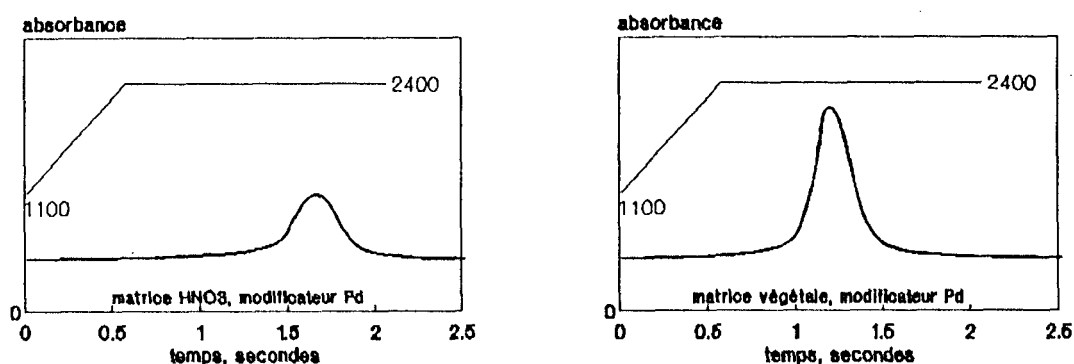


Fig. 5.5. - Profils absorbance-temps du plomb en milieu simple et dans une matrice végétale (modificateur nitrate de palladium).

Température de décomposition : 1 100°C, d'atomisation : 2 400°C.

On peut remarquer qu'en présence simultanée de palladium et de magnésium, les signaux ont tendance à se rapprocher, tandis que l'addition supplémentaire de phosphore permet de les superposer entièrement, ce qui montre l'uniformisation des processus d'atomisation pour tous les milieux étudiés. Il s'avère nécessaire de vérifier ensuite si les conditions retenues peuvent être ou non appliquées à des matrices de nature très différentes : eau de mer, tissu animal et échantillon végétal.

Les profils absorbance-temps générés par l'analyte (ajout de plomb) en présence de palladium sont illustrés à la figure 5.6 ; ils montrent que les processus d'atomisation du plomb dans les matrices animale et végétale présentent une nette ressemblance et qu'ils apparaissent plus rapidement que ceux observés en milieu simplement acide ou en milieu eau de mer, riche en NaCl.

A nouveau, dans les deux premières matrices on observe une exaltation du signal de l'analyte, considérée en hauteur de pic, tandis que mesurés par leur surface, les quatre signaux restent très comparables.

Des essais complémentaires ont permis de définir les quantités optimales des trois modificateurs en tenant compte des concentrations maximum de phosphore et de magnésium pouvant être initialement présentes dans les matrices étudiées (mise en solution : 1 g/50 ml). Un nouveau modificateur a alors été préparé : pour un échantillon de 5  $\mu$ l, un volume de 2  $\mu$ l de ce modificateur mixte s'est avéré être le meilleur compromis



(Pd 0,2% + Mg 0,1% + P 0,1%, Pd et Mg : nitrates, P :  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ).

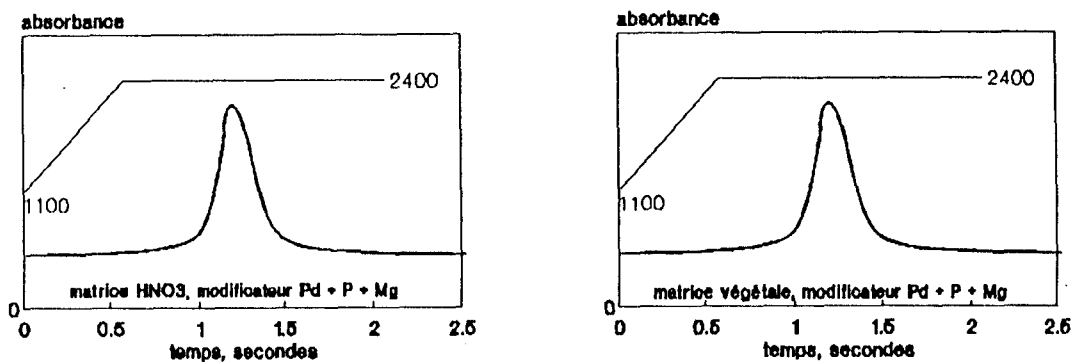


Fig. 5.6.- Profils absorbance-temps du plomb en milieu simple et dans une matrice végétale. Modificateur mixte : nitrates de palladium et de magnésium + phosphate d'ammonium.

Température de décomposition : 1 100°C, d'atomisation : 2 400°C.

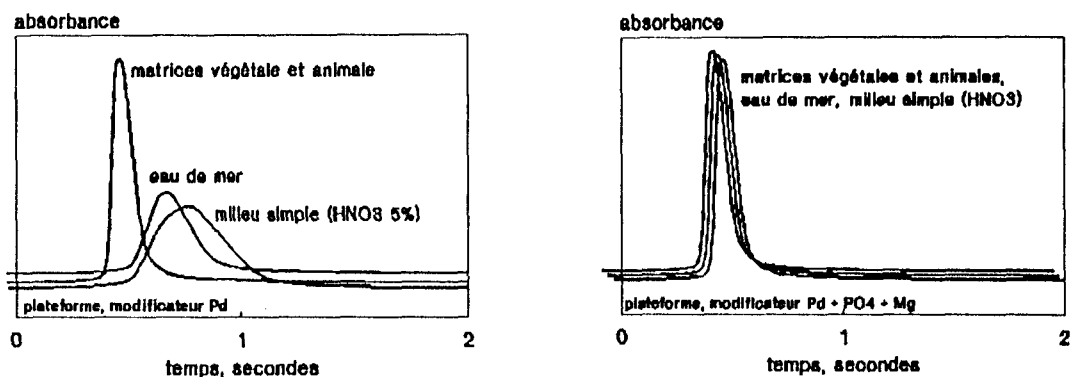


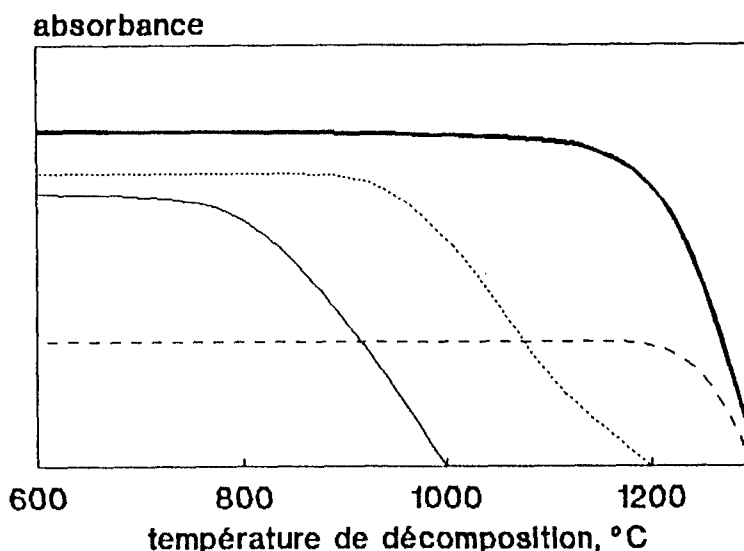
Fig. 5.7 - Profils absorbance-temps du plomb dans différentes matrices en présence de palladium et d'un modificateur mixte

Température de décomposition : 1 100°C, d'atomisation : 2 400°C.

La figure 5.8 permet d'observer les changements apportés par le modificateur mixte: par rapport au palladium seul, la température de pyrolyse sera abaissée à 1000°C (tout en restant suffisamment élevée pour assurer l'élimination de la matrice saline préalablement à l'étape d'atomisation), tandis que la sensibilité en hauteur de pic est améliorée comparée aux possibilités offertes par les modificateurs considérés séparément.

L'exemple que nous venons de montrer et dans lequel les processus d'atomisation de l'analyte sont similaires pour toutes les matrices étudiées garantit, en principe, l'absence d'interférences chimiques. Afin de confirmer cette supposition, des ajouts de plomb ont été réalisés dans chacun de milieux étudiés. La comparaison des pentes des droites obtenues n'a montré aucune différence significative avec la droite obtenue en milieu simple. Ceci autorise un étalonnage direct à partir de solutions ne contenant que l'analyte et le modificateur, valable pour tous les milieux étudiés. En pratique, les mêmes

quantités de modificateur mixte seront additionnées aux solutions d'étalons et aux inconnues.



**Fig. 5.8 - Etude de l'étape de décomposition du plomb en présence de différents modificateurs.**

Trait fin : acide nitrique ; pointillé : phosphate d'ammonium ; interrompu : nitrate de palladium ; gras : nitrates de palladium et de magnésium + phosphate d'ammonium.

L'utilisation rationnelle de modificateurs peut donc dans de nombreux cas permettre d'uniformiser les processus d'atomisation dans des matrices supposées complexes. Les connaissances actuelles concernant les modificateurs simples et les effets bénéfiques observés en présence de certains constituants des matrices ont ainsi permis d'élaborer un modificateur mixte qui autorise une détermination du plomb, exempte d'interférences, dans des milieux aussi différents que les tissus végétaux, animaux ou l'eau de mer.

La situation décrite ci-dessus permet également de se rendre compte de l'importance du potentiel analytique que les modificateurs peuvent représenter face à l'analyse de milieux complexes en routine. Il peut être dès lors supposé que les améliorations analytiques futures seront influencées principalement par le développement de nouveaux modificateurs.

Un autre exemple qui permet d'illustrer cette tendance est celui lié à la détermination directe de plusieurs éléments traces dans des échantillons solides de sédiments et matières en suspension recueillies dans des eaux naturelles (cf. partie 7).

En profitant des observations décrites au cas précédent, un modificateur mixte contenant également du palladium comme agent de base a été élaboré dans le but de faire

apparaître l'effet de matrice maximum que ces milieux peuvent présenter. Dans ce cas, de larges excès de tous les éléments majeurs représentant ce type de matrices sont ajoutés au palladium : Al, Ca, Fe, Na, K, Mg et P. Il peut être alors supposé que les quantités supplémentaires de ces éléments apportées par l'échantillon même n'exerceront qu'une influence négligeable sur la détermination des éléments traces. Cette supposition s'est avérée exacte pour la détermination, par spectrométrie Zeeman, du cadmium, plomb, cuivre, chrome, cobalt, nickel et manganèse. En utilisant la mesure en surface de pic et en présence du modificateur complexe, le mode direct d'étalonnage peut être appliqué en toute sécurité. La validité de l'ensemble du protocole analytique a été confirmée par des résultats très satisfaisants obtenus avec plusieurs étalons internationaux de référence, sols et sédiments du NBS et de l'IAEA (29).

Citons encore l'emploi d'un modificateur mixte pour la détermination du cadmium dans l'eau de mer. Nous avons montré en début de ce chapitre, qu'en présence du palladium, le cadmium peut être conservé jusqu'à 800°C, température insuffisante en vue d'une simplification efficace de la matrice de l'eau de mer.

Dès lors, comparé aux autres éléments habituellement étudiés en présence de palladium comme modificateur, le dosage du cadmium se présente comme étant le plus défavorable, car des niveaux élevés de fond sont générés par les sels subsistant dans l'atomiseur après l'étape de décomposition. Ceci est illustré à la figure 5.9a.

On observe un fond (FC) trop élevé pour être compensé par le dispositif de correction (Zeeman dans ce cas) et le "signal" supposé du cadmium culmine de façon non reproductible 1,6 secondes après le début de l'atomisation. Il s'agit en réalité de la partie non corrigée du fond : des essais préliminaires ont montré que la valeur maximum du pic du cadmium apparaît déjà après 1,3 secondes, donc bien plus tôt.

Au début de ce chapitre nous avons également montré que l'addition à l'eau de mer de nitrate d'ammonium permet de modifier la matrice lors de l'étape de pyrolyse et d'éliminer ainsi l'ion chlorure. D'autre part, nous savons que les phosphates préservent le cadmium jusqu'à des températures voisines de 700°C sans observer de pertes (22).

La combinaison du nitrate et du phosphate d'ammonium et du chlorure d'aluminium donne un modificateur qui autorise l'application d'une température de décomposition de 800°C, avec élimination d'une partie plus importante de la matrice avant l'étape d'atomisation. La situation est illustrée à la figure 5.9 b. Le maximum du signal d'absorption du cadmium apparaît ici à 1,3 secondes après le début de l'atomisation. De ce fait, le signal n'est plus gêné par le fond spectral, dont le maximum n'apparaît que vers les 2 secondes.

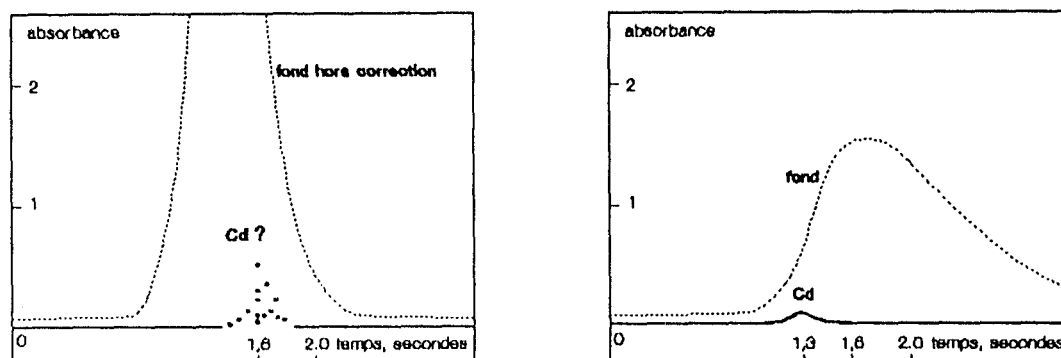


Fig. 5.9. - Signal atomique du cadmium vis-à-vis du fond continu généré par l'eau de mer ( $10 \mu\text{l}$ ).

Atomisation à partir d'une plate-forme, température de décomposition:  $800^\circ\text{C}$ , d'atomisation :  $2\,000^\circ\text{C}$ . Echelle d'absorbances : 2 UA.

a : modificateur nitrate de palladium

b : modificateur nitrate d'ammonium + phosphate d'ammonium + aluminium.

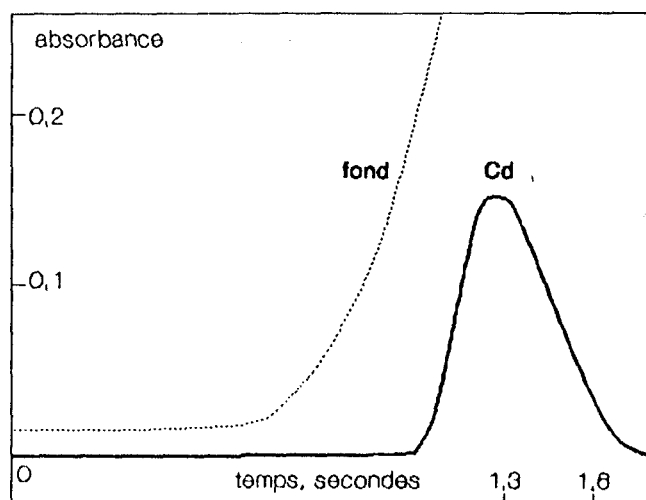


Fig. 5.10 - Détermination du cadmium dans l'eau de mer.

Atomisation à partir d'une plate-forme, décomposition  $800^\circ\text{C}$ , atomisation  $2\,000^\circ\text{C}$ . Conditions semblables à celles de la figure 5.9b, sauf échelle d'absorbances : 0,2 UA. 10 microlitres d'eau de mer, concentration Cd = 1 ppb ; modificateur (en microgrammes) : nitrate d'ammonium (100) + phosphate d'ammonium (40) + chlorure d'aluminium (1).

En observant les phénomènes de façon plus détaillée à la figure 5.10, le cadmium peut donc être déterminé dans l'eau de mer à des concentrations de quelques dixièmes de  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Dans ce cas, les valeurs plus élevées du fond continu qui pourraient apparaître après 1,6 secondes, n'influencent plus le signal du cadmium. Dans le cas exposé, l'utilisation d'un modificateur mixte a permis de mettre à profit trois phénomènes bien distincts : stabilisation de l'analyte à une température la plus élevée possible (phosphates), élimination d'une partie supplémentaire des ions chlorures de l'eau de mer lors de l'étape de décomposition (ions ammonium) et ralentissement de l'apparition du signal non

spécifique (aluminium).

**Tableau 5.II : Utilisation des modificateurs**

Elément déterminé	Principaux modificateurs (concentrations habituellement utilisées comprises entre 0,05 et 1 % selon l'analyte et la matrice)
Ag	nitrate de palladium, phosphates d'ammonium
Al	nitrate de magnésium
As	nitrate Ni, Pd
Au	nitrate Ni, Pd
Be	nitrate de magnésium, ammoniac
Bi	nitrate Ni, Pd
Cd	nitrate de magnésium, phosphates d'ammonium, nitrate de palladium, combinaisons
Co	nitrate Mg, Pd
Cr	nitrate Mg, Pd
Cu	nitrate de palladium
Fe	nitrate Mg, Pd
Hg	nitrate de palladium
Mn	nitrate de magnésium, acide chloroplatinique
Ni	nitrate Mg, Pd
P	nitrate La, Pd
Pb	nitrate de magnésium, phosphates d'ammonium, nitrate de palladium, combinaisons
Se	nitrate Ni, Pd, Ag, Cu, Ir
Sb	nitrate Ni, Pd
Sn	nitrate Pd, acide ascorbique
Te	nitrate Ni, Pd
Tl	acide sulfurique, acide ascorbique, nitrate de palladium
Zn	nitrate Mg, Pd

Les modificateurs les plus couramment utilisés sont indiqués tableau 5.II. Comme nous avons pu le voir tout au long de ce paragraphe, la combinaison de divers modificateurs permettra sans doute à l'avenir d'aboutir à des solutions insoupçonnées aujourd'hui, surtout pour des cas d'analyses particulièrement difficiles.

Revenons également ici aux problèmes liés à la détermination du sélénium dans le sang, partiellement abordés dans la partie 5.3.3. Dans une nouvelle étude d'évaluation de l'efficacité de plusieurs modificateurs à base de nickel, palladium et d'iridium nous avons

montré que c'est précisément l'iridium qui apporte le plus de satisfaction : combiné au nitrate de magnésium, il autorise la température la plus élevée de décomposition (environ 1 400°C) tout en menant à la meilleure sensibilité. Une fois de plus, les rôles des deux composants du modificateur sont bien distincts : l'iridium agit en tant que modificateur d'analyte en le stabilisant thermiquement, tandis que le nitrate de magnésium, bien connu comme agent aidant la calcination ("ashing aid"), permet de simplifier la matrice dans une large mesure. Ce dernier fait est d'ailleurs remarquablement illustré par une réduction spectaculaire des signaux non spécifiques. Si ceux-ci sont faibles, il peut être supposé que les interférences chimiques en phase vapeur le seront également. C'est précisément pour cette raison que le signal d'absorption du sélénium est nettement plus important en présence du nitrate de magnésium dans le modificateur (30).

### 5.3.5. Cas particulier : analyte à concentration très élevée

Dans certains cas bien précis, l'analyste peut être amené à devoir effectuer la détermination d'un élément majeur par SAAE. Bien qu'il s'agisse alors d'une situation paradoxale au vu de la grande sensibilité de la technique, ce type d'analyse peut s'avérer très précieux dans des programmes de recherche particuliers. Le cas de l'aluminium en tant qu'élément de référence dans les études en sédimentologie ou en océanographie est un exemple typique de ce genre d'approche. En effet, la connaissance du comportement de cet élément est désirable en vue de l'interprétation de la répartition des éléments traces dans des profils de matières en suspension prélevées dans des eaux marines ou estuariennes (micro-échantillons). Dans ce but, un protocole analytique original a été développé, conjointement à ceux concernant la détermination des éléments traces (cf. partie 8.3).

Au départ, deux faits essentiels rendent difficile, sinon impossible, la détermination, par SAAE, de l'aluminium dans des sédiments et des matières en suspension : d'une part la "trop bonne" sensibilité initiale de la technique, soit environ 5 pg/0,0044 UA, et d'autre part les teneurs très élevées de cet élément dans les milieux cités, pouvant atteindre jusqu'à 10 %. Pour doser de pareilles concentrations avec la SAAE, il est donc impératif de réduire volontairement la sensibilité initiale, et cela dans une large mesure.

Dans les cas où l'analyte présente des raies alternatives suffisamment énergétiques permettant une réduction satisfaisante de sensibilité, ce problème est facilement surmontable (Mn 403 nm, Cr 429 nm ...). Selon la littérature, l'aluminium exhibe plusieurs raies susceptibles de satisfaire à cette exigence. Malheureusement, en pratique la plupart des raies renseignées ne convient pas à cet effet, car celles-ci sont soit insuffisamment énergétiques pour assurer une précision suffisante des mesures (237,3 et 236,7 nm), soit incompatibles avec l'effet Zeeman, utilisé lors de cette étude (257,4 et 256,8 nm). Restent alors disponibles quatre raies (396,2 - 309,3 - 394,4 - 308,2 nm). Les sensibilités obtenues sur ces raies sont très voisines ; seule la raie située à 394,4 nm permet une réduction de

l'absorbance d'un facteur 2, réduction toutefois insignifiante en vue des hautes concentrations en jeu.

Une diminution supplémentaire de la sensibilité peut alors être obtenue en conservant le **flux de gaz inerte** lors de l'étape d'atomisation (ce flux est habituellement interrompu justement dans le but d'améliorer la sensibilité par l'augmentation du temps de résidence des atomes libres dans l'atomiseur).

Enfin, il s'avère que certains autres éléments de la matrice réduisent le signal d'absorbance de l'aluminium ; ce seront alors ces **intéférences** qui pourront être utilement exploitées dans ce cas : un modificateur complexe à base de palladium et d'excès importants d'éléments majeurs (Si, Ca, Fe, Na, K, Mg, P) sera systématiquement ajouté aux échantillons et étalons.

L'application de l'ensemble de ces trois facteurs lors de la détermination de l'aluminium : raie alternative et flux d'argon (modifications instrumentales), modificateur chimique, permet de réduire la sensibilité initiale d'environ 150 fois. La masse caractéristique résultante est dans ce cas de 750 pg Al/0,0044 UA.s ; la droite de calibration est construite à l'aide d'un étalon aqueux de 10  $\mu\text{g.ml}^{-1}$ . La gamme linéaire exploitable s'étend jusqu'à environ 100 ng Al, autorisant ainsi la détermination directe de cet élément dans les sédiments et matières solides prélevées par filtration dans les eaux naturelles (pour détails concernant ce type d'échantillonnage voir partie 8.3).

La méthodologie développée a été testée avec succès sur plusieurs étalons de référence (sédiments NBS, IAEA et National Research Council of Canada) et est actuellement appliquée en routine sur les matières en suspensions prélevées dans l'Escaut, le Rhône, la mer du Nord et la Méditerranée. Les approches exposées peuvent être bien sûr exploitées pour des cas similaires, où l'analyte sera représenté par des concentrations très élevées et où l'utilisation d'une technique analytique au départ plus adéquate, sera exclue.

#### 5.4. LE MODIFICATEUR : PARTIE INDISSOCIABLE D'UN SYSTEME

Dans son tout premier travail concernant l'absorption atomique, Sir Alan Walsh aborde déjà en 1955 le terme "*analyse absolue*" (31). Dans la même philosophie, la première publication de L'vov qui présentait la plate-forme était intitulée "*Electrothermal Atomization - the Way Toward Absolute Method of Atomic Absorption Analysis*" (32).

Comme nous les avons décrit dans les parties précédentes, plusieurs systèmes ont été proposés pour garantir dans l'atomiseur des conditions les plus proches de celles

exigées par la théorie. Ces dispositifs sont appelés, depuis leur introduction par Woodriff en 1974 (33) "fours à température constante".

Les résultats obtenus par ce dernier restent d'une importance indéniable ; ils ont permis la compréhension de certains phénomènes qui se déroulent dans l'atomiseur, ce qui n'était pas toujours possible avec des dispositifs non isothermes distribués commercialement. Grâce à ces travaux, on peut affirmer aujourd'hui qu'un système isotherme d'atomisation, en raison des principes discutés dans les parties 2 et 3, sera nettement plus favorable à l'analyse exempte d'interférences, notamment de celles qui se manifestent en phase vapeur.

Dans la partie 2 nous avons énuméré les tendances suivies actuellement dans le but d'atteindre des conditions isothermes d'atomisation. Les seules alternatives retenues à ce jour restent représentées par la plate-forme et les systèmes qui s'en rapprochent, vraisemblablement en raison de leur simplicité technique ; ces dispositifs ne nécessitaient au départ aucune modification de l'appareillage existant, tout en contribuant malgré tout au développement de la méthode.

Actuellement, il ne s'agit plus seulement d'ajouter simplement une plate-forme à n'importe quel appareillage ; c'est le système tout entier qui doit répondre à certains critères nécessaires à son efficacité réelle: cet ensemble de conditions a été décrit par Slavin (22). Si le système peut y satisfaire, il est alors appelé "système avec plate-forme à température stabilisée", car cette notion concerne non seulement le dispositif d'atomisation, mais également la partie spectrométrique. Les conditions exigées d'un tel système sont :

- **Le mode de chauffage de la plate-forme** : celle-ci est réchauffée principalement par le rayonnement provenant de la paroi du tube, ce qui assure un retard de la vaporisation de l'analyte, atomisé alors dans un environnement à température stable et plus élevée que le support d'atomisation lui-même. L'importance de la vitesse de montée en température visant l'obtention de conditions plus isothermes lors de l'atomisation a été discutée précédemment. Dans les atomiseurs plus anciens, la vitesse de chauffage était relativement faible, et déterminée par la température finale sélectionnée. Les systèmes récents basés sur les travaux de Lundgren et al. (33) ont des contrôles séparés pour ces deux paramètres qui devraient être indépendants : la vitesse d'élévation de température et la température sélectionnée.
- **Les qualités du tube de graphite et de la plate-forme** : de leur surface, texture, dimensions, géométrie, masse, points de contact tube/plate-forme ...
- **L'utilisation des modificateurs** : ils sont indissociables du système avec plate-forme à température stabilisée : la plupart des applications analytiques requièrent



en effet la présence d'un ou plusieurs modificateurs qui devraient permettre de stabiliser l'analyte et ainsi d'assurer des conditions optimales de l'atomisation après élimination d'une partie importante de la matrice lors de l'étape de décomposition thermique.

- **Un traitement aussi efficace que possible des signaux rapides, transitoires, issus de l'atomiseur** : une réponse électronique rapide est également exigée du système de détection ; elle dépend entre autres de la fréquence de modulation des sources primaires. A ce propos, nous avons précédemment montré sur l'exemple de la détermination du cadmium les conséquences d'un système spectrométrique lent (35). A ce point s'ajoute le problème, souvent discuté, du mode approprié de mesure des signaux d'absorbance (hauteur ou surface de pic). En principe, l'utilisation de la surface de pic fait partie inhérente de l'ensemble des conditions imposées par un système avec plate-forme à température stabilisée. Comme nous l'avons déjà préconisé dans la partie I, la mesure de la surface de pic devrait être employée aussi souvent que possible, pour autant que l'amplitude du signal soit suffisante et que celui-ci puisse être délimité dans un temps d'intégration raisonnable.

Enfin, Slavin et Carnrick (36) ajoutent la correction par effet Zeeman dans l'ensemble des conditions. Celle-ci ne devrait pas, à notre sens, figurer dans ce contexte. Si les conditions de la programmation sont susceptibles d'isoler l'analyte spécifiquement et de façon efficace, l'effet Zeeman ne constitue plus une nécessité : il reste néanmoins évident que ce type de correction de fond représente une sécurité supplémentaire lors de l'analyse de matrices complexes. Avec les systèmes actuels et tenant compte des progrès récents, il est cependant toujours possible de s'assurer de l'efficacité ou de l'insuffisance de la correction de fond, quel qu'en soit le principe.

## 5.5. REFERENCES

1. EDIGER R.D., PETERSON G.E., KERBER J.D. - *Atom. Absorpt. Newsl.* 1974,**13**,61.
2. SCHLEMMER G., WELZ B. - *Spectrochim. Acta* 1986,**41B**,1157.
3. SHAN X.-Q., NI Z.-M. - *Acta Chim. Sin.* 1981,**31**,575.
4. WEIBUST G., LANGMYHR F.J., THOMASSEN Y. - *Anal. Chim. Acta* 1981,**128**,23.
5. JIN L.-Z., NI Z.-M. - *Can. J. Spectrosc.* 1981,**26**,219.
6. SHAN X.-Q., NI Z.-M., ZHANG LI - *Anal. Chim. Acta* 1983,**151**,179.
7. SHAN X.-Q., NI Z.-M., ZHANG LI - *Talanta* 1984,**31**,150.
8. GROBENSKI Z., ERLER W., WÖLLKOPF U. - *At. Spectrosc.* 1985,**6**,91.
9. PING L., FUWA K., MATSUMOTO K. - *Anal. Chim. Acta* 1985,**171**,279.
10. SHAN X.-Q., NI Z.-M., YVAN Z.-N. - *Anal. Chim. Acta* 1985,**171**,269.
11. HOENIG M. - *Varian Instruments at Work* 1987,**AA**-67.
12. SCHLEMMER G., WELZ B. - *Spectrochim. Acta* 1986,**41B**,1157.
13. RUBESKA I., KORECKOVA J. - *Chem. Listy* 1979,**73**,1009.
14. HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P., DE KERSABIEC A.-M. - *Analisis* 1988,**16**,18.

15. BLANC G., DE KERSABIEC A.-M. - Comm. au XXIVe C.S.I., Garmisch-Partenkirchen, 1985.
16. BOULEGUE J., CHARLOU J.L., DE KERSABIEC A.-M. - Communication au Int. Kaiko Conf. on Subduction Zones, Tokyo, 1986.
17. HOENIG M., WOLLAST R. - Spectrochim. Acta 1982,**37B**,399.
18. RIANDEY C., GAVINELLI R., PINTA M. - Spectrochim. Acta 1980,**35B**,765.
19. SAAED K., THOMASSEN Y. - Anal. Chim. Acta 1981,**130**,281.
20. SAAED K., THOMASSEN Y. - Anal. Chim. Acta 1982,**143**,223.
21. HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P. - Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1986,**24**,193.
22. SLAVIN W., CARRICK G.R., MANNING D.C., PRUSZKOWSKA E. - At. Spectrosc. 1983,**4**,69.
23. HOENIG M. - Varian Instruments at Work 1986, AA-61.
24. YIN X.R., SCHLEMMER G., WELZ B. - Anal. Chem. 1987,**59**,1462.
25. WELZ B., SCHLEMMER G., MODAKAVI J.R. - Communication au XXVe C.S.I., Toronto, 1987.
26. SCHLEMMER G., MODAKAVI J.R., YIN X.R., WELZ B. - Communication au VIe Euroanalysis, Paris, 1987.
27. VOTH-BEACH L.M., SHRADER D.E. - J. Anal. Atom. Spectrom. 1987,**2**,45.
28. HOENIG M. - Analisis 1988,**16**,LXXVI.
29. HOENIG M., DE KERSABIEC A.-M. - Comm. au 3ème Int.Coll.on Solid Sampling, Wetzlar, 1988.
30. HOENIG M. - Analisis 1990, sous presse.
31. WALSH A. - Spectrochim. Acta 1955,**7**,108.
32. L'VOV B.V. - Spectrochim. Acta 1978,**33B**,153.
33. WOODRIFF R. - Appl. Spectrosc. 1974,**28**,413.
34. LUNDGREN G., LUNDMARK L., JOHANSSON G. - Anal. Chem. 1974,**46**,1028.
35. HOENIG M. - Spectrochim. Acta 1982,**37B**,929.
36. SLAVIN W., CARRICK G.R. - Spectrochim. Acta 1984,**39B**,271.

## 6. ELEMENTS REFRACTAIRES

Il convient tout d'abord de définir ce que nous entendons par "élément réfractaire"; ce terme, en effet, n'est pas toujours utilisé dans le sens exact. En spectrométrie de flamme, on a coutume de désigner par éléments réfractaires ceux formant des composés thermiquement stables (en particulier des oxydes, parfois des carbures). Nous reprendrons cette définition d'une façon plus générale en l'étendant à tout élément présentant dans l'atomiseur un comportement réfractaire, à savoir, élément à points de fusion et d'ébullition élevés (Ti, Ta, W ...), élément donnant lieu à des carbures réfractaires (Co, Mo, V, W ...) ou à des oxydes (Ba, Ti ...).

L'utilisation de la plate-forme ne se limite qu'aux éléments de volatilité élevée ou moyenne. La détermination de tous les métaux correspondants peut donc profiter des améliorations que la plate-forme apporte. La limite supérieure de son utilisation est en principe représentée par les éléments possédant une volatilité voisine de celle des composés du cuivre, du manganèse ou de l'aluminium.

Les éléments plus réfractaires, tels le nickel, le chrome ou le cobalt produisent encore un signal d'absorption s'ils sont atomisés à partir d'une plate-forme, mais celui-ci est déjà réduit par la vitesse insuffisante de la dissociation consécutive au ralentissement du chauffage de la plate-forme par rapport au tube. Pour ce type d'éléments, et surtout pour les métaux réellement réfractaires tels le molybdène, le vanadium, le titane ou le baryum, l'utilisation de la plate-forme est exclue et les dosages doivent être basés sur l'atomisation à partir de la paroi du tube.

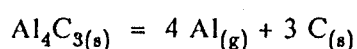
Pour les éléments réfractaires, l'absence de la plate-forme est nettement moins importante que pour ceux qui ont une volatilité plus élevée. En effet, l'étape de décomposition peut être, dans la plupart des cas, menée à des températures qui permettent d'assurer une simplification suffisante de la matrice et de minimiser ainsi les perturbations de l'atomisation.

La qualité du dosage des éléments réfractaires est en revanche fortement liée à l'état de la surface interne du tube, comme nous l'avons déjà montré dans la partie 2.

### 6.1. EFFETS DE LA SURFACE DE CARBONE

Les effets liés aux propriétés variables de cette surface durant la vie de l'atomiseur, exprimée en nombre de cycles de mesure, peuvent souvent avoir des conséquences particulièrement néfastes sur le déroulement des analyses de routine. Les vitesses élevées de chauffage, les hautes températures atteintes et l'agressivité des solutions sont autant de facteurs responsables de la détérioration prématurée de la surface de l'atomiseur : la littérature ne manque d'ailleurs pas d'exemples à ce sujet. C'est donc vers la recherche d'une surface d'atomisation plus durable que se sont principalement orientés les travaux concernant les propriétés des tubes de graphite.

Le recouvrement de la surface du tube par une fine couche de carbone pyrolytique a été suggérée par L'vov en 1967 (1) pour minimiser entre autres la formation de carbures réfractaires et les effets de mémoire indésirables apportés par la structure poreuse du graphite ordinaire. De nombreux éléments réagissent en effet à haute température avec le graphite en formant des carbures. Ces composés sont souvent thermiquement très stables, et mêmes aux températures élevées régnant lors de l'étape d'atomisation, ils ne sont pas entièrement volatilisés. D'autre part les carbures, excepté ceux du tantale et du tungstène, sont volatilisés de façon incomplète, par exemple :



et le carbone ainsi formé recouvre la surface du tube en entraînant un ralentissement des volatilisations suivantes. Dans ces conditions, on observe l'élargissement des profils absorbance-temps ainsi que des effets de mémoire se traduisant par une mauvaise reproductibilité des mesures (2).

Certains travaux décrivent les améliorations notables de l'atomisation menée à partir de surfaces en carbures métalliques (3-7), notamment en ce qui concerne la suppression de certaines interférences.

C'est toutefois le carbone pyrolytique qui est actuellement proposé universellement comme couche de recouvrement de la surface de l'atomiseur : les tubes couverts de pyrocarbone sont couramment distribués par toutes les firmes commerciales. Les propriétés de la couche pyrolytique sont cependant loin d'être satisfaisantes dans tous les cas. L'évolution de cette surface au cours de la durée de vie du tube est typique ainsi que ses conséquences directes sur la mesure d'un élément réfractaire, tel le vanadium (8).

D'autre part, les procédés assez complexes de dépôt du carbone pyrolytique sur la surface du tube n'aboutissent que rarement à l'obtention de qualités égales entre les produits fournis par les différentes firmes. Des différences assez marquées de comporte-

ment des tubes de provenances diverses peuvent alors être très souvent observées ; ceci est d'ailleurs vrai même pour des tubes de différents lots fournis par le même fabricant (Fig. 6.1).

Tenant compte de ce genre de résultats, couramment rencontrés lors de l'analyse d'éléments réfractaires, il est évident qu'il existe un besoin réel d'un matériau plus approprié, qui assurerait des durées de vie, des reproductibilités, des sensibilités supérieures et un meilleur rendement atomique que les formes courantes de carbone.

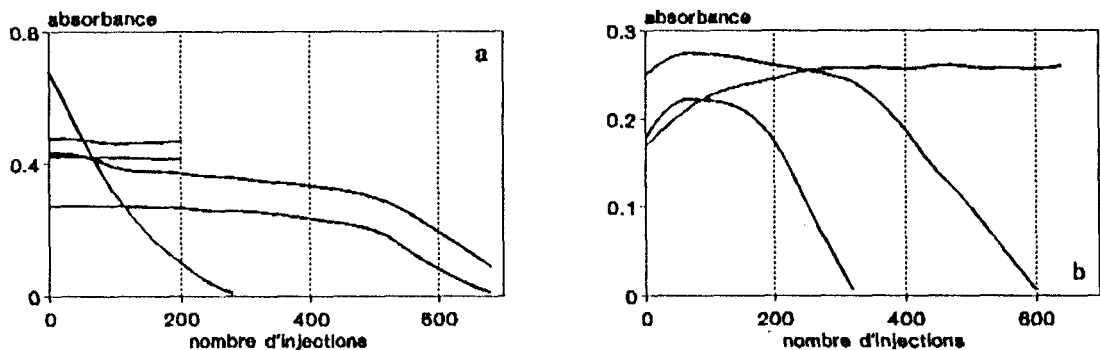


Fig. 6.1. - Durée de vie et comportement variable des tubes de graphite avec recouvrement pyrolytique.

Élément testé : vanadium, 1 ng (injection 10 microlitres). Atomisation à partir du tube, température de pyrolyse : 1 100°C, d'atomisation : 2 500°C, refroidissement intermédiaire : 100°C, vitesse maximum de chauffage à l'atomisation. a : tubes "Le Carbone Lorraine", différents lots ; b : tubes "Ringsdorff", différents lots.

Le carbone vitreux semblait prometteur dans ce sens et les possibilités de son utilisation ont été étudiées (9,10). Ces travaux montrent toutefois qu'il ne permet pas d'assurer des vitesses de chauffage aussi élevées que le graphite ordinaire et que, sans modifications radicales du dispositif d'alimentation électrique de l'atomiseur, ses performances sont insuffisantes.

Récemment, Leersmacher et son équipe (11) ont étudié plusieurs procédés de fabrication de nouveaux tubes. Parmi les matériaux possibles, ils ont testé le carbone vitreux, le carbone vitreux à micro-pores et le carbone pyrolytique massif. L'étude des caractéristiques de chauffage de ces différents tubes a montré que c'est le dernier qui possède les propriétés thermiques convenant le mieux à un atomiseur. C'est en particulier son aptitude à des vitesses élevées de chauffage et la température maximale qu'il supporte qui le distinguent de toutes les autres formes de carbone. Son comportement et ses performances analytiques ont été testés par l'équipe de Littlejohn (12,13). Comparé au graphite ordinaire ou recouvert par une couche pyrolytique, l'utilisation du carbone pyrolytique massif permet d'assurer des durées de vie supérieures et d'améliorer la sensibilité et la précision. De tels tubes ne sont actuellement disponibles commercialement

qu'à la Société Philips. Il est possible que le carbone pyrolytique massif soit adopté par les autres firmes dans un avenir proche, mais il est utile de mentionner ici que son prix est sensiblement plus élevé en raison de la complexité des procédés de fabrication et d'usinage.

Il ne faut pas négliger les problèmes apportés par la dégradation progressive de la surface de l'atomiseur observée lors de la détermination des éléments réfractaires. Nous montrerons quelques exemples typiques où les changements de propriétés de la surface pyrolytique peuvent entraîner des erreurs importantes et souvent incontrôlables en analyse de routine.

## 6.2. EXEMPLES DE PROBLEMES RENCONTRES

### 6.2.1. Molybdène

Le premier exemple concerne la détermination du molybdène dans les milieux végétaux. La figure 6.2 a montre l'influence de l'état de la couche pyrolytique du tube (lié au nombre de cycles de mesure) sur la mesure d'absorbance considérée en hauteur de pic.

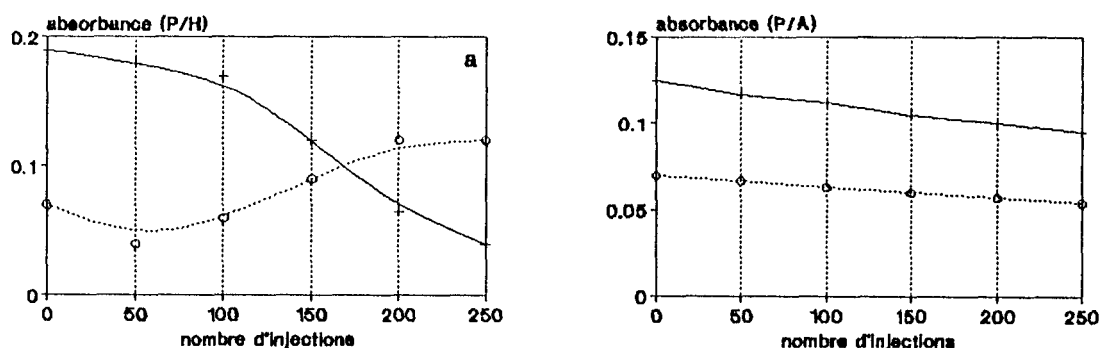


Fig. 6.2. - Hauteur (a) et surface (b) du signal du molybdène lors de la durée de vie du tube de graphite.

La dégradation progressive de la couche pyrolytique entraîne des phénomènes contrôlables uniquement par les mesures de la surface. Trait plein : milieu simple ( $\text{HNO}_3$  5%), pointillé : matrice végétale ( $\text{HNO}_3$  5%). Température de pyrolyse : 1 500°C, d'atomisation : 2 700°C.

En solution simplement acide, les valeurs d'absorbance diminuent après environ 100 cycles de mesure (courbe a). Ce phénomène, lié à la dégradation progressive de la couche de pyrocarbone a déjà été signalée à plusieurs reprises (13,14). La situation devient toutefois très différente en présence d'une matrice végétale (Ca, K, Mg, Na, K, P) : le signal d'absorbance du molybdène augmente progressivement après 100 cycles (courbe b).

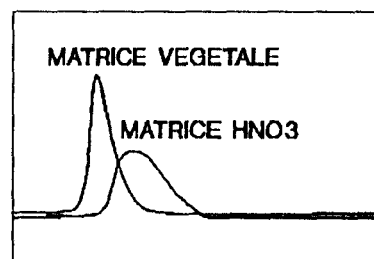
Dans les conditions décrites, il est évident qu'aucune détermination correcte du molybdène n'est possible dans la matrice végétale, ceci aussi bien par étalonnage direct que par la méthode des ajouts dosés.

Si l'on observe les profils absorbance-temps du molybdène en matrice végétale, on se rend compte qu'au fur et à mesure de la dégradation de la couche pyrolytique, les signaux augmentent en hauteur tout en devenant plus étroits, apparemment sans changement significatif de leur surface (Fig. 6.3). Ceci laisse supposer une modification du mécanisme d'atomisation de l'analyte, due vraisemblablement à une action synergique du changement du nombre de sites actifs et de la formation de composés interlamellaires, avec un effet de matrice se traduisant par une interférence chimique ; il en résulte une augmentation de la valeur de la hauteur du pic en présence de la matrice végétale (16).

La mesure en surface de pic permet de redresser la situation car la dégradation de la couche pyrolytique affecte alors de façon similaire les signaux du molybdène en milieu simple et en matrice végétale (Fig. 6.2 b, courbes a et b). Dans ce cas, la détermination du molybdène en milieu complexe est aisément réalisable et la faible dépression progressive des signaux durant la vie du tube peut être contrôlée par simple recalibration périodique (16).

**Fig. 6.3. - Effet de la dégradation progressive de la couche pyrolytique sur les profils absorbance-temps du molybdène (200 pg).**

Pour le tube neuf, les profils étaient similaires en milieu simple et dans la matrice végétale (les deux en 6%  $\text{HNO}_3$ ). Pour un tube usé (environ 150 cycles), la présence de matrice végétale entraîne une exaltation du signal en hauteur de pic, la surface restant inchangée.



### 6.2.2. Baryum

L'étude de la détermination du baryum dans l'eau de mer soulève un problème similaire, mais avec des conséquences très différentes (17). Les absorptions non spécifiques générées par l'eau de mer à la raie analytique du baryum (553,6 nm) lors du cycle d'atomisation ne sont pas excessives en comparaison avec celles observées aux longueurs d'onde plus courtes (18). Etant donné le caractère peu volatil du baryum, il semblait intéressant de définir les niveaux de fond continu qui subsistent après une étape de décomposition menée à température élevée.

La majeure partie des sels ( $\text{NaCl}$ ) est éliminée sous forme de fumées vers 1 000°C, tandis qu'une absorption non spécifique faible mais significative, provenant des autres sels de l'eau de mer, subsiste jusqu'à 1 700°C (Fig. 6.4, courbe FC).

D'autre part, des essais ont montré qu'aucune perte de baryum n'est à craindre au dessous de 1 800°C. Ces faits suggèrent alors que pour une étape de décomposition menée à 1 800°C, la correction de fond devrait être superflue ; ceci représenterait alors un fait très important, car toute correction est exclue à la longueur d'onde du baryum avec un dispositif à arc deutérium. Dans ces conditions, le dosage du baryum dans l'eau de mer ne devrait donc pas être gêné par des phénomènes de fond continu.

La courbe de décomposition du baryum présente cependant un aspect tout à fait particulier (Fig. 6.4, courbe Ba). En effet, dès 1 000°C, et jusqu'à 1 500°C, il semblerait qu'il y ait des pertes de l'analyte, fait incompatible avec les connaissances actuelles concernant les propriétés de cet élément.

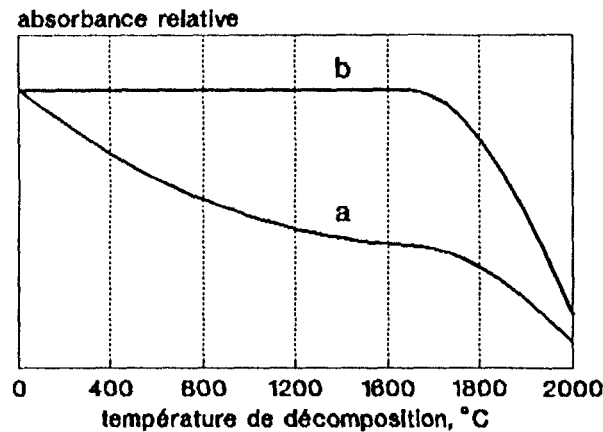


Fig. 6.4. - Etude de la température optimale de décomposition du baryum.

a : sans étape de refroidissement : décroissance précoce et illogique du signal du baryum ; b : avec étape de refroidissement.

En réalité, il ne s'agit pas de pertes mais de changements d'amplitudes des signaux en raison de gradients différents de chauffage suivant la température à laquelle l'atomisation démarre, et cela malgré le fait que la vitesse maximum d'élévation de température à l'atomisation soit appliquée systématiquement. La figure 7.5 permet de comprendre ce fait et d'expliquer les améliorations apportées par le refroidissement intermédiaire appliqué juste avant l'étape d'atomisation ("cool-down procedure", cf. partie 2).

Sans refroidissement intermédiaire, tout se passe comme si la puissance maximale ne pouvait être assurée par le dispositif d'alimentation. La faible différence relative entre les températures de pyrolyse et d'atomisation laisse supposer que si la vitesse maximale de chauffage était réellement appliquée, le dispositif ne serait plus à même de la contrôler efficacement pour atteindre la température sélectionnée du palier d'atomisation. Il pourrait alors en résulter un dépassement de la température du palier d'atomisation avec les conséquences déjà décrites précédemment (partie 2, Fig. 2.7).



Avec un refroidissement intermédiaire, la température de départ de l'étape d'atomisation est suffisamment éloignée de celle du palier sélectionné : dans ce cas le dispositif de contrôle de la température permet d'appliquer réellement la vitesse maximum de chauffage et d'améliorer ainsi l'efficacité de l'atomisation des éléments réfractaires.

La figure 6.6 illustre clairement l'utilité de l'étape de refroidissement lors de la détermination de ce type d'éléments : le gain de sensibilité et de précision est souvent remarquable.

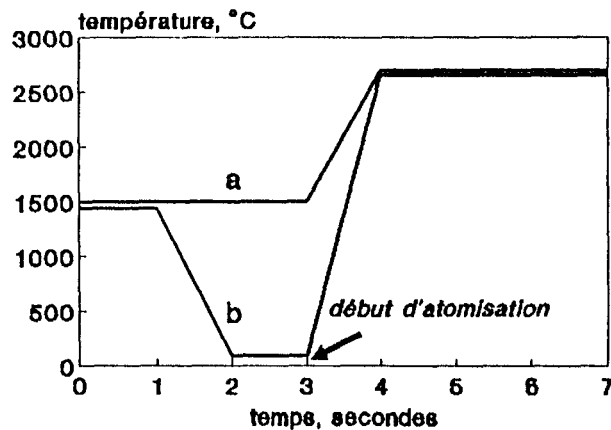


Fig. 6.5. - Changement de la dynamique de chauffage de l'atomiseur. Rampe d'atomisation précédée par une étape de décomposition menée de façon habituelle (a) ou par un refroidissement intermédiaire (b).

Il faut toutefois noter ici que l'importance des phénomènes observés varie suivant le type d'atomiseur et la conception du dispositif de contrôle de température qu'il utilise. Le gain apporté par l'étape intermédiaire de refroidissement est nettement plus important pour les atomiseurs GTA de Varian que pour ceux de Hitachi ou que pour les HGA récents de Perkin-Elmer, montrant ainsi une supériorité du dispositif de contrôle de température de ces deux derniers. L'origine des tubes de graphite (résistivité différente) et l'état des surfaces de contact électrique (électrodes et extrémités du tube) peuvent également jouer un rôle en ce qui concerne l'importance de l'effet de l'étape de refroidissement.

Revenons à la détermination du baryum dans l'eau de mer et aux effets apportés par la dégradation progressive de la couche pyrolytique du tube. Des ajouts de baryum ont été réalisées en milieu simplement acide et dans l'eau de mer acidifiée de la même façon ( $\text{HNO}_3$  2%).

La masse caractéristique de 6 pg est atteinte dans ces conditions, ce qui correspond alors à une limite de détermination d'environ  $2 \text{ ng.ml}^{-1}$  de baryum pour un échantillon de  $20 \mu\text{l}$ . Cette performance est largement suffisante pour satisfaire aux

concentrations de baryum habituellement rencontrées dans les océans.

Les droites d'étalonnage avec ajouts établies en milieu simple et "eau de mer" sont parallèles, indiquant ainsi l'absence d'interférences chimiques. Malheureusement, ceci n'est valable que pour une durée de vie très limitée du tube : après quelques dizaines de cycles de mesure, le signal sur la raie du baryum (absorbance totale) diminue en milieu simple, tandis qu'en milieu "eau de mer" on observe une exaltation importante (Fig. 6.7 a et b). Contrairement au cas du molybdène décrit dans le paragraphe précédent, cette variation est observée aussi bien en hauteur qu'en surface de pic. Ce phénomène n'est pas accidentel : il est parfaitement répétable lors d'essais similaires avec plusieurs tubes neufs.

L'exaltation progressive du signal du baryum en milieu "eau de mer" doit être due aux propriétés variables de la surface pyrocarbonée lors de la durée de vie du tube. Avec la dégradation progressive de cette couche et l'augmentation de la porosité qui en résulte, les éléments de la matrice peuvent être retenus et réagir avec l'analyte ou le graphite. Dans l'éventualité d'une interaction avec le baryum, la suppression de l'ionisation possible de ce dernier devrait en effet mener à une exaltation du signal. L'ionisation du baryum à des températures supérieures à 2300°C peut être en effet significative (19,20).

Afin d'évaluer cette hypothèse, il a été ajouté à un échantillon de baryum en milieu simple, après étape de décomposition (1 700°C), un élément facilement ionisable, le potassium. Dans ce cas, l'augmentation du signal atomique de l'analyte n'excédait pas 15%, indiquant ainsi que les phénomènes d'ionisation ne sont responsables que d'une portion négligeable de l'exaltation observée préalablement.

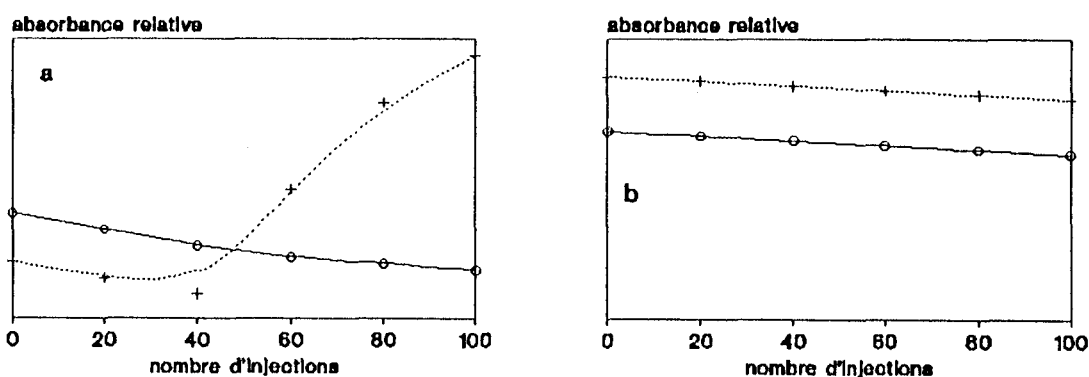


Fig. 6.6. - Evolution du signal d'absorption du baryum avec la durée de vie d'un tube de graphite à recouvrement pyrolytique.

a, b : sans correction de fond (appareil conventionnel avec correcteur à source deutérium, inefficace à la longueur d'onde de l'analyte) ; c, d : correction de fond par effet Zeeman.  
a, d : milieu simple ; b, c : milieu "eau de mer"

L'affaiblissement progressif du signal d'absorption du baryum en milieu simple peut être attribué aux changements de l'état de la surface de carbone pyrolytique, fait

d'ailleurs déjà observé pour la plupart des éléments réfractaires. En revanche, son exaltation en milieu eau de mer serait due à un effet synergique de la dégradation de cette couche et de la rétention d'éléments de la matrice lors de l'étape de décomposition, entraînant l'apparition d'absorptions non spécifiques lors de l'atomisation. Ce fait a d'ailleurs été vérifié de deux façons :

- avec un tube usé, une partie importante des éléments majeurs n'est libérée que lors de l'étape d'atomisation, tandis que pour un tube neuf la matrice est déjà entièrement évacuée durant la décomposition ;
- en utilisant un système avec correction par effet Zeeman, l'exaltation décrite du baryum en présence d'eau de mer n'apparaît pas durant toute la durée de vie du tube (Fig. 6.7 c). En spectrométrie Zeeman, les phénomènes observés ne se limitent alors qu'à une diminution progressive des signaux tout comme en milieu simple, cas ne nécessitant qu'une recalibration périodique afin de compenser cette faible perte de sensibilité (17).

### 6.2.3. Chrome

Malgré le fait que le chrome est un élément plus volatil que le molybdène ou le baryum, les phénomènes observés lors de sa détermination montrent que des conséquences analytiques graves peuvent être apportées par des différences de qualité de la couche de carbone pyrolytique. Le chrome est d'ailleurs l'un des éléments dont le comportement vis-à-vis du graphite a déjà suscité beaucoup d'intérêt.

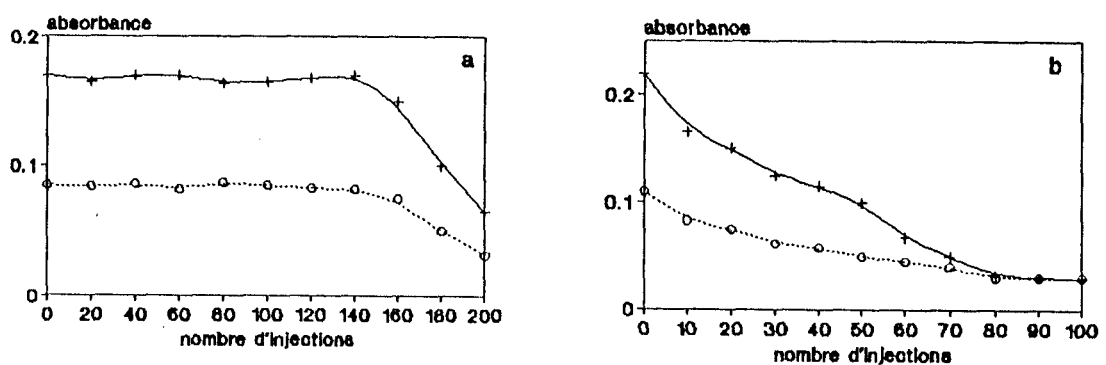


Fig. 6.8. - Evolution du signal d'absorbance du chrome lors de la durée de vie de l'atomiseur.

Etape de décomposition 1 100°C, d'atomisation 2 500°C. a, b : différents lots de tubes (même provenance). 1 : 50 pg Cr, 2 : 100 pg Cr, (5% HNO<sub>3</sub>).

La figure 6.8 montre l'évolution du signal d'absorption du chrome, mesuré en hauteur de pic, pour deux différents lots de tubes de même provenance (16). Une évolution similaire a également été observée en considérant la surface de pic.

Avec le premier lot de tubes de graphite, la détermination du chrome est aisément possible moyennant une recalibration périodique pour compenser les pertes de sensibilité dues aux changements des propriétés de surface durant la vie du tube (Fig. 6.8 a).

La situation est nettement plus défavorable avec le second lot de tubes (Fig. 6.8 b). On peut y observer que les signaux présentant des amplitudes différentes au début de la vie du tube, s'amenuisent pour atteindre une valeur quasi identique après quelques dizaines de cycles. Dans un cas pareil, toute détermination est exclue.

Les phénomènes décrits dépendent essentiellement de la qualité de la couche de carbone pyrolytique et du nombre de sites actifs disponibles qui peuvent varier d'un lot de tubes à l'autre ; ce nombre est essentiellement lié aux paramètres appliqués lors des procédés de fabrication.

En milieu simplement nitrique, le chrome forme vraisemblablement des liaisons Cr-O-C ; il est ensuite vaporisé en phase gazeuse en tant que CrO. Dans certaines conditions, l'oxyde ne peut être entièrement dissocié en raison d'importantes quantités de CO libérées par les sites actifs (17).

Veillon et al. (21) ont d'autre part montré qu'une fraction significative du chrome peut être irrémédiablement retenue par le graphite, même à des températures très élevées d'atomisation. Dans ce cas, il pourrait s'agir d'une formation de carbure  $Cr_3C_2$ , difficilement dissociable aux températures d'atomisation habituellement appliquées.

#### 6.2.4. Vanadium

Dans le premier paragraphe de ce chapitre nous avons montré avec l'exemple du vanadium, les conséquences analytiques pouvant être apportées par des qualités différentes de la surface pyrocarbonée des tubes, notamment en ce qui concerne leur durée de vie utilisable. Ces observations étaient illustrées par la figure 6.1. Dans certains cas, une analyse réelle ne pouvait même pas être envisagée en raison de la rapide dégradation de la couche et de l'évolution incontrôlable des conditions d'analyse que celle-ci entraînait.

Suite aux besoins impératifs concernant une qualité supérieure de produits en graphite, les efforts consentis par les fabricants ont permis d'aboutir à des procédés donnant lieu à des recouvrements en pyrocarbone plus durables qu'auparavant.

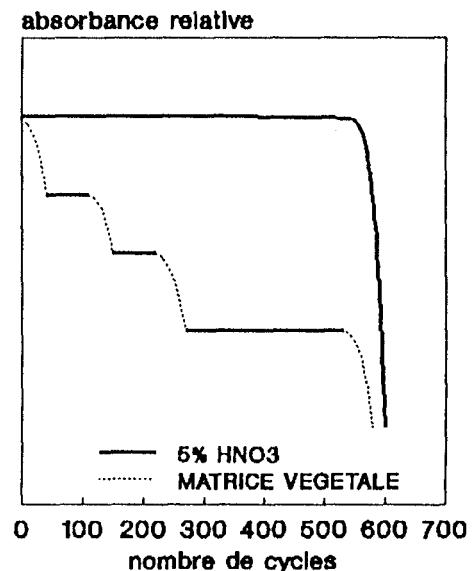
La figure 6.9 (trait plein) permet de se rendre compte de cet état de fait : comparé aux cas décrits précédemment pour le vanadium en milieu nitrique 5%, la durée de vie effective des tubes récents (même origine que les tubes 1 et 2, Fig. 6.1) peut souvent devenir analytiquement exploitable et permettre même d'effectuer des dosages du

vanadium dans des conditions satisfaisantes, tout au moins concernant la stabilité du signal au cours du temps et la reproductibilité des mesures. Si la dégradation des performances des tubes est donc souvent maîtrisée dans de pareils cas, l'influence de matrices réelles peut entraîner des situations sensiblement différentes au cours de la durée de vie d'un tube.

La figure 6.9 (trait pointillé) illustre un exemple typique, observé lors du dosage du vanadium dans une matrice végétale (8) ; le phénomène se manifestant aussi bien en hauteur qu'en surface de pic. En remplaçant au cours de l'essai d'endurance du tube la matrice complexe par le milieu simplement acide, la décroissance progressive du signal du vanadium ne se poursuit plus, mais l'amplitude de celui-ci n'atteindra plus jamais sa valeur initiale. Une partie de la matrice irrémédiablement retenue par le graphite a radicalement modifié son comportement : il s'agit vraisemblablement d'occupation préférentielle des sites actifs par un ou plusieurs éléments majeurs présents en excès. Le nombre de sites actifs nécessaires à l'atomisation efficace du vanadium est dès lors le facteur limitant et il en résulte l'affaiblissement observé du signal de l'analyte.

**Fig. 6.9. - Durée de vie et comportement du tube de graphite lors du dosage du vanadium (1 ng) en milieu simplement acide et en présence d'une matrice complexe.**

Programme électrothermique :  
décomposition : 1 300°C, refroidissement  
intermédiaire : 100°C, atomisation : 2 700°C.



Ce dernier exemple représente la situation la plus défavorable rencontrée lors de la détermination d'éléments réfractaires. Faute de remèdes efficaces applicables à ces cas, seuls l'utilisation de tubes d'une autre provenance ou la séparation préalable de l'analyte permettra de résoudre ce problème excluant l'analyse directe dans ces conditions.

### 6.3. CONCLUSIONS

Hormis les cas cités concernant l'émission du tube porté à haute température, discutés partie 3, l'étude de la littérature montre que les effets de la surface de l'atomiseur restent l'obstacle majeur à la détermination efficace des éléments réfractaires en général. Les exemples exposés aux paragraphes précédents indiquent dans quelle mesure les déterminations peuvent être influencées par cet état de surface ; ils ne représentent qu'une partie des phénomènes néfastes observés lors du dosage de ce type d'éléments. C'est la formation de carbures qui est le plus souvent citée : celle-ci se manifeste principalement par des signaux peu reproductibles résultant d'effets de mémoire. Il faut cependant noter que les fours récents, conçus en vue d'un chauffage ultra-rapide, permettent souvent d'atomiser l'analyte avant sa carburation ; les effets de mémoire sont ainsi considérablement réduits et d'ailleurs bien moins souvent rencontrés qu'auparavant.

Concernant une amélioration possible, les modificateurs d'analyte sont de manière générale peu répandus pour la détermination d'éléments réfractaires, en raison de leur principe d'action qui permet à l'analyte de résister à des températures plus élevées. On doit plutôt rechercher l'effet inverse dans ces cas : formation d'un composé plus volatil de l'analyte en vue d'une étape d'atomisation menée à température moins élevée, atomisation qui ne serait alors plus gênée par les phénomènes décrits ici. Citons comme exemple de "modificateur inverse" l'exaltation du vanadium en présence d'aluminium et le déplacement de son signal vers des valeurs plus basses de température. Ceci peut être attribué à la formation, lors de l'étape de décomposition, d'un oxyde double vanadium-aluminium, plus volatil que l'oxyde simple de vanadium, habituellement précurseur de l'atomisation. C'est dans ce sens que devraient s'orienter les recherches inhérentes aux éléments réfractaires en attendant une qualité plus convenable des produits en graphite.

Il semble cependant utile de signaler que l'utilisation de modificateurs de matrice peut parfois améliorer la détermination des éléments réfractaires dans l'eau de mer et dans des matrices similaires : le nitrate d'ammonium permet ainsi l'élimination d'une partie plus importante des ions chlorures. Ceci réduit d'une part l'usure prématurée du tube (agressivité des chlorures), et permet d'autre part d'atteindre de meilleures limites de détermination en raison de la possibilité d'introduire des volumes supérieurs d'échantillon dans l'atomiseur.

Le palladium également, sans apporter des changements radicaux à la détermination des éléments réfractaires, peut cependant l'améliorer pour certains d'entre eux (Ni, Cr, Co) : le modificateur favorisant des vitesses d'atomisation plus élevées de ces éléments, une exaltation de leur signaux est observée en hauteur de pic (22).

Il ressort de ce chapitre que l'altération progressive de la couche pyrolytique recouvrant la surface interne du tube reste le problème primordial de la détermination des éléments réfractaires. Cette conclusion permet d'apprécier la résistance à l'usure de la surface d'une plate-forme en pyrocarbone massif, utilisable toutefois exclusivement pour les éléments plus volatils.

#### 6.4. REFERENCES

1. L'VOV B.V., LEBEDEV G.G. - Zh. Prikl. Spectrosk. 1967,7,284.
2. RUBESKA I., KORECKOVA J. - Chem. Listy 1979,73,1009.
3. ZATKA V.J. - Anal. Chem. 1978,50,538.
4. NORVAL E., HUMAN H.G.C., BUTLER L.R.P. - Anal. Chem. 1979,51,2045.
5. VICKERY T.M., HARRISON G.V., RAMELOW G.S. - Anal. Chem. 1981,53,1573.
6. HOENIG M., DUPIRE S. - Analisis 1980,8,16.
7. HOCQUELLET P. - Spectra 2000 1986,14,35.
8. HOENIG M. - travaux non publiés.
9. KORECKOVA J., FRECH W., LUNDBERG E., PERSSON J., CEDERGREN A. - Anal. Chim. Acta 1981,130,267.
10. DE GALAN L., DE LOOS-VOLLEBREGT M.T.C., OOSTERLING R.A.M. - Analyst 1983,108,138.
11. LEERSMACHER B. - Ger. Offen. 2 959 275 (Cl.COINZI/03),1981.
12. LITTLEJOHN D., DUNCAN I.S., HENDRY J., MARSHALL J., OTTAWAY J.M. - Spectrochim. Acta 1985,40B,1677.
13. LITTLEJOHN D., DUNCAN I.S., MARSHALL J., OTTAWAY J.M. - Anal. Chim. Acta 1984,157,291.
14. STURGEON R.E., CHAKRABARTI C.L. - Anal. Chem. 1977,49,90.
15. SNEDDON J., FUAVAO V.A. - Anal. Chim. Acta 1985,167,317.
16. HOENIG M., VAN ELSEN Y., VAN CAUTER R. - Anal. Chem. 1986,58,777.
17. HOENIG M., DEHAIRS F., DE KERSABIEC A.-M. - J. Anal. At. Spectrom. 1986,1,449.
18. HOENIG M., WOLLAST R. - Spectrochim. Acta 1982, 37B,399.
19. OTTAWAY J.M., SHAW F. - Analyst 1976,101,582.
20. STURGEON R.E., BERMAN S.S. - Anal. Chem. 1983,55,190.
21. VEILLON C., GUTHRIE M., WOLF W.R. - Anal. Chem. 1980,52,457.
22. HOENIG M., DE KERSABIEC A.-M. - Communication au 3e International Colloquium on Solid Sampling, 1988, Wetzlar.

## 7. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Bien que les opérations de préparation de l'échantillon ne fassent pas partie de la technique analytique elle-même, elles y sont étroitement liées, car elles font partie de l'ensemble d'un protocole d'analyse. C'est précisément au niveau de ces étapes préliminaires que se situent les plus importantes sources d'erreurs de justesse et de précision. Nous n'avons pas la prétention de rentrer ici dans tous les détails concernant cette matière ; plusieurs ouvrages plus appropriés et plus complets existent à ce sujet (1-3).

Rappelons que la spectrométrie d'absorption atomique concerne principalement les échantillons en solution et que l'atomisation électrothermique est réservée à la détermination des éléments à l'état de traces ou d'ultra-traces. Nous insisterons donc sur les précautions à prendre préalablement au dosage des traces dans des échantillons en solution ; ce sont les méthodes de minéralisation et de mise en solution par voie humide en "bombe" qui semblent être actuellement les plus appropriées à ce sujet.

L'analyse directe des solides ne présente à l'heure actuelle qu'un domaine relativement restreint d'applications en raison de la conception même des atomiseurs ; elle nécessite cependant aussi une préparation de l'échantillon, soit par dilution dans le graphite, en particulier dans le cas de matériaux géologiques (pesées, broyages, mélanges, homogénéisation, échantillonnage), soit par mise en suspension dans un liquide approprié (cf. partie 8).

### 7.1. PROBLEMES LIES AU DOSAGE DES TRACES

#### 7.1.1. Sources d'erreurs

La justesse de détermination des éléments traces est difficile à maintenir au cours des différentes étapes de l'analyse, allant du prélèvement de l'échantillon et de sa préparation, jusqu'au dosage lui-même. Les causes d'erreurs se situent à des stades différents selon la nature de l'échantillon ; ces erreurs résultent soit d'une **perte de l'analyte**, soit de son **apport par contamination**.



Les pertes peuvent être provoquées par volatilisation, absorption, adsorption, transformation ou précipitation suite aux traitements utilisés lors de la préparation et de la mise en solution de l'échantillon. Les apports, beaucoup plus fréquents, résultent de quantités non négligeables de l'élément à doser, contaminant ainsi l'échantillon au cours des différentes étapes de son traitement.

Ces contaminations proviennent essentiellement des réactifs et matériels utilisés ou de l'air ambiant du laboratoire ; elles deviennent d'autant plus gênantes que l'on souhaite abaisser le seuil de détermination. Il est indispensable d'évaluer cette contamination par un "blanc" représentatif et d'en tenir compte sur la mesure totale de chaque échantillon. Cette pollution est en général systématique d'un échantillon à l'autre pour la part due aux réactifs ; les autres sources sont essentiellement variables et aléatoires. Il est donc primordial de limiter ces contaminations au maximum et les valeurs des "blancs" doivent toujours être inférieures aux valeurs à déterminer dans les échantillons.

Concernant les contaminations, il importe de distinguer celles réalisées au cours du prélèvement et de la conservation de l'échantillon de celles apportées au cours de sa préparation.

#### 7.1.1.1. Erreurs au cours du prélèvement et du stockage de l'échantillon

Lors du prélèvement et de la conservation des échantillons, les risques de pollution sont importants et deviennent même parfois critiques lorsqu'ils concernent des milieux tels que les eaux naturelles ou l'air atmosphérique. Selon les échantillons et les éléments à analyser, le matériel de prélèvement et de filtration doit être étudié, choisi et décontaminé avec soin afin de limiter les dangers de pollution. Nous pouvons citer quelques exemples à ce sujet :

- En mer, le prélèvement des fluides à l'interface eau-sédiment à de grandes profondeurs nécessite l'emploi de seringues en titane, métal résistant aux contraintes mécaniques et limitant la pollution par les éléments étudiés (4) ;
- Le prélèvement de particules marines en suspension peut exiger un mode de filtration particulier, sur membranes spéciales (Nucléopore), parfois précédé d'une pré-filtration sur tamis en nylon (5) ;
- Dans le cadre du prélèvement des eaux de surface, certaines précautions sont à prendre sur le terrain : d'une part l'acidification des échantillons, qui permet d'éviter les phénomènes d'adsorption des éléments traces sur les parois des récipients de conservation, et d'autre part la filtration pour séparer la phase insoluble particulière sur laquelle pourrait s'adsorber une partie ou la totalité de l'élément-trace recherché. L'utilisation de membranes classiques peut conduire à la contamination des échantillons, surtout lorsqu'il s'agit d'études concernant des niveaux très bas de concentrations. Notons également que pour améliorer la

- conservation des eaux prélevées on peut avoir recours à la congélation.
- Le prélèvement des matériaux géologiques ou pédologiques peut être source de contaminations par l'outillage de forage, carottage ou extraction, généralement en métal ou alliage et qui doit être en conformité avec les éléments traces, objet de l'analyse ;
  - Les échantillons biologiques ou végétaux nécessitent également des outils et dispositifs de prélèvement suffisamment inertes vis-à-vis de l'objet prélevé.
  - Lors de prélèvements et de traitements d'échantillons sur le terrain il est indispensable d'effectuer des "blancs" subissant les mêmes manipulations que les échantillons afin d'en soustraire la valeur pour le calcul final de la concentration réelle.

#### 7.1.1.2. Erreurs au cours de la préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon comprend un certain nombre d'opérations : broyage, homogénéisation, minéralisation, solubilisation. Ces étapes, réalisées au laboratoire, sont sources de contaminations dues essentiellement au matériel, aux réactifs et à l'air ambiant.

Le **broyage**, souvent nécessaire, peut apporter une pollution importante liée à la dureté des échantillons et à la qualité du broyeur lui-même (composition des parties en contact avec l'échantillon). Dans le cas d'échantillons minéraux, solides et durs, des broyeurs en carbure de tungstène ou en acier au chrome (Colmonoy) conduisent à des pollutions métalliques qu'il est important de connaître et de pouvoir chiffrer : on peut alors constater un apport important en cobalt par le carbure de tungstène et des apports en chrome et nickel par l'acier au chrome (6). Les broyages effectués au mortier d'agate permettent d'éviter ce type de contaminations.

La **minéralisation** des échantillons exige l'emploi de réactifs et de récipients en verre, platine, téflon ou plastique. Les impuretés présentes dans les **réactifs** sont des sources importantes de contamination en particulier s'ils sont utilisés en grande quantité pour la décomposition des échantillons. Il existe sur le marché des produits onéreux de qualité "haute pureté" (Suprapur Merck, Specpure Johnson Matthey ...), néanmoins parfois insuffisante. Dans ce cas il est toujours possible d'envisager des purifications supplémentaires dans son propre laboratoire (7) : il faut toutefois se rendre compte qu'il s'agit là de procédés très délicats nécessitant des précautions particulières, ainsi que l'utilisation d'appareillages spéciaux réalisés en matériaux réputés comme coûteux (silice, Téflon...).

La contamination par les parois des **récipients** exige certaines précautions ; en effet, les risques de contamination augmentent avec la température et la pression, lors de contacts prolongés entre la solution et le récipient ; elle est donc à craindre lors de la décomposition de l'échantillon et du stockage des échantillons et des réactifs sous forme de solutions. Un traitement préalable des récipients par des acides à chaud ou par d'autres

agents de nettoyage (détergents), suivi de rinçages intensifs à l'eau déminéralisée est toujours une procédure à conseiller.

#### 7.1.1.3. Contaminations au cours du dosage

L'appareillage peut être aussi une source de contaminations et les risques d'erreurs existent depuis l'aspiration de l'échantillon par le capillaire de prélèvement jusqu'à la phase d'atomisation.

Pour déterminer de très faibles concentrations, il s'avère utile de procéder aussi souvent que possible au nettoyage de l'ensemble échantillonneur-atomiseur par des moyens appropriés et de le placer sous un flux d'air filtré ; ainsi pour le dosage du manganèse, du zinc et du fer dans les eaux de pluie, Losno (8) préconise une décontamination du tube graphite par traitement à l'acide nitrique en "bombe" Téflon.

Rappelons également le cas des contaminations, souvent importantes et très gênantes, apportées par les modificateurs utilisés au cours des analyses antérieures (cf. chapitre 6). Dans ce cas, une décontamination poussée de l'ensemble atomiseur-échantillonneur est impérative ; le remplacement de certaines pièces en graphite (cônes de contact) est parfois inévitable en raison de leur porosité qui a permis, au cours des analyses précédentes, d'accumuler des quantités non négligeables de modificateur présent en phase vapeur lors de l'atomisation. Le modificateur ainsi piégé ne peut plus être éliminé définitivement, car les pièces de contact n'atteignent jamais des températures suffisantes pour volatiliser complètement les sels retenus.

#### 7.1.1.4. Contaminations apportées par l'air ambiant

Étroitement liées à celles décrites au paragraphe précédent, ce type de contaminations intervient lors de tout traitement au laboratoire et des procédés plus ou moins coûteux permettent d'en limiter les effets.

Il est possible, par exemple, de purifier l'air ambiant par des filtres retenant les poussières atmosphériques supérieures à  $0,3 \mu\text{m}$ , avec un rendement dépassant 99%. Les filtres à charbon actif retiennent les particules inférieures ainsi que les gaz organiques et inorganiques ; les hottes à flux laminaire, les salles "blanches" mises en surpression par air filtré, sont autant de moyens qui permettent de réduire les contaminations apportées par l'air. L'utilisation de boîtes à gants ou de récipients de décomposition hermétiques constitue des moyens peu coûteux et souvent suffisants à la qualité des analyses.

Enfin, l'analyste doit être conscient de ce qu'il peut lui-même contaminer le milieu analysé par les doigts, cheveux, cosmétiques, médicaments, fumées de cigarette ...

## 7.2. METHODES DE MISE EN SOLUTION

La minéralisation de l'échantillon en vue de l'analyse de traces exige, dans la plupart des cas, une mise en solution partielle ou totale de la prise d'essai au moyen d'acides forts tels que les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, fluorhydrique ou perchlorique. Pour la mise en solution de milieux organiques, l'action des acides est généralement renforcée par addition d'un agent oxydant, telle l'eau oxygénée.

Le choix de la méthode est fonction de la nature de l'échantillon et la minéralisation se pratique dans des récipients en Téflon, verre, carbone vitreux, platine ..., en milieu ouvert ou fermé. Il existe pour chaque type de matériaux des méthodes adaptées, normalisées ou non, qui sont décrites dans les exemples d'application. Il est évident que l'étape de minéralisation est primordiale pour la qualité des résultats analytiques qui lui succéderont. Un certain nombre de principes est à respecter :

- limiter la prise d'essai ;
- n'utiliser que des réactifs de haute pureté ;
- réduire au maximum la quantité de réactifs mis en oeuvre ;
- simplifier les opérations chimiques et éviter filtration, transvasement, dilution et jaugeage non indispensables ; l'objectif étant la solubilisation des éléments à doser, une partie de la matrice peut rester en tant que résidu insoluble, dans la mesure où celui-ci ne retient pas les éléments étudiés ;
- effectuer des essais à blanc ;
- vérifier si possible le rendement de la minéralisation à l'aide d'étalons de référence.

### 7.2.1. Solubilisation par voie humide

Si l'analyse porte généralement sur la teneur "totale" d'un élément dans une matrice donnée, il est fréquent que l'on s'intéresse également à la forme sous laquelle l'élément est engagé dans cette matrice ou à son appartenance à une partie définie de l'échantillon.

Les méthodes par voie humide mènent soit à une mise en solution totale, soit à des mobilisations sélectives qui sont choisies ou adaptées suivant la forme recherchée de l'analyte, ou en fonction de programmes de recherche ayant pour objet d'attribuer l'élément étudié à telle ou telle fraction de l'échantillon. Citons comme exemple les éléments traces du sol : à côté de l'élément "total" on distingue les formes "assimilables" par la plante. Le dosage total résulte d'une minéralisation par acides forts, tandis que l'élément assimilable est extrait par un réactif plus sélectif (solution d'acétate d'ammonium par exemple).

Les mises en solution acides peuvent être réalisées en milieu ouvert (capsule, ballon ...) ou mieux, en milieu fermé comme c'est le cas des "bombes" en Téflon avec ou sans gaine en acier (minéralisations sous pression), chauffées au bain-marie, à l'étuve ou dans un four à micro-ondes. Cette dernière méthode permet d'éviter les pertes d'éléments volatils et favorise la destruction de l'échantillon en raison du double effet pression-température. Elle permet également de limiter les quantités utiles d'acides ajoutés.

Cette méthode de solubilisation peut s'avérer incomplète pour certains types d'échantillons (silicates) ; il importe alors de s'assurer que les éléments à doser se trouvent bien dans la phase liquide sans qu'une partie ne reste dans le résidu, ce qui peut être vérifié à l'aide d'étalons de référence de nature similaire. Le résidu, risquant de perturber la mesure, est éliminé par filtration ou centrifugation. Pour éviter cependant les risques de contamination au cours de ces opérations, on peut souvent se contenter de prélever la prise d'essai après simple décantation.

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, la plupart des minéralisations et mises en solution par voie humide en vue de la destruction de la matière organique nécessite l'utilisation combinée d'agents acides et oxydants, dont les plus courants sont l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide perchlorique et l'eau oxygénée.

L'emploi de l'**acide sulfurique** est la base de la méthode de Kjeldahl pour la destruction de la matière organique en vue de la détermination de l'azote. Il est toutefois rarement utilisé seul : de nombreux catalyseurs peuvent être ajoutés pour accélérer la réaction. Les mélanges de ce type ne sont qu'exceptionnellement employés lors des minéralisations préalables au dosage des éléments traces, car la présence des sels et des catalyseurs ajoutés peut entraîner des contaminations et des interférences lors de la mesure instrumentale.

A côté des propriétés destructives de l'acide sulfurique, sa présence permet d'élever la température d'attaque du milieu augmentant ainsi l'action des autres oxydants.

Son utilisation pour la minéralisation d'échantillons contenant des quantités élevées d'éléments alcalino-terreux peut toutefois entraîner des pertes d'éléments traces par leur co-précipitation avec les sulfates formés. Nous pensons ici tout particulièrement aux matrices telles que le lait et les os, toutes deux très riches en calcium.

Dès 1934, l'utilisation de l'**acide perchlorique** comme agent de destruction de la matière organique a fait l'objet de nombreuses recherches étant donné son efficacité lors des processus d'oxydation (9). Son utilisation soulève cependant le problème des dangers d'explosion lors de la minéralisation de la matière organique. Un certain nombre de précautions doivent être envisagées pour permettre de réduire ces risques. Un recueil a été établi à cet effet par la *Society for Analytical Chemistry* (10).

L'acide nitrique est l'un des agents le plus communément utilisé dans les mélanges d'attaque de la matière organique. Il permet de détruire aisément les composés aliphatiques et aromatiques par oxydation, esterification et nitration. Le point d'ébullition de l'acide nitrique concentré se situe aux environs de 120°C. Il est généralement utilisé en présence d'acide sulfurique qui permet de dégrader les composés plus résistants, ou d'acide perchlorique qui poursuit l'oxydation après la disparition de l'acide nitrique.

Les mélanges d'acides avec l'eau oxygénée s'avèrent particulièrement efficaces lors de l'oxydation de la matière organique. Le pouvoir oxydant de l'eau oxygénée en présence d'acide sulfurique est attribué à la formation in situ d'acide peroxy-sulfurique ( $H_2SO_5$ ), qui introduit des groupes oxygénés dans certaines molécules organiques. Combinée à l'action déshydratante de l'acide sulfurique, ce genre de réaction permet de dégrader la matière organique en molécules plus petites, aisément volatilisées lors de l'ébullition du milieu.

#### 7.2.2. Calcination et dissolution du résidu (voie sèche).

La méthode s'applique aux matériaux organiques, tissus biologiques, échantillons végétaux. La calcination bien menée permet une destruction totale de la matière organique qui, en présence d'oxygène atmosphérique, conduit à sa volatilisation sous forme de dioxyde de carbone, d'oxydes d'azote et d'eau. Les éléments minéraux qui y sont liés sont alors libérés généralement sous forme de carbonates ou d'oxydes.

Lors du choix de la température de calcination, il s'agit d'assurer une élimination complète de la matière organique, sans pour autant provoquer une volatilisation partielle de l'analyte ou son incorporation au résidu insoluble. Cette incorporation peut résulter de la formation d'oxydes réfractaires ou de combinaison avec d'autres constituants présents, ou encore de réactions avec les parois du récipient de calcination, observées notamment lors de l'utilisation de creusets en silice.

Actuellement, les températures communément admises pour la minéralisation en vue du dosage des éléments traces, comprises entre 450 et 550°C, sont suffisantes pour assurer l'oxydation complète de la matière organique tout en réduisant les dangers de pertes de la plupart des éléments traces par volatilisation.

Les cendres sont, de façon générale, reprises par HCl ou  $HNO_3$ , ou par un mélange de ces acides. Toutefois, ils n'assurent pas la dissolution de la silice et par conséquent des éléments qui y sont adsorbés. Ce mode de reprise peut présenter de sérieuses insuffisances: des pertes par insolubilisation des éléments traces se produisent fréquemment, principalement pour des échantillons riches en silice, comme par exemple certains milieux végétaux.

On peut remédier à cet inconvénient de manière suivante : après calcination et reprise des cendres au moyen cité ci-dessus, le résidu insoluble est dissous à l'acide fluorhydrique, évaporé à sec et mis en solution finale à nouveau par HCl ou HNO<sub>3</sub>. L'élimination de la silice par volatilisation qui se produit en présence d'acide fluorhydrique est un facteur particulièrement favorable pour le dosage des traces, car la matrice est simplifiée au maximum (11).

Comme nous l'avons signalé ci-dessus, les écarts observés après traitement par voie sèche peuvent résulter de pertes par volatilisation ou par insolubilisation.

Une étude dont le but était de distinguer ces deux effets a été réalisée par Hoenig et Vanderstappen (12). Une poudre végétale a été soumise successivement à plusieurs paliers de températures, s'échelonnant de 75 à 800°C. Après traitement thermique, les échantillons ont été d'abord digérés par un mélange sulfo-nitrique-eau oxygénée. Les résidus insolubles ont été dissous par l'acide fluorhydrique, évaporés à sec et repris en milieu nitrique.

Les fractions solubles au mélange sulfo-nitrique-eau oxygénée et à l'acide fluorhydrique ont été analysés séparément. Cette dissolution fractionnée permet de distinguer la partie insolubilisée au cours du traitement thermique et de justifier l'utilisation de modes de reprises des résidus de calcination plus élaborés que ceux généralement préconisés. Il résulte de ces expériences, que les meilleurs rendements correspondent systématiquement au prétraitement thermique le plus bas pour tous les éléments étudiés (Cd, Cu, Mn, Pb et Zn).

En observant les rendements à 450°C, température habituellement appliquée pour la calcination des végétaux, c'est surtout le plomb qui est affecté avec une insolubilisation d'environ 20%; il est suivi par le cadmium (15%), le cuivre (10%), le zinc (8%) et le manganèse (5%). Les pertes par volatilisation à cette même température peuvent atteindre 5 à 10% pour tous les éléments étudiés. Au delà des 450°C, les pertes par volatilisation augmentent rapidement, en particulier pour le cadmium et le cuivre. Il ressort clairement de ces données que, en cas de minéralisation d'un végétal par calcination et reprise acide sans dissolution complète des cendres, les pertes par insolubilisation s'ajoutent aux pertes par volatilisation ; leur somme peut alors atteindre des valeurs importantes.

Pour remédier aux éventuelles pertes de certains éléments par volatilisation, des modes de calcination à basse température (70-100°C) sous courant d'oxygène activé ont été préconisés (low temperature ashing). La calcination de milieux biologiques dans ces conditions permet de récupérer les éléments As, Co, Mn, Pb, Sb, Se et Zn avec un rendement supérieur à 99% (13). Cependant des pertes d'Ag, Au, Hg, I et Pt ont été constatées (14); elles résulteraient d'une réaction catalytique avec l'oxygène (15). Ces techniques sont toutefois rarement pratiquées en raison du coût élevé de l'appareillage et de la durée,

souvent prohibitive, du traitement en vue d'analyses en série.

### 7.2.3. Procédés particuliers et automatisation

Certains progrès technologiques comme l'automatisation des fusions ou des mises en solution avec chauffage micro-ondes permettent d'espérer des améliorations concernant la reproductibilité et l'efficacité des procédés de même qu'un gain de temps et une diminution des tâches contraignantes pour l'analyste.

Il existe actuellement sur le marché plusieurs appareils permettant la fusion automatique de l'échantillon par chauffage soit à induction, soit sur brûleur à gaz. Citons par exemple le **Plasmasol** (brevet I.R.S.I.D.) avec chauffage par hautes fréquences : la fusion est assurée dans un creuset en carbone vitreux placé dans un creuset en alliage de platine chauffé par induction ; l'appareil ne permet de traiter qu'un échantillon à la fois. Le **Fluxer-bis** (Corporation Scientifique Claisse) est prévu pour traiter simultanément six échantillons ; le chauffage est assuré par des brûleurs à gaz, la fusion s'effectue dans un creuset en platine-or dont la forme a été étudiée pour favoriser l'homogénéisation de la masse fondue. Toutes les opérations concernant l'agitation, la coulée, la puissance et le temps de chauffage sont automatisées et programmables dans les deux systèmes.

Pour les mises en solution par voie humide, l'utilisation du chauffage par micro-ondes avec programmation du temps, de la puissance de chauffe et de l'introduction des réactifs, permet d'automatiser les attaques acides en réduisant souvent leur durée grâce à une meilleure efficacité du chauffage au sein de la matière. Les minéralisations acides des matières organiques, nécessaires dans de nombreux domaines de la recherche et de l'industrie, y sont particulièrement favorisées.

Plusieurs appareils existent actuellement sur le marché : le four à micro-ondes en Téflon (**CEM-OSI**) utilise des "bombes" téflon fermées hermétiquement avec valves de sécurité reliées par des tubes à un collecteur en téflon. Les "bombes" sont placées sur un plateau tournant dans un four à micro-ondes pour y subir un traitement thermique collectif identique : la puissance et le temps de chauffe sont programmables.

Le **Microdigest** (Prolabo) traite les échantillons un par un dans des matras en Téflon, Pyrex ou silice avec adaptation d'une colonne de Vigreux ou d'un système d'aspiration par trompe à vide pour l'élimination de vapeurs toxiques ou corrosives. La puissance et le temps de chauffe sont programmables ; l'introduction des réactifs dans la version automatique permet des traitements individualisés sur chacun des seize matras.

Enfin, il faut signaler le développement considérable de systèmes robotisés en laboratoire pour les diverses opérations de préparation de l'échantillon précédant l'analyse (16). De telles chaînes automatiques sont souvent construites par les utilisateurs eux-



mêmes : ainsi au C.R.P.G., Govindaraju (17) a mis au point une chaîne entièrement robotisée comprenant la préparation des échantillons par fusion, leur dissolution et la séparation de certains éléments (terres rares) sur colonnes échangeuses d'ions.

### 7.3. CONCENTRATION OU SEPARATION DE L'ANALYTE

L'analyste peut être amené à concentrer ou à séparer l'élément étudié de la solution initiale dans les cas suivants :

- lorsque l'élément se trouve à des concentrations trop basses pour se situer dans la gamme analytique ;
- lorsqu'un effet de matrice perturbe l'atomisation de l'analyte.

L'enrichissement de l'élément peut être réalisé de manière simple par évaporation du solvant. Ce fait impose alors une limite qui varie de façon importante suivant le type du milieu étudié, en raison d'effets indésirables que peut apporter, lors de l'analyse, une matrice également plus chargée. C'est donc à l'analyste d'appliquer un taux de concentration raisonnable, afin de situer la teneur en élément dosé dans la gamme analytique sans être gêné par les constituants de la matrice lors des dosages.

Dans de nombreux cas, l'augmentation de la concentration de l'analyte peut être réalisée par calcination, principalement pour les échantillons de nature organique. Le résidu est alors repris par un solvant approprié.

Signalons également ici un autre traitement, particulièrement bien adapté aux échantillons contenant des quantités importantes de silice. L'attaque et l'évaporation à sec réalisées en présence d'acide fluorhydrique permet de volatiliser la silice et de simplifier considérablement la matrice du résidu sec, qui sera alors solubilisé de manière habituelle par un acide adéquat.

La technique de séparation et de concentration la plus souvent utilisée est l'extraction des métaux traces en phase organique. La formation de complexes organiques permet de séparer du milieu de base un ou plusieurs éléments (18). L'analyte est d'abord complexé à un pH convenable par un réactif organique, puis extrait par un solvant. Le nombre élevé de produits et de procédés mis à la disposition de l'analyste permet d'aborder l'extraction de la plupart des éléments habituellement étudiés. Nous ne les détaillerons pas : pour une étude plus approfondie il convient de se reporter à la littérature spécialisée.

L'utilisation de résines échangeuses d'ions peut être particulièrement intéressante pour la concentration des éléments traces présents dans les eaux (19). La technique permet, mieux que les précédentes, de traiter des volumes importants et d'obtenir ainsi des taux de concentration de l'ordre de 2000. Une telle valeur ne peut être atteinte par aucune méthode d'extraction en phase organique, où un rapport échantillon/solvant d'environ 1/100 ne peut être dépassé. L'emploi des résines échangeuses d'ions autorise souvent la séparation simultanée de plusieurs éléments. Ici également, le lecteur devra consulter la littérature appropriée.

#### 7.4. EXEMPLES D'APPLICATION

Nous nous contentons de donner dans chaque domaine d'application un ou deux exemples permettant de souligner les précautions particulières inhérentes aux dosages des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique.

##### 7.4.1. Milieux végétaux

###### 7.4.1.1. Digestion sulfonitrique - eau oxygénée

Cette méthode est souvent appliquée, en raison de la destruction efficace des matières organiques qu'elle est susceptible d'assurer, en vue de la détermination dans les milieux végétaux d'éléments tels que As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb et Zn. La présence d'acide sulfurique dans la solution finale peut devenir toutefois gênante lors de l'utilisation de l'atomisation électrothermique, principalement pour les éléments volatils. L'acide sulfurique apporte en effet, dans de nombreux cas, des interférences chimiques assez prononcées (20-25). A l'heure actuelle, l'utilisation de la plate-forme et de modificateurs appropriés permet cependant de réduire considérablement ces phénomènes.

###### *Mode opératoire :*

- Peser dans un erlenmeyer 1 g de l'échantillon préalablement séché (16 h à 75°C) et broyé.
- Placer sous réfrigérant et introduire 7 ml d'un mélange en volume 1/3/3 d'acides sulfurique et nitrique concentrés et d'eau oxygénée à 30%.
- Porter à ébullition en contrôlant la formation possible de mousse ; maintenir l'ébullition 15 minutes.
- Après refroidissement, rincer le réfrigérant et transférer solution et résidu insoluble (principalement silice) dans un ballon jaugé de 50 ou 100 ml ; compléter et filtrer la solution.

La minéralisation d'échantillons végétaux en vue de la détermination du molybdène s'effectue suivant le même protocole, mais en absence d'acide sulfurique : 6 ml d'un mélange  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (1 + 1), ébullition durant 1 heure (26).

#### 7.4.1.2. Calcination avec élimination de la silice

Elaborée au départ pour l'analyse des éléments majeurs dans les végétaux, certaines modifications et simplifications ont été apportées à la méthode du C.I.I. (11) en vue du dosage des éléments traces. Notamment l'acide chlorhydrique, initialement préconisé pour la reprise des cendres, a été remplacé par l'acide nitrique en raison des perturbations de l'atomisation par les halogénures (cf. partie 3). La méthode ainsi modifiée convient à la détermination de la plupart des éléments habituellement recherchés, excepté l'arsenic et le sélénium pour lesquels des pertes non négligeables par volatilisation ont été observées.

La méthode est tout particulièrement bien adaptée à l'analyse par voie électrothermique étant donné la composition anionique simple de la solution finale.

##### *Mode opératoire :*

- Peser dans une capsule de platine 1 à 3 g de l'échantillon préalablement séché (16 h à 75°C) et broyé.
- Placer la capsule dans un four à moufle froid et élever progressivement la température pour atteindre 450°C en 2 heures, maintenir celle-ci durant 2 heures, laisser refroidir.
- Humecter les cendres par quelques ml d'eau déminéralisée et ajouter 3 ml d'acide nitrique et 1 ml d'acide fluorhydrique concentrés.
- Evaporer doucement jusqu'à sec sur bain de sable ou plaque chauffante.
- Répéter deux fois l'opération en ajoutant chaque fois 2 ml d'acide nitrique et 1 ml d'acide fluorhydrique.
- Reprendre le résidu par 3 ml d'acide nitrique, laisser digérer pendant 15 minutes, ajouter 20 ml d'eau déminéralisée et chauffer légèrement.
- Transvaser dans un bécher, rincer la capsule à l'eau déminéralisée chaude et porter à ébullition.
- Après refroidissement transvaser dans un ballon jaugé de 100 ml, rincer et compléter au volume.

#### 7.4.1.3. Digestion en "bombe"

Lors des calcinations, il peut y avoir perte d'éléments volatils (As, Cd, Pb, Se ...). On s'oriente alors aujourd'hui de plus en plus vers les méthodes par voie humide en "bombe" Téflon, qui permettent d'éviter les phénomènes de volatilisation et d'insolubilisation.

##### *Mode opératoire :*

- Peser 0,5 g de végétal sec ou 2 g de végétal frais dans la "bombe".
- Ajouter 5 ml d'acide nitrique concentré. Fermer hermétiquement.
- Laisser digérer 16 heures agiter ensuite quelques minutes (ultra-sons si possible).
- Chauffer 8 heures au bain-marie où à l'étuve à 70°C. Signalons que la température peut être plus élevée (jusqu'à 150°C) et le temps de réaction considérablement plus court avec certaines "bombes" supportant de hautes pressions. Dans ce cas, la digestion préalable de 16 heures est superflue. Le mode opératoire est donc fonction du type de "bombe" disponible.
- Refroidir et filtrer, ajuster à 50 ml.

## 7.4.2. Tissus animaux

### 7.4.2.1. Calcination

Les faibles quantités de silice contenues dans les tissus animaux autorisent une calcination, suivie d'une simple reprise acide des cendres. La méthode a été appliquée avec succès sur des milieux animaux de natures très variées (muscles, organes, tissus, farine de poisson ...). Les taux de récupération sont satisfaisants pour Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn (27).

#### *Mode opératoire :*

- Peser dans une capsule de platine 1 à 5 g d'échantillon (séché ou lyophilisé) ou jusqu'à 20 g d'échantillon frais.
- Placer la capsule dans un four à moufle froid et élever progressivement la température pour atteindre 450°C en 2 heures (6 heures pour les échantillons frais), maintenir cette température durant 16 heures, laisser refroidir.
- Transvaser les cendres (qui doivent être claires) dans un erlenmeyer. - Ajouter 2,5 ml d'acide nitrique concentré et 2,5 ml d'eau oxygénée.
- Placer l'erlenmeyer sous réfrigérant et porter à ébullition.
- Maintenir en ébullition douce durant 15 minutes.
- Après refroidissement et rinçage du réfrigérant, transvaser la solution dans un ballon jaugé de 50 ml et compléter au trait de jauge.

### 7.4.2.2. Digestion en "bombe"

Pour la détermination d'éléments qui seraient partiellement ou totalement volatilisés lors de l'application d'une méthode de minéralisation par voie sèche (As, Se ...), la digestion en "bombe" peut être très avantageuse (28). Comparée à une attaque par voie humide réalisée dans un système ouvert, la digestion sous pression est plus complète et permet d'éviter toute perte d'analyte par volatilisation. Le protocole opératoire est similaire à celui déjà décrit pour les milieux végétaux : la température et le temps de réaction appliqués dépendront essentiellement du type de "bombe" disponible.

## 7.4.3. Matériaux géologiques

### 7.4.3.1. Digestion en capsule

Les méthodes le plus souvent utilisées sont basées sur l'attaque de l'échantillon par l'acide fluorhydrique additionné d'acides minéraux : sulfurique, perchlorique, nitrique (29), ayant pour effet d'éliminer la silice, composé le plus abondant des roches silicatées. Elle présente ainsi l'avantage de rendre la matrice moins chargée en sels (30).

Il faut toutefois noter que certains minéraux ne sont pas complètement attaqués par cette méthode ; il s'agit principalement de minéraux suivants : zircon, béryl, corindon,

chromite, spinelle, cassitérite et quelques grenats. Quand le résidu d'attaque est trop abondant, il convient de compléter la mise en solution en procédant sur le résidu, à une fusion avec du métaborate ou tétraborate de lithium ou un mélange des deux (31).

*Mode opératoire :*

- Peser dans une capsule en platine ou en Téflon 0,5 g de l'échantillon préalablement séché et finement broyé.
- Ajouter 2 ml d'acide nitrique 1:1 (pour décomposer la matière organique éventuellement présente) puis 4 ml d'acide perchlorique concentré et 10 ml d'acide fluorhydrique.
- Chauffer doucement et évaporer à sec.
- Ajouter 1 ml d'acide nitrique et 3 ml d'acide fluorhydrique, évaporer à sec.
- Reprendre le résidu par 2 ml d'acide nitrique, ajouter quelques ml d'eau déminéralisée et chauffer.
- Filtrer et compléter à 50 ml.

7.4.3.2. Digestion en "bombe"

Si l'on craint une perte d'éléments par volatilisation (As, Bi, Cd, Sb, Se, Te ...), l'attaque en "bombe" est alors recommandée.

*Mode opératoire :*

- Peser dans une "bombe" Téflon 0,5 g de l'échantillon préalablement séché et finement broyé.
- Ajouter 3 ml d'acide nitrique, 2 ml d'acide perchlorique et 3 ml d'acide fluorhydrique concentrés, fermer la "bombe".
- Laisser digérer 16 h à 80°C à l'étuve ou sur bain-marie.
- Laisser refroidir.
- Après ouverture, évaporer sur bain de sable (100°C) jusqu'à disparition des fumées blanches.
- Ajouter 5 ml d'eau déminéralisée, évaporer à sec.
- Reprendre le résidu par un acide approprié (nitrique ou chlorhydrique, 2-5%). Pour le cas particulier du mercure, reprendre le résidu par un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique (2 : 1).
- Refroidir, filtrer et jauger à 50 ml.

7.4.4. **Sols et sédiments**

Pour les études qui concernent le transfert d'éléments minéraux dans l'environnement (pollution), des modes de mise en solution plus simples sont habituellement appliqués. Ces méthodes, utilisant généralement des mélanges d'acides divers excepté l'acide fluorhydrique, sont appelées **attaques fortes**.

En comparaison à une attaque totale, les taux de récupération des attaques fortes peuvent être légèrement déficitaires, notamment en ce qui concerne certains éléments difficilement solubles, comme par exemple ceux associés aux silicates.

Elles présentent par contre les avantages d'être d'une part plus représentatives au niveau des transferts des éléments dans l'environnement, et d'autre part mieux adaptées à l'analyse de routine : elles sont d'application plus rapide tout en nécessitant moins de

manipulations qui pourraient apporter des contaminations tout au long d'un mode opératoire plus complexe. Dans cette optique, la digestion à l'eau régale peut être souvent satisfaisante en vue du dosage d'éléments traces dans les sols et dans les sédiments.

*Mode opératoire :*

- Peser dans un erlenmeyer 1 g de l'échantillon préalablement séché (16 h à 105°C) et finement broyé.
- Ajouter 1 ml d'acide nitrique et 3 ml d'acide chlorhydrique concentrés.
- Fixer sous réfrigérant et chauffer à ébullition.
- Maintenir en ébullition durant 15 minutes.
- Après refroidissement, transvaser la solution et le résidu insoluble dans un ballon jaugé de 50 ou 100 ml.
- Compléter au volume et filtrer.

#### 7.4.5. Particules atmosphériques et matières en suspension dans les eaux naturelles

Pour le dosage des éléments traces, les méthodes de solubilisation assurent également la destruction du filtre qui a servi à la collection de l'échantillon. Lorsqu'il s'agit de filtre en cellulose (Millipore par exemple), l'acide nitrique est utilisé préférentiellement. Pour des types d'échantillons particuliers, il peut être additionné d'autres agents tels que les acides chlorhydrique, sulfurique, fluorhydrique, perchlorique ou l'eau oxygénée (32).

*Mode opératoire :*

- Placer le filtre dans une "bombe" en Téflon et ajouter 2 ml d'acide nitrique à 50 %.
- Fermer la "bombe", agiter (ultra-sons) pendant 5 minutes et chauffer pendant 10 heures au bain-marie à 60°C.
- Ouvrir la "bombe" et évaporer la solution à 50°C (sous vide).
- Reprendre le résidu par 2 ml d'acide nitrique à 1 %.

Il convient de noter que les méthodes d'analyse des particules atmosphériques sont également applicables à l'analyse des matières en suspension dans les eaux, notamment les eaux de mer et estuariennes (3). Un volume d'eau convenable (0,1 à 10 litres) est filtré sur membrane (ouverture de pores habituellement admise : 0,45  $\mu\text{m}$ ). Le filtre lavé est traité selon des méthodes semblables à celles utilisées pour les particules atmosphériques. La nature du filtre peut à nouveau déterminer les conditions de la digestion.

Certaines membranes filtrantes sont solubles dans le chloroforme (Nucléopore) ce qui permet de se débarrasser du support ; le produit en suspension est séparé et solubilisé à l'aide d'un acide (nitrique, chlorhydrique), d'un mélange d'acides, ou d'un mélange d'acides avec l'eau oxygénée dans le cas où l'échantillon contient des matières organiques.

#### 7.4.6. Le sang et l'urine - des cas analytiques très particuliers

##### 7.4.6.1. Le sang

L'utilisation de la SAAE permet de connaître avec plus de certitude qu'auparavant la concentration des éléments traces dans le sang. L'analyse reste toutefois délicate : le sang constitue une matrice non seulement complexe dans le sens exact du terme (abondance en éléments minéraux majeurs), mais également un milieu analytiquement difficile en raison de sa viscosité, de sa susceptibilité à coaguler et de la quantité de matière organique présente. Rappelons toutefois en la faveur de l'analyse de ce milieu que la matrice minérale du sang est pratiquement constante d'un échantillon à l'autre, fait bienvenu lors de l'application d'une méthodologie de routine.

Si les inconvénients cités, dus aux propriétés initiales du sang, peuvent être individuellement contournés de plusieurs façons, leur ensemble peut rendre les déterminations des éléments traces dans le sang difficile, voire impossible lors de l'analyse en série. En effet, la SAAE actuelle autorise en principe l'automatisation complète des mesures grâce à l'utilisation d'échantillonneurs et de microordinateurs. Ces améliorations techniques ne permettent toutefois pas de compenser les effets évolutifs souvent rencontrés lors de l'analyse de milieux tels que le sang.

Nous discuterons successivement les effets secondaires qui peuvent empêcher l'application, à l'analyse en série, d'une méthodologie développée préalablement et apparemment valable. Si l'étude de la littérature montre que la détermination des éléments traces dans le sang par la SAAE peut être résolue de façon générale moyennant certaines précautions, le terme d'analyse de série est habituellement passé sous silence pour ce type d'échantillons. En effet, les facteurs inhérents aux propriétés physiques du sang (viscosité, abondance en matières organiques, dangers de coagulation ...) vont rendre à eux seuls particulièrement difficile l'automatisation des mesures.

Il est donc nécessaire de bien distinguer au départ le double aspect de la mise au point de la méthode analytique : d'une part, la spécificité de l'atomisation de l'analyte en présence d'une matrice complexe (éléments minéraux majeurs du sang), et d'autre part, le chemin de l'échantillon vers l'atomiseur et les étapes préliminaires du programme électrothermique qui permettent de maîtriser les inconvénients apportés par les propriétés initiales du sang. Ces deux aspects sont complémentaires et doivent permettre d'aboutir à un protocole analytique utilisable en routine.

Trois facteurs essentiels peuvent donc au départ influencer de façon néfaste l'analyse du sang : a - viscosité initiale ; b - dangers de coagulation, en contact avec certains modificateurs ou acides, dans le capillaire d'injection ; c - formation progressive de résidus carbonés sur la plate-forme après quelques cycles de mesure.

*a) Viscosité et/ou formation de mousse*

La viscosité initiale du sang ne permet que difficilement son analyse directe en raison d'une perte manifeste de précision d'échantillonnage par le capillaire d'injection. Les échantillons de sang sont habituellement dilués 4 à 10 fois dans un détergent convenable (généralement Triton X-100 à 0,2%) ; pour assurer une lyse efficace des cellules. La formation, parfois observée, de mousse lors de l'injection et séchage de l'échantillon, peut être réduite par ajout d'un produit "anti-moussant" du type Dow Corning RD ou DB-110A-EU par exemple.

*b) Coagulation dans le capillaire*

Certains modificateurs (le nitrate de palladium notamment) ou acides sont reconnus pour provoquer la coagulation du sang. Si l'échantillonneur est conçu pour effectuer les prélèvements de l'échantillon et du modificateur dans une même séquence (Varian, GBC, derniers modèles Perkin-Elmer ...), le modificateur entre en contact avec le sang même en présence d'une bulle d'air de séparation. Un dépôt de sang coagulé se forme progressivement sur la paroi interne du capillaire ; il peut en résulter une obstruction de celui-ci déjà après quelques dizaines d'injections. Une première approche consiste en une séparation des ségments de modificateur et de sang par un volume déterminé d'eau déminéralisée ou de Triton X-100. L'obstruction du capillaire est alors moins fréquente, mais toujours existante (33). Le seul remède donnant entière satisfaction est l'introduction séparée du modificateur et du sang, avec un rinçage intermédiaire du capillaire. Avec les échantillonneurs actuels, l'introduction séparée du modificateur n'est possible qu'en mode "pré-injection". Dans ce cas, le capillaire prélève dans un premier temps le modificateur seul et l'introduit dans l'atomiseur, il est ensuite automatiquement rincé et le cycle thermique démarre par une étape de séchage séparée. Le cycle est ensuite interrompu pour permettre l'introduction de l'échantillon de sang. A partir de ce moment, le programme thermique se déroule de façon classique (34).

*c) Résidus carbonés*

Un des problèmes majeurs de l'analyse du sang est dû à l'abondance de matière organique qu'il contient. Lors de l'application d'un programme électrothermique classique sous gaz inerte, la matière organique est réduite en carbone qui n'est pas éliminé et qui subsiste sur la plate-forme. En analyse de série, on observe son accumulation progressive qui entraîne des changements des conditions d'atomisation (transfert de chaleur de la plate-forme vers l'échantillon) qui se traduisent d'une part par un manque de reproductibilité et d'autre part par une modification des profils absorbance-temps de l'analyte et par une perte progressive de sensibilité. La plate-forme peut alors être retirée et nettoyée, ce qui est cependant peu compatible avec un concept d'analyse automatisée.



Un moyen plus efficace consiste à mener une partie de l'étape de décomposition sous air, ou mieux, sous oxygène afin d'oxyder la matière organique et d'éliminer le carbone sous forme de  $\text{CO}_2$ . Ce type de destruction de la matière organique nécessite, en principe, des températures d'environ  $450^\circ\text{C}$ . Des essais réalisés à cette température ont montré que dans le cas qui nous préoccupe, celle-ci est insuffisante en raison de la différence de la température entre le tube et la plate-forme. Afin de détruire quantitativement la matière organique présente dans le sang, la température de calcination doit atteindre environ  $800^\circ\text{C}$  (tube) pour être suffisante au niveau de la plate-forme. Dans ce cas, on peut observer une réelle combustion, sous forme d'étincelles, des résidus carbonés. Le débit d'oxygène doit être réduit pour ralentir cette combustion : si celle-ci se propage trop rapidement, il ya risque de pertes de l'analyte.

Une attention particulière doit être apportée à ce point : il est impératif de vérifier le phénomène sur son propre appareillage, car les valeurs de température et de débit d'oxygène peuvent être très différentes d'un type d'atomiseur à l'autre. Un petit miroir permet de suivre le comportement de l'échantillon lors des étapes sous oxygène. L'efficacité du procédé peut être également vérifiée en observant, durant plusieurs cycles de mesure, les profils des absorptions non spécifiques générées lors de l'atomisation : on peut assister à un accroissement progressif des signaux, indiquant un amoncellement de fibres de carbone résiduel dans le trajet optique. La destruction de la matière organique est par contre satisfaisante dans le cas où les signaux d'absorption non spécifique restent constants tout au long des analyses (34).

Avec une étape menée sous oxygène en présence de pareilles températures on pourrait craindre, à juste titre d'ailleurs, une détérioration prématurée des pièces en graphite - le tube et la plate-forme. En réalité, après une centaine de cycles de mesure, seul le recouvrement pyrolytique de la paroi extérieure du tube présente des signes manifestes d'oxydation ; son intérieur ainsi que la plate-forme conservent un aspect tout à fait normal. Afin d'éviter une oxydation plus prononcée des pièces en graphite lors des étapes ultérieures, menées à température plus élevée, la calcination sous oxygène doit être suivie par une étape menée sous argon à la même température et durant un temps suffisamment long pour chasser tout oxygène résiduel.

#### 7.4.6.2. L'urine

Ce paragraphe pourrait être aussi bien exposé dans la partie concernant les interférences chimiques. Etant donné la façon suivant laquelle le problème peut être abordé et résolu, il nous semblait plus approprié de le présenter ici, dans la partie inhérente à la préparation de l'échantillon.

En biologie clinique, la détermination des éléments traces prend actuellement de plus en plus d'importance et le nombre de demandes concernant leurs concentrations dans l'urine est en progression constante. Dans la première partie de ce travail nous avons

introduit et discuté les notions de matrices "constante" ou "variable" dans une même famille d'échantillons. Une matrice constante est un atout indéniable lors du travail en série ; en revanche, l'analyse de matrices variables exige une mise au point et un contrôle de justesse nettement plus rigoureux. L'urine exprime le mieux l'exemple d'une matrice variable : divers facteurs physiologiques rendent celle-ci plus ou moins chargée en sels minéraux dont la concentration globale influencera l'analyse de manière variable également.

Bien sûr, en présence de matrices variables, l'utilisation des modificateurs prend toute son importance. Dans certains cas toutefois, même ceux-ci restent inaptes pour compenser les interférences chimiques apportées par une matrice minérale particulièrement abondante. Citons ici l'exemple de la détermination, souvent demandée en biologie clinique, de l'arsenic. Les concentrations habituellement observées de l'analyte se situent approximativement entre 50 et 100  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , ce qui représente, analytiquement parlant, une teneur très aisément dosable par la SAAE.

En analysant une série d'échantillons d'urines non diluées avec un programme électrothermique et un modificateur apparemment appropriés, on peut se rendre rapidement compte que certains échantillons sont tout aussi apparemment exempts d'arsenic. Ceci n'est toutefois qu'une interprétation erronée ; ces échantillons contenant réellement l'arsenic à des teneurs normales exhibent un tel effet de matrice que le signal de l'analyte n'apparaît pas, même après un ajout massif de celui-ci. Autrement dit, la pente d'une droite d'ajout établie dans un pareil milieu est fortement réduite, sinon nulle. Dans un cas semblable, la dilution préalable des échantillons permet de mettre en évidence le phénomène décrit : avec une dilution croissante, le signal d'arsenic apparaît progressivement, et un facteur de dilution allant de 10 à 100 est souvent nécessaire pour que le signal de l'analyte devienne interprétable (35). Il s'agit ici d'un exemple où l'analyse en série d'échantillons non dilués mènerait à des résultats totalement erronés, par défaut, qui induiraient nécessairement une mauvaise interprétation au niveau clinique avec des conséquences plus ou moins graves pour le patient en observation.

## 7.5. REFERENCES

1. BOCK R. - "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", Int. Textbook Co., London, 1979.
2. GORSUCH T.T. - "The Destruction of Organic Matter", Pergamon Press, Oxford, 1970.
3. PINTA M. - "Spectrométrie d'Absorption Atomique", Tome II : "Applications à l'analyse chimique", Masson, Paris, 1980.
4. BOULEGUE J., IYAMA J.T., CHARLOU J.L., JEDWAB J. - Earth and Planet. Sci. Lett. 1987, **83**, 363.
5. BENARD H. - Thèse, Univ. Paris VI, 1979.
6. DE KERSABIEC A.-M. - Thèse, Univ. Paris VI, 1982.
7. MIZUIKE A., PINTA M. - Pure and Appl. Chem. 1978, **50**, 1519.

8. LOSNO R. - Thèse, Univ. Paris VII, 1989.
9. KAHANE E. - *Actualités Scientifiques et Industrielles*, 1934, n° 167 et 168.
10. Analytical Methods Committee - *Analyst* 1959,**84**,214.
11. Méthode du C.I.I. (anonyme) : 3ème Coll.Européen et Méditerranéen, Budapest, 1972.
12. HOENIG M., VANDERSTAPPEN R. - *Analisis* 1978,**6**,312.
13. GLEIT C.E., HOLLAND W.D. - *Anal. Chem.* 1962,**34**,1454.
14. FABRY J., NANGNIOT P. - *Analisis* 1972,**1**,177.
15. CANTLE J.E. - "Atomic Absorption Spectrometry", Elsevier, 1982.
16. HAWK G.L., STRIMALTIS T. - *Advances in Laboratory Automation Robotics*, 1984, Publ. Zymark.
17. GOVINDARAJU K., MEVELLE G. - *J. Anal. Atom.Spectrom.* 1987,**2**,615.
18. CRESSER M.S. - "Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis", Butterworths, London, 1978.
19. DE KERSABIEC A.-M., BLANC G., PINTA M. - *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1985,**322**,731.
20. HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P., LIBOTON J. - *Analisis* 1979,**7**,104.
21. HOENIG M. - *Spectrochim. Acta* 1982,**37B**,929.
22. HOENIG M., DE BORGER R. - id. 1983,**38B**,873.
23. HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P. - id. 1983,**38B**,1179
24. HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P. - id. 1982,**37B**,817.
25. HOENIG M., SCOKART P.O., VAN HOEYWEGHEN P. - *Anal. Lett.* 1984,**17**,1947.
26. HOENIG M., VAN ELSSEN Y., VAN CAUTER R. - *Anal. Chem.* 1986,**58**,777.
27. HOENIG M., LIMA C., DUPIRE S. - *Analisis* 1982,**10**,132.
28. HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P. - *Intern. J. Anal. Chem.* 1986,**24**,193.
29. NAVEZ J. - Rapport Annuel, Musée Royal de l'Afrique Centrale, Tervuren, 1983.
30. DE KERSABIEC A.-M., ROGER G., *Bull. du B.R.G.M.* 1976,**5**.
31. VOINOVITCH I.A. - *Analisis* 1988,**16**,473.
32. BERGAMETTI G., DUTOT A.L., BUAT-MENARD P., LOSNO R., REMOUDAKIE. - *Tellus* 1988,**00B**.
33. HOENIG M. - *Amer. Clin. Prod.*, may 1986, 28.
34. HOENIG M. - *Analisis* 1990, sous presse.
35. HOENIG M. - travaux non publiés.

## 8. ANALYSE DES ECHANTILLONS SOLIDES

### 8.1. HISTORIQUE

Il existe depuis longtemps des méthodes d'analyse élémentaire particulièrement aptes au traitement d'échantillons solides sans mise en solution préalable ; c'est le cas de la spectrométrie d'émission d'arc et d'étincelle, la microanalyse à l'aide la sonde de Castaing, l'activation neutronique, la fluorescence des rayons X ...

La spectrométrie d'absorption atomique est par contre une méthode d'analyse de solutions ; en effet, la flamme étant la source d'atomisation et la seule envisagée initialement, l'échantillon y est introduit par nébulisation. Certains auteurs (1-5) ont cependant essayé d'introduire l'échantillon solide dans la flamme pour des applications ponctuelles privilégiant la rapidité sur la précision ; il est évident qu'elles supposaient une taille des particules solides suffisamment faible pour assurer leur dissociation dans la flamme.

Comparé à la spectrométrie d'absorption atomique en flamme, l'arrivée des atomiseurs électrothermiques a apporté un abaissement des limites de détection, qui restent encore malgré tout insuffisantes dans certains cas. L'amélioration de la sensibilité apporte toutefois un nouveau problème, directement associé : celui de la qualité des "blancs" résultant de l'utilisation de divers produits lors de la préparation des échantillons. Il s'est de ce fait avéré souhaitable de développer des méthodes pouvant être appliquées directement à l'échantillon en évitant sa mise en solution qui peut représenter une source non négligeable de contaminations ou de pertes (cf. partie 7).

Pour la plupart des cas, la dissolution de l'échantillon est un facteur limitant la rapidité d'exécution des analyses. Dans d'autres cas, la dilution nécessairement réalisée au cours de la minéralisation diminue les réelles possibilités offertes par la sensibilité de la technique. Enfin, pour les échantillons de très petite taille, les procédés de mise en solution sont pratiquement exclus.

Pour ces raisons, un effort considérable a porté ces dernières années sur l'étude de l'analyse directe d'échantillons solides de natures très diverses. On constate toutefois, que les atomiseurs électrothermiques commerciaux ont été initialement développés et étudiés

uniquement dans le but de l'analyse de solutions.

L'atomisation directe de solide s'accompagne très souvent d'absorptions non spécifiques résultant de la décomposition de l'échantillon ; ces absorptions importantes dépassent fréquemment 1 à 1,5 UA (fumées, lumière diffuse ...) ce qui exige une étude stricte de la programmation thermique et surtout une correction de ces absorptions à l'aide de l'effet Zeeman. L'analyse directe des solides nécessite donc inévitablement le recours à certains artifices et compromis d'adaptation, réalisé dans l'appareillage de la firme Grün, développé au départ exclusivement à cet effet. Certains acquis et avantages établis clairement pour l'analyse des solutions peuvent être de ce fait perdus lors de l'analyse directe des solides : il est donc nécessaire de tenir compte des désidérata particuliers concernant cette technique dans les développements futurs de l'appareillage.

Dès les années 70, Kerber et al. (6) appliquèrent l'échantillonnage solide à la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique pour déterminer des traces métalliques dans des matières synthétiques, du papier et des ongles. Les auteurs conclurent que la technique était utilisable dans de nombreux cas ; des limitations plus ou moins importantes apparaissaient toutefois suivant le type d'échantillons étudiés, principalement en raison de la non-représentativité de ce type d'échantillonnage se basant sur l'analyse de très faibles quantités.

Dans une voie intermédiaire entre l'analyse de liquides et celle de solides, Brady et al. (7) exploitèrent à la même époque l'analyse de solides mis préalablement en suspension dans l'eau.

Langmyhr et Wibetoe (8) ont réalisé un travail récapitulatif sur l'analyse d'échantillons solides et citent près de 500 références bibliographiques. Les auteurs en concluent que cette méthode réservée au dosage des éléments traces est applicable à divers types de matériaux dans un domaine de concentrations de l'analyte allant de  $0,1 \text{ ng.g}^{-1}$  à  $100 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ , avec une précision satisfaisante, et qu'elle se révèle particulièrement intéressante dans les domaines où de faibles quantités d'échantillon sont disponibles. Les mêmes auteurs (8) attirent toutefois l'attention sur les exigences dictées par l'échantillon lui-même. La nécessité de procéder à un broyage le plus fin possible est évidente. L'auteur a dressé une liste complète d'erreurs potentielles apportées par l'échantillonnage, notamment de celles réalisées dans les conditions les plus défavorables, où l'analyte n'est pas distribué de façon homogène dans l'échantillon, mais sous forme de particules distinctes. Dans ce cas, un broyage particulièrement poussé s'impose pour aboutir à des résultats représentatifs. Heureusement, l'homogénéité obtenue est généralement satisfaisante : il peut être supposé que dans la majorité des cas les éléments traces sont dispersés convenablement dans l'échantillon et que l'analyse correcte ne nécessite pas de précautions particulières concernant la finesse de broyage.

Plusieurs équipes de recherche participent activement aux développements et aux progrès concernant l'échantillonnage solide. Les méthodes s'avèrent souvent très prometteuses, la limite se situant généralement au niveau de la disponibilité d'étalons appropriés. Signalons à cet égard que la variété, le nombre et la qualité de matériaux de référence ne cessent d'augmenter : la tâche de l'analyste soumis actuellement aux problèmes d'échantillonnage solide en sera largement facilitée. Certains travaux ont déjà confirmé l'intérêt de l'échantillonnage solide : ils sont toutefois le plus souvent limités aux éléments volatils, tels le cadmium et le plomb. Le peu de résultats apparus dans la littérature concernant les éléments moins volatils ou réfractaires ne permet pas encore d'apprécier et de valider la technique d'un point de vue universel.

## 8.2. ANALYSE DIRECTE D'ECHANTILLONS SOLIDES

Dans ce but, l'utilisation de la spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique paraît très attractive. Comparée à l'analyse des solutions, l'analyse directe des solides offre plusieurs avantages :

- une possibilité d'analyse dans les cas où la quantité d'échantillon disponible est limitée, avantage intéressant la microanalyse,
- un gain de temps en évitant minéralisation et solubilisation,
- une réduction des risques de pertes et de contaminations possibles par les manipulations effectuées et les réactifs utilisés lors des mises en solution.

Cependant, certaines difficultés sont à souligner. La détermination de concentrations relativement élevées est limitée par le poids représentatif minimal introduit dans l'atomiseur. De plus, la représentativité de l'échantillon est liée à l'homogénéité de celui-ci, ce qui implique une attention particulière au cours de sa préparation ; en effet il est nécessaire de procéder à un broyage le plus fin possible pour obtenir une granulométrie convenable et homogène, particulièrement pour les matériaux non conducteurs qu'il faut souvent mélanger intimement à la poudre de graphite pour améliorer leur propriétés thermiques. Il est à noter également que certaines interférences peuvent être plus prononcées, car aucune simplification préalable de la matrice n'est assurée comme dans le cas d'une minéralisation séparée. Enfin, pour l'analyse directe d'échantillons solides, l'adjonction de modificateurs peut également poser des problèmes d'ordre pratique.

### 8.2.1. Appareillage

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la plupart des atomiseurs électrothermiques ont été développés dans le but de l'analyse des solutions. L'introduction directe de solides nécessite donc inévitablement l'utilisation de dispositifs particuliers d'adapta-

tion, dont plusieurs types existent déjà à l'heure actuelle, et sont décrits dans une publication de Kurfürst (9) ; les supports d'échantillon utilisés pour la pesée, le transfert et le mode d'introduction différent suivant le type d'atomiseur.

Tous les dispositifs tentent de se rapprocher du concept initial de la plate-forme, mais selon la réalisation du support inséré dans le tube, l'effet de plate-forme peut être plus ou moins important. Atsuya et al. (10) ont étudié l'influence éventuelle de la forme et de la taille d'une "mini-cup" et concluent que les variations en sensibilité et précision sont minimales d'un support à l'autre.

Frech et al. (11) ont étudié la détermination d'éléments traces dans les aciers et produits de graphite introduits directement dans un atomiseur isotherme développé dans leur propre laboratoire. Les auteurs suggèrent l'utilisation d'étalons appropriés, possédant une matrice similaire aux échantillons : l'étalonnage direct à l'aide de solutions simples affectait la justesse des déterminations.

Grobenski et al. (12) ont développé un dispositif spécial pour introduire des échantillons solides dans un atomiseur (Perkin-Elmer). De bons résultats seraient obtenus pour plusieurs étalons internationaux en se basant sur un étalonnage direct avec des solutions simples.

L'analyse directe d'échantillons solides nécessitant une correction particulièrement efficace des absorptions non spécifiques ; l'avantage est aux systèmes avec effet Zeeman, les mieux adaptés à la correction de niveaux élevés de fond spectral.

Toutes ces améliorations techniques sont sans doute l'une des causes du regain d'intérêt pour l'analyse directe d'échantillons solides. L'appareillage proposé par la firme Grün, dédié et adapté dans ce but, en est un exemple typique.

### 8.2.2. Applications

L'analyse sur échantillon solide est appliquée dans des domaines très divers, à de substances aussi bien organiques que minérales. Quel que soit le matériau analysé, la méthode est d'une grande sensibilité, ce qui implique une prise d'essai de quelques  $\mu\text{g}$  et la nécessité de recourir parfois à des raies secondaires pour augmenter le domaine analytique d'application.

Il peut être supposé que la facilité de l'analyse est liée à la volatilité relative de l'analyte et de la matrice ; de ce fait, ce sont les éléments volatils qui sont les plus faciles à déterminer dans des matrices plus ou moins réfractaires (Cd, Pb, ... dans les sols ou sédiments), alors que le dosage d'éléments réfractaires est le plus souvent réalisé dans des matrices relativement plus volatiles (Cr, V, ... dans les charbons).

La méthode trouve de nombreuses applications dans les domaines tels que la biologie, l'environnement, l'agroalimentaire ... ; nous ne donnerons que quelques exemples portant sur des matériaux nécessitant une méthodologie particulière.

#### 8.2.2.1. Matériaux géologiques

Plusieurs auteurs (13-16) ont déjà publié des résultats intéressants concernant cette technique et ont souligné les nombreuses difficultés dues à l'hétérogénéité et à la diversité des minéraux qui les constituent ; pour assurer une représentativité satisfaisante de la prise d'essai, de l'ordre de quelques mg, la granulométrie doit être inférieure à 40  $\mu\text{m}$  (17).

La composition minéralogique de ces matériaux explique en effet toute la complexité de la matrice et la difficulté d'en extraire l'élément trace quel que soit sa forme chimique ; dans les silicates, en particulier, des interférences physiques et chimiques peuvent perturber l'atomisation de l'analyte, ce qui se caractérise par l'apparition de double pics et de signaux d'absorption atténués. Pour palier à ces inconvénients, un ajout de graphite (qualité "spectrographique") intimement mélangé à l'échantillon, apporte une amélioration (18) :

- en facilitant un transfert de température plus rapide et plus homogène de l'atomiseur à l'échantillon, grâce à la conductivité thermique du graphite,
- en formant des eutectiques de points de fusion différents,
- en favorisant certaines réactions de réduction avec formation de carbures volatils,
- en évitant la formation de composés vitreux et réfractaires.

Ainsi le graphite joue le rôle d'un modificateur. Une étude effectuée par de Kersabiec et Benedetti (19) sur des roches et des sols a montré que, pour être efficace, une dilution minimale corrective dans du graphite devait être respectée ; celle-ci varie selon les échantillons et les éléments. A titre d'exemple, elle est de l'ordre de 2 pour le cadmium, de 10 pour le plomb et l'arsenic et de 30 pour l'antimoine. Au delà, le graphite n'a plus qu'un effet de dilution. Cependant, dans le cas d'éléments particulièrement volatils, un apport de graphite ne semble pas indispensable.

La même remarque peut être faite pour une matrice volatile tels les charbons dans lesquels les déterminations du plomb et du cadmium ne nécessitent pas la présence de graphite (20). Il est toutefois évident que pour des teneurs élevées une dilution dans le graphite s'impose (21).

L'établissement correct du programme électrothermique est particulièrement important dans l'analyse des solides ; les températures de décomposition et d'atomisation sont en général plus élevées qu'en milieu aqueux et doivent être optimisées en fonction



de la volatilité de l'analyte dans sa matrice. La forme du profil absorbance-temps dépend très largement des températures retenues ; des résultats précis et reproductibles ne sont dès lors obtenus qu'en intégrant la surface du pic (22).

Pour des valeurs de température de décomposition inférieures à 500°C (détermination du cadmium dans des charbons), des absorptions non spécifiques très importantes (diffusion de lumière) peuvent être présentes à l'atomisation et nécessitent une correction efficace ; l'effet Zeeman prend alors toute son importance en permettant de corriger efficacement des valeurs dépassant 1,5 UA.

Malgré l'optimisation de tous ces paramètres et l'ajout de graphite, un effet variable de matrice subsiste selon les diverses familles pétrographiques. La différence de pente peut être due à la forme chimique sous laquelle est engagé le cadmium, ou à la présence dans la matrice de composés qui peuvent favoriser l'atomisation et exalter le signal d'absorbance de ce dernier. Pour remédier à ces effets de matrice, certains auteurs ont étudié l'efficacité de modificateurs, ajoutés sous forme solide ou liquide. Des améliorations peuvent être parfois constatées (22), mais dans la majorité des cas, il semble difficile d'obtenir une même valeur d'absorbance pour une même quantité absolue d'analyte dans différentes matrices. Ces constatations expliquent donc l'importance du choix de l'étalonnage pour l'analyse des différents types de matériaux géologiques. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un étalonnage solide à partir d'échantillons de référence d'une même famille pétrographique (19).

Dans des conditions optimales de programmation thermique et avec l'apport de modificateurs spécifiques, l'étalonnage à l'aide d'une solution aqueuse peut cependant être envisagé pour une même famille de roches (19).

#### 8.2.2.2. Echantillons biologiques et de l'environnement

Il est inutile de rappeler le rôle important des éléments traces dans ces milieux ; ainsi par exemple des éléments comme le cobalt, le cuivre, le sélénium ou le zinc sont essentiels à la vie végétale et animale. D'autres, même en très faibles concentrations peuvent avoir des effets nocifs sur le milieu biologique ; c'est le cas du cadmium, du mercure, du plomb ou de l'arsenic. Un cas plus complexe est celui du sélénium, nécessaire à la vie animale qui devient toxique en dépassant une certaine concentration ; les seuils de nécessité et de toxicité sont relativement proches l'un de l'autre. D'autre part, la détermination de tels éléments étant souvent réalisée sur des micro-échantillons (les biopsies de l'ordre du milligramme par exemple), l'analyse directe prend alors tout son intérêt.

Les échantillons, généralement hydratés et volumineux, exigent une préparation consistant principalement soit en un séchage entre 75 et 100°C durant plusieurs heures,

soit en une lyophilisation, suivis d'un broyage (mortier d'agate) pour homogénéiser le résidu sec et faciliter la prise d'essai variant généralement de 0,1 à quelques mg.

Les conditions de programmation thermique du dispositif d'atomisation et les modes d'étalonnage de la méthode diffèrent selon l'échantillon analysé et le type d'atomiseur. La plate-forme ou des dispositifs analogues ("mini-cup", "probe", "boat" ...) sont souvent utilisés pour faciliter l'introduction de l'échantillon et obtenir des conditions plus isothermes d'atomisation, réduire les interférences et ainsi envisager un mode d'étalonnage simple à partir de solutions synthétiques. Pour la détermination des éléments réfractaires, l'introduction de l'échantillon se complique en raison de l'impossibilité d'utilisation de la plateforme ou d'un système similaire (cf. partie 6).

Chakrabarti et al. (23) ont réalisé une étude comparative de la détermination du plomb dans le foie de boeuf, à partir de trois différents supports d'atomisation ; soit directement à partir de la paroi du tube, soit en utilisant une plate-forme classique ou encore une plate-forme mobile ("probe"). Selon les auteurs, les trois techniques permettent d'aboutir à des résultats fiables, dans la mesure où les poids d'échantillons introduits ne dépassent pas 1 mg. Il faut toutefois noter ici que le dispositif d'alimentation électrique de l'atomiseur (Perkin-Elmer) a été modifié pour atteindre des vitesses de montée en température bien supérieures à celles réalisables par l'atomiseur d'origine. Le même travail décrit les effets bénéfiques de l'oxygène introduit dans le tube lors de l'étape de décomposition ; il empêche principalement la formation de résidus carbonés qui s'accumulent sur le support d'atomisation lors des analyses en série.

L'utilisation de la correction des absorptions non spécifiques à l'aide de l'effet Zeeman permet dans certains cas la suppression de l'étape de décomposition, ce qui peut éviter des pertes d'éléments volatils.

Nous donnons ci-dessous à titre d'information quelques exemples d'application d'analyse directe d'échantillons solides :

- Fleckenstein (24) détermine directement le mercure dans des échantillons d'origine végétale et animale : une prise d'essai de 1 à 2 mg de produit séché est disposée sur une nacelle et atomisée à 1 700°C, sans étape préliminaire. L'étalonnage est réalisé dans les mêmes conditions à l'aide d'étalons de référence de composition similaire aux échantillons. Les importantes absorptions non spécifiques, inévitables dans ce cas, sont efficacement corrigées à l'aide de l'effet Zeeman (appareillage Grün). Le même auteur procède de façon similaire pour la détermination de Cd, Cu, Pb et Zn dans des organismes aquatiques préparés par lyophilisation (25).
- Radziuk et al. (26) déterminent le sélénium dans les biopsies humaines ; l'addition de nitrate d'argent comme modificateur permet l'application d'une température de

décomposition de 1 100 à 1 200°C. Les auteurs utilisent la technique "cup-in-tube" (appareillage Perkin-Elmer) associée à une correction par effet Zeeman pour compenser les interférences spectrales dues au fer et aux phosphates.

- En utilisant un appareil avec effet Zeeman (Hitachi), Atsuya et al. (27) proposent une méthode de détermination de l'arsenic dans les huîtres. Les échantillons séchés et homogénéisés sont pesés directement (0,1 à 1 mg) dans une "mini-cup". Un modificateur mixte est ensuite ajouté (acides nitrique et sulfurique + nitrate de nickel). Le programme électrothermique se déroule de façon classique (100 - 700 - 2 500°C). Les auteurs comparent trois modes d'étalonnage (étalons de référence, étalonnage simple avec des solutions synthétiques, méthode des ajouts dosés). Les résultats indiquent que les trois techniques sont valables car aucun effet de matrice n'est observé en utilisant le modificateur cité.
- Kluessendorf et Grobecker (28) proposent l'analyse directe des éléments traces (Cd, Pb, Hg et Zn) comme moyen de contrôle vétérinaire d'organes animaux. Les mêmes auteurs utilisent également cette technique pour l'analyse d'organismes marins, frais ou séchés, et obtiennent des résultats concordants en comparant les deux cas. Ils préconisent l'utilisation de la spectrométrie Zeeman, des conditions isothermes d'atomisation et un contrôle des analyses à l'aide d'échantillons de référence dans le cas où l'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions aqueuses.
- Plusieurs travaux ont été consacrés à la détermination d'éléments traces (Pb, Cd, Zn, Cr ...) dans les particules atmosphériques (poussières). Les problèmes cités principalement sont plutôt ceux associés au mode de prélèvement et de l'introduction de l'échantillon dans l'atomiseur que ceux inhérents à la technique analytique même ; les particules sont généralement collectées sur un filtre membrane (29), par un dispositif électrostatique (30), ou, dans un cas particulier, directement sur graphite poreux servant ensuite de support d'atomisation (31,32).

### 8.3. ANALYSE DES ECHANTILLONS SOLIDES EN SUSPENSION (SLURRIES)

#### 8.3.1. Approche méthodologique

En 1974, Brady et al. proposent une alternative intéressante aux techniques d'analyse directe des solides : l'introduction dans l'atomiseur de l'échantillon sous forme de poudre suspendue dans l'eau déminéralisée, à l'aide d'une micropipette conventionnelle. Les auteurs obtiennent des résultats satisfaisants pour la détermination du plomb dans des échantillons de végétaux et du zinc dans des sédiments marins (7,33). Cette technique originale exploitant les propriétés des suspensions est restée sous silence

pratiquement toute une décennie : ce n'est que ces dernières années que l'on observe un regain considérable en faveur de cette technique. En effet, l'étude de la littérature récente permet de se rendre compte du nombre important de travaux consacrés à l'analyse de solides en suspension (34-40).

Hormis les problèmes de représentativité globale de l'échantillonnage discutés précédemment, le premier souci concernant la qualité de l'analyse d'un solide en suspension est lié à l'homogénéité même du milieu dans lequel l'aliquote de l'échantillon sera prélevée. Il est important de vérifier la stabilité des particules dans la phase liquide, leur vitesse de sédimentation et l'incidence de cette sédimentation sur la répétabilité des mesures. En pratique il s'avère essentiel que l'échantillon solide présente la granulométrie la plus fine possible et qu'un nombre représentatif de particules soit prélevé par le système d'échantillonnage pour assurer une reproductibilité satisfaisante. Conjointement, le degré de l'hétérogénéité de la suspension peut affecter aussi bien la répétabilité que la justesse finale de l'analyse.

L'homogénéité des suspensions peut être assurée par brassage continu à l'aide d'un mélangeur électrique, magnétique ou ultrasonique ; ceci est en pratique difficilement réalisable dans les micro-godets de l'échantillonneur, notamment dans le cas d'une automatisation des mesures ; le mélange de la suspension doit alors être réalisé manuellement à l'aide d'un micro-mélangeur juste avant le prélèvement de l'aliquote par le capillaire de l'échantillonneur. L'automatisation du procédé est réalisable ; un dispositif de ce genre a été récemment proposé par Perkin-Elmer (ultra-sons).

Cependant pour assurer une homogénéité satisfaisante des particules solides en phase liquide, une autre alternative consiste à former une suspension plus stable, réalisée par exemple dans un milieu possédant une viscosité plus élevée que l'eau (34,35) ou à l'aide d'agents thixotropiques, formant un gel (34). Etant donné que la stabilité des suspensions est assurée dans ces cas pour un certain laps de temps, l'automatisation des mesures à l'aide d'un échantillonneur courant peut être envisagée et l'analyse se déroule alors de façon similaire à celle des solutions.

Pour ces applications, il est nécessaire de constituer un milieu liquide assez universel pour pouvoir maintenir en suspension stabilisée aussi bien des particules légères, comme celles des tissus animaux lyophilisés ou de poudres végétales, que celles plus denses, des sédiments, sols et roches.

Il paraît de ce fait évident que les critères de stabilité des suspensions ne peuvent pas être basés sur la densité de la phase liquide qui entraîne plutôt des séparations indésirables. En revanche, sa viscosité élevée freine tout mouvement des particules et permet alors d'assurer une certaine stabilité de la suspension dans le temps. Simultanément, ce milieu doit être suffisamment fluide pour permettre des prélèvements

représentatifs et reproductibles par le capillaire de l'échantillonneur.

A cet égard, l'utilisation d'agents thixotropiques devraient représenter l'approche idéale en raison de la stabilité du gel formé. Une suspension réalisée dans ce type de milieu (Viscalex HV-30, Allied Colloids, par exemple) assure en effet une homogénéité durant un laps de temps pratiquement infini. Malheureusement, des inconvénients d'ordre technique limitent sérieusement son utilisation dans le but précité. En premier lieu, l'aspiration de l'aliquote de gel par le capillaire de l'échantillonneur s'effectue de façon difficile et est souvent accompagnée d'un prélèvement de petits amas de gel (et donc de suspension) sur sa paroi extérieure. Ceux-ci sont alors également introduits dans le tube et parfois libérés par frottement lors du passage du capillaire par l'ouverture d'introduction ; ceci peut conduire en pratique à une mauvaise répétabilité des mesures. D'autre part, l'étape de séchage est très critique pour ce type d'agents constitués de polymères acryliques. Leur décomposition donne souvent lieu à des projections qui entraînent des irrégularités dans les dosages.

Hoenig et al. (40,41) ont montré d'une part que la glycérine peut assez bien maintenir diverses particules en suspension (tissus animaux lyophilisés, poudres végétales, sols et sédiments finement broyés, ciments, poussières atmosphériques ...) et que d'autre part sa décomposition thermique, accompagnée de fumées, se produit déjà lors de l'étape de pyrolyse pour tous les éléments habituellement étudiés (au dessous de 400°C). La glycérine n'apporte dès lors aucun signal non spécifique lors de l'étape d'atomisation.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange de glycérine et d'eau déminéralisée (4 + 1). Des rapports plus élevés de glycérine entraînent des problèmes lors de l'aspiration et de l'injection de l'aliquote de suspension par le capillaire de l'échantillonneur.

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, l'échantillonnage direct d'échantillons solides ne peut, pour des raisons pratiques, que difficilement exploiter les améliorations apportées par les modificateurs. L'analyse des suspensions facilite en revanche largement cette possibilité : les modificateurs peuvent y être ajoutés directement ou séparément. Les quantités additionnées de modificateurs sont en principe similaires à celles ajoutées pour l'analyse des solutions. Ceci n'est pas surprenant : la matrice minérale du solide est tout à fait comparable à celle d'une solution obtenue par solubilisation du même échantillon.

Les mêmes modificateurs sont alors additionnés aux échantillons et aux étalons. Afin de compenser les effets possibles de différence de viscosités sur les volumes prélevés par le capillaire, les solutions d'étalons sont préparées dans le même milieu que les échantillons, avec une concentration identique en glycérine.

Les échantillons sous forme de poudres sont directement pesés dans les micro-godets de l'échantillonneur (généralement 1-100 mg). Après ajout d'un millilitre du mélange glycérine-eau, la suspension est homogénéisée à l'aide d'un micro-mélangeur. Le capillaire de l'échantillonneur prélève alors, comme pour une solution, un volume déterminé de la suspension dans la partie centrale du micro-godet (généralement 3 à 20  $\mu$ l) et l'introduit ensuite dans le tube ou sur la plate-forme. Ces volumes correspondent alors à une masse approximative de solide comprise entre 5  $\mu$ g et 2 mg selon la pesée initiale.

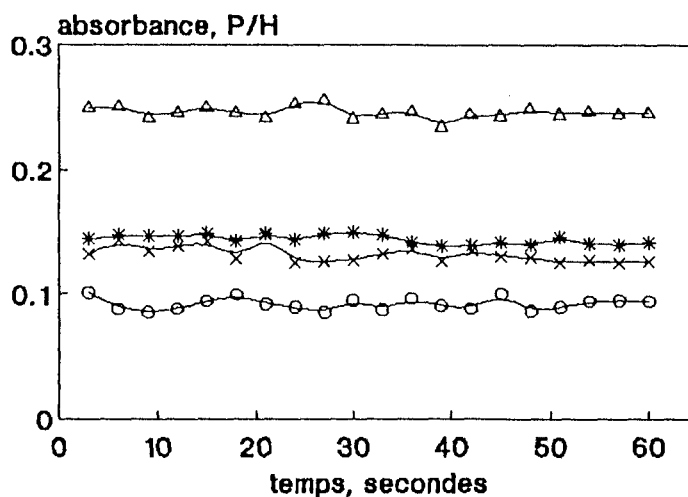


Fig. 8.1. - Test de répétabilité des mesures du cadmium pour différents types d'échantillons en suspension dans la glycérine ; aliquotes de 5 microlitres distribuées sur une plate-forme.

Courbes, du haut vers le bas : solution simple, Cd : 3 ppb ; tissu animal lyophilisé ; poudre végétale ; sédiment estuarien broyé.

La figure 8.1 montre, pour trois types d'échantillons, la répétabilité des mesures de cadmium durant une heure ; celle-ci illustre en réalité la stabilité des suspensions dans la glycérine. La rapidité du procédé autorise aisément plusieurs répétitions ; la cadence d'analyse est celle des solutions, et de toute façon plus élevée que celle de l'analyse directe du solide. Il faut également noter ici qu'en présence de concentrations trop élevées en analyte, et à l'inverse de l'échantillonnage solide direct, l'introduction de plus petits échantillons est aisément réalisable soit par introduction de volumes plus faibles dans l'atomiseur, soit par dilution réelle de la suspension dans la glycérine.

Mis à part une étape de séchage plus complexe en raison de la présence de glycérine, les programmes électrothermiques sont similaires à ceux utilisés pour des solutions correspondantes. Pour certains échantillons de nature organique, une amélioration est toutefois observée si l'étape de décomposition est partiellement menée sous oxygène.

Les échantillons sous forme de poudres sont directement pesés dans les micro-godets de l'échantillonneur (généralement 1-100 mg). Après ajout d'un millilitre du mélange glycérine-eau, la suspension est homogénéisée à l'aide d'un micro-mélangeur. Le capillaire de l'échantillonneur prélève alors, comme pour une solution, un volume déterminé de la suspension dans la partie centrale du micro-godet (généralement 3 à 20  $\mu$ l) et l'introduit ensuite dans le tube ou sur la plate-forme. Ces volumes correspondent alors à une masse approximative de solide comprise entre 5  $\mu$ g et 2 mg selon la pesée initiale.

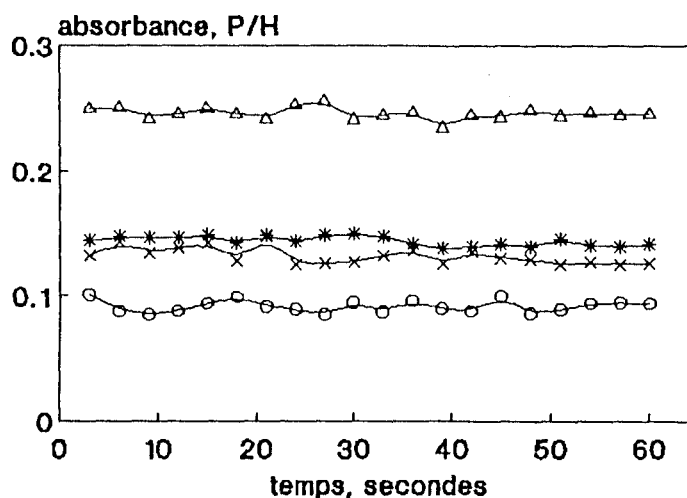


Fig. 8.1. - Test de répétabilité des mesures du cadmium pour différents types d'échantillons en suspension dans la glycérine ; aliquotes de 5 microlitres distribuées sur une plate-forme.

Courbes, du haut vers le bas : solution simple, Cd : 3 ppb ; tissu animal lyophilisé ; poudre végétale ; sédiment estuarien broyé.

La figure 8.1 montre, pour trois types d'échantillons, la répétabilité des mesures de cadmium durant une heure ; celle-ci illustre en réalité la stabilité des suspensions dans la glycérine. La rapidité du procédé autorise aisément plusieurs répétitions ; la cadence d'analyse est celle des solutions, et de toute façon plus élevée que celle de l'analyse directe du solide. Il faut également noter ici qu'en présence de concentrations trop élevées en analyte, et à l'inverse de l'échantillonnage solide direct, l'introduction de plus petits échantillons est aisément réalisable soit par introduction de volumes plus faibles dans l'atomiseur, soit par dilution réelle de la suspension dans la glycérine.

Mis à part une étape de séchage plus complexe en raison de la présence de glycérine, les programmes électrothermiques sont similaires à ceux utilisés pour des solutions correspondantes. Pour certains échantillons de nature organique, une amélioration est toutefois observée si l'étape de décomposition est partiellement menée sous oxygène.

Enfin, les niveaux d'absorptions non spécifiques générées par les suspensions sont sensiblement similaires à ceux produits par les mêmes échantillons préalablement minéralisés et analysés en tant que solutions.

### 8.3.2. Stabilité des suspensions en fonction du temps

Le principal inconvénient de la méthode réside dans la faible quantité de matière analysée pouvant présenter une certaine erreur liée à l'homogénéité et la représentativité de l'échantillonnage. Ce point a déjà été soulevé plus haut et illustré à la figure 8.1.

Il a été montré dans les travaux précités que la stabilité des particules dans la glycérine est satisfaisante dans la majeure partie des cas ; il reste bien sûr possible, éventuellement, de remélanger la suspension avant chaque prélèvement de l'aliquote analysée. Ceci entrave cependant toute possibilité d'automatisation des mesures et la technique perd alors une grande partie de son attrait.

C'est principalement lors de l'analyse d'échantillons contenant des particules relativement denses que ce genre de problème risque de se manifester. Nous pensons ici tout particulièrement aux sédiments, roches et sols dans lesquels les particules sont nettement plus denses que celles présentées par les tissus animaux ou végétaux. Pour ce type d'échantillons, il est donc nécessaire d'envisager le problème de stabilité des suspensions en fonction du temps.

Pour les particules solides prélevées par filtration dans des eaux estuariennes, on peut remarquer une bonne stabilité dans la glycérine, due sans doute à la présence presque exclusive de particules argileuses de faible densité (Fig. 8.2).

Sur la même figure, on peut également observer le comportement essentiellement différent de particules d'origine sédimentaire (sédiment de fond). Ce fait d'observation est sans doute à mettre en relation avec la présence de grains plus grossiers et/ou plus denses sédimentant plus rapidement dans la glycérine (cas du Cu, Cr et Ni).

En fonction de ces résultats, l'expérience suivante a été réalisée : après avoir pesé le sédiment dans le micro-godet du distributeur, 50  $\mu$ l d'acide nitrique concentré y ont été ajoutés ; l'échantillon ainsi traité a été laissé au repos durant une nuit avant l'addition de la glycérine.

Dans ce cas, la digestion partielle du sédiment est assurée et une partie des éléments traces sont mobilisés en solution. Seule une fraction des éléments dosés reste sous forme solide, mais ils seront dispensés dans l'atomiseur en même temps que les solutions enrichies. La prédigestion du sédiment mobilise la totalité de certains éléments traces, tels le cuivre ou le cadmium, tandis que d'autres, comme le chrome, représentés sous formes



moins solubles (oxydes) se comportent de manière différente. Ceci est illustré à la figure 8.3 pour le cas du cuivre et du chrome.

Afin de déterminer la partie réelle de éléments mobilisés, les suspensions ont été filtrées sur membrane ( $0,45 \mu\text{m}$ ) et les filtrats analysés. Dans les conditions appliquées, la totalité du cuivre se trouvait réellement en solution pour l'échantillon digéré, tandis que pour celui suspendu directement dans la glycérine, il restait 72% du cuivre sous forme solide. Dans le cas du chrome, le filtrat contenait 50% du total après prédigestion et 3% seulement quand celle-ci n'était pas appliquée.

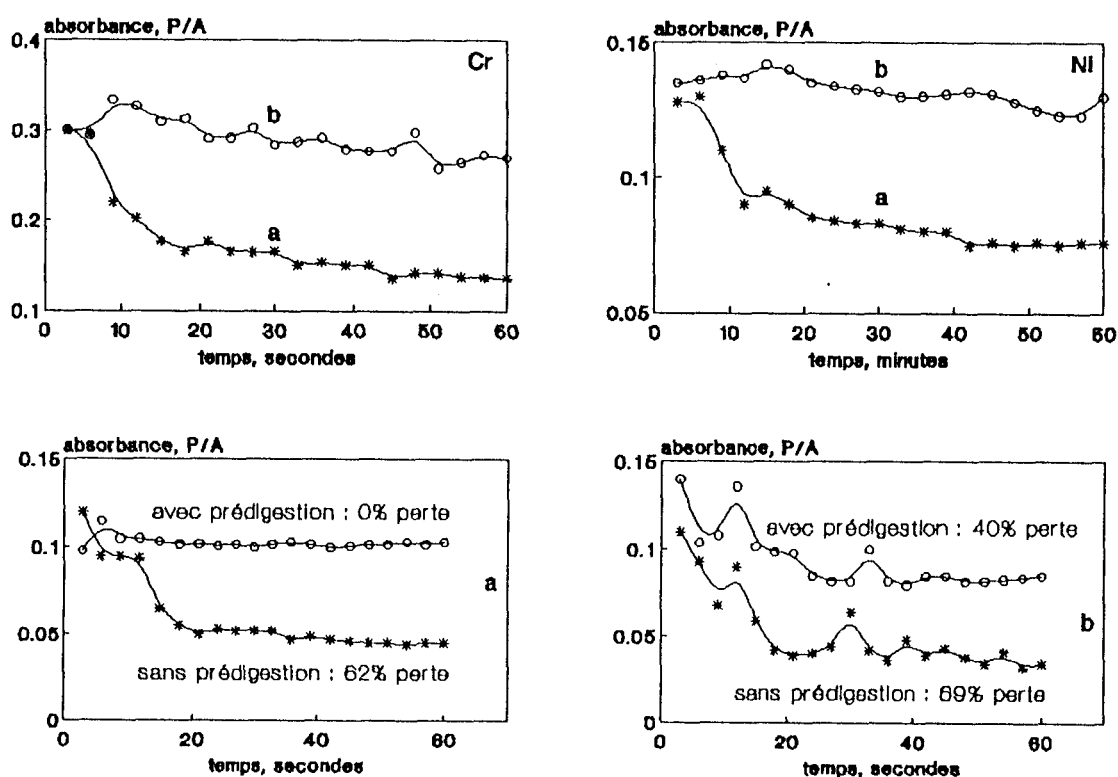


Fig. 8.2. - Stabilité des particules dans la glycérine en fonction du temps.

a : sédiment de fond broyé ( $< 20 \mu\text{m}$ ) b : matières en suspension recueillies dans des eaux estuariennes (filtration sur membrane  $0,45 \mu\text{m}$ ).

La figure 8.3 montre également la distribution plus hétérogène du chrome, due vraisemblablement à des formes particulières différentes de celles des autres éléments étudiés.

De façon générale, et ceci est particulièrement valable pour les sédiments, l'étape de prédigestion permet d'améliorer substantiellement la qualité des mesures, surtout si l'échantillon n'est pas remélangé avant chaque prélèvement par l'échantillonneur automatique.

Dans tous les cas on observe une stabilité dans le temps satisfaisante pour les matières en suspension, tandis que les sédiments de fond se déposent plus rapidement. Il en résulte une réduction du signal du chrome et du nickel, présents vraisemblablement dans les particules plus lourdes ou de dimensions plus élevées.

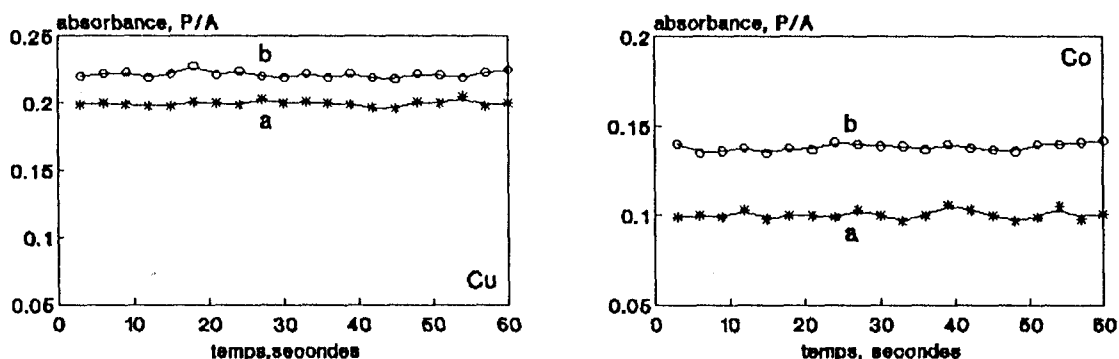


Fig. 8.3. - Effet d'une prédigestion acide ( $\text{HNO}_3$ ) sur la stabilité des signaux du cuivre et du chrome en fonction du temps (sédiment de fond).

Réduction du signal après 1 heure de repos des suspensions. a : cuivre ; b : chrome.

En utilisant un modificateur commun pour tous les éléments étudiés, l'échantillonnage des suspensions avec l'étape de prédigestion peut être entièrement automatisé en vue d'une analyse séquentielle multiélémentaire. C'est ce qui a été réalisé (42) avec succès pour six éléments traces (Cd, Pb, Cu, Cr, Co, Ni et Cr) dans des étalons internationaux de référence de sols et de sédiments (NBS, IAEA).

### 8.3.3. Représentativité de l'échantillonnage

Habituellement, des aliquotes de 5 à 20  $\mu\text{l}$  de suspension sont analysées, correspondant à une prise d'échantillon solide initial de 50 à 200  $\mu\text{g}$ .

Cependant, des prises d'essai de poids plus faibles sont parfois utilisées (environ 5  $\mu\text{g}$ ) après dilution de la suspension initiale, pour les cas où l'échantillon présente de trop fortes concentrations en analyte. Le nombre de particules effectivement analysées dans de telles circonstances est évalué à l'aide d'un modèle grossier, basé sur une prise de matière représentative d'un sédiment connu, relativement hétérogène (43). Celui-ci présuppose que toutes les particules soient sphériques et qu'elles aient toutes une densité de 2,5. Pour effectuer le calcul, le diamètre moyen de chaque classe granulométrique (déterminé préalablement) a été utilisé. Les résultats obtenus sont consignés au tableau 8.I.

Les analyses de sédiments à distribution granulométrique relativement fine portent alors sur un nombre considérable de particules, assurant ainsi une représentativité satisfaisante de l'échantillonnage. En pratique, une étape préalable de broyage augmente

encore la proportion de particules fines et ceci particulièrement dans le cas de sédiments ou de sols à granulométrie plus grossière. Il est également utile de rappeler qu'en général les éléments traces sont associés préférentiellement avec les particules fines (argiles, matière organique) ; ce fait réduit dans une large mesure l'erreur consécutive à l'existence de particules de taille plus élevée dans l'échantillon.

**Tableau 8.I - Représentativité d'une prise d'essai (5 microgrammes) d'un sédiment de distribution granulométrique connue**

fraction ( $\mu\text{m}$ )	% du poids	nombre approximatif de particules prélevées
< 4	34,5	165 000
< 8	17,6	3 100
< 16	6,0	130
< 32	8,1	20
< 50	6,8	4
> 50	27,0	1

#### 8.3.4. Détermination des éléments majeurs

Dans certains cas, l'alternative d'échantillonnage solide en SEEA peut être utilement exploitée pour la détermination d'éléments majeurs, dont la concentration est de l'ordre du % dans l'échantillon. L'aluminium, par exemple, représente un intérêt géochimique dans la mesure où la connaissance de sa teneur permet de normaliser les concentrations des métaux traces vis-à-vis de celles d'un élément majeur conservatif.

Il est évident que la SAAE ne se prête au départ que difficilement à ce type d'analyse : elle a été conçue en vue d'offrir la sensibilité la plus élevée possible. Montrons cependant sur le cas de l'aluminium dans les sédiments de quelle façon il y a lieu de procéder lors de ce type de détermination.

Premièrement, la sensibilité initiale de la technique doit être réduite dans une large mesure. Si l'élément majeur dosé présente plusieurs raies analytiques d'une part moins sensibles et d'autre part suffisamment énergétiques, le problème peut être résolu facilement à l'aide de cette possibilité (Mn, Fe ...). Dans le cas de l'aluminium, quelques raies alternatives moins sensibles sont renseignées ; leur énergie d'émission est toutefois trop faible pour pouvoir espérer une précision satisfaisante des mesures (rapport trop élevé signal/bruit).

Des dilutions démesurément élevées des suspensions n'étant également pas raisonnables, une autre alternative peut être alors envisagée. Lors de l'étape d'atomisation, un flux d'argon sera conservé (au lieu de son arrêt habituellement pratiqué) pour ainsi réduire intentionnellement le temps de résidence des atomes dans le volume d'observation. Il en résulte en pratique un abaissement de sensibilité pouvant atteindre au maximum  $1/700^{\text{ième}}$  de celle observée habituellement lors de la détermination de l'analyte en tant que trace (atomiseur Varian GTA-96, flux  $A_r = 3$  litres/min). La masse caractéristique  $m_0$  exhibée par l'aluminium est dans ce cas d'environ 750 pg Al/0,0044 UA.s (contre 5 pg dans les conditions normales) et l'étalonnage est réalisé avec une solution d'aluminium à  $10 \mu\text{g.ml}^{-1}$  (ppm). Les détails concernant le protocole analytique sont indiqués dans la partie 5.3.5. Cette alternative permet de déterminer avec une précision satisfaisante les teneurs d'aluminium dans les sédiments et dans les matières en suspension récoltées dans les eaux naturelles (concentrations comprises entre 5 et 10% sur matière sèche) par la technique d'échantillonnage des suspensions décrite plus haut. En pratique, des pesées de l'ordre de 3 mg sont portées à 1 ml ; cette suspension est ensuite diluée 10 à 30 fois avant l'analyse de volumes de 5  $\mu\text{l}$ . La validité de la méthodologie décrite a été vérifiée avec succès à l'aide d'étalons internationaux de référence (NBS, IAEA, National Research Council of Canada) (44).

#### 8.4. REFERENCES

1. PRUDNIKOV E.D. - Zh. Prikl. Spectrosk. 1972,17,352.
2. GOVINDARAJU K., MEVELLE G., CHOUARD C. - Bull. Soc. Fr. Ceram. 1972,96,47.
3. BASTIAANS G.J., HIEFTJE G.M., - Anal. Chem. 1974,49,901.
4. WINGE R.K., FASSEL V.A., KNISELEY R.N. - Appl. Spectrosc. 1971,25,636.
5. KANTOR T., POLOS L., FODOR P., PUNGOR E. - Talanta 1986,23,585.
6. KERBER J.D., KOCK A., PETERSON G.E. - At. Absorpt. Newsl. 1973,12,104.
7. BRADY D.V., MONTALVO J.G., GLOWACKI G., PISCIOTTA A. - Anal. Chim. Acta 1974,70,448.
8. LANGMYHR F.J., WIBETOE G. - Prog. Analyt. Atom. Spectrosc. 1985,8,1.
9. KURFUERST U. - Fresenius Z. Anal. Chem. 1985,322,660.
10. ATSUYA I., ITOH K. - Spectrochim. Acta 1983,38B,1259.
11. FRECH W., LUNDBERG E., BARBOOT M.M. - Anal. Chim. Acta 1981,131,45.
12. GROBENSKI Z., LEHMANN R., TAMM R., WELZ B. - Microchim. Acta 1982,1,115.
13. LANGMYHR F.J., STUBERGH J.R., THOMASSEN Y., HANSSEN J.E., DOLEZAL J. - Anal. Chim. Acta 1974,71,35.
14. KANE J.S. - Anal. Chim. Acta 1979,106,325.
15. WILSON A.D. - Analyst 1964,89,18.
16. KATSKOV D.A., KRUGLIKOVA L.P., L'VOV B.V. - Zh. Anal. Khim. 1975,30,238.
17. PINTA M., DE KERSABIEC A.-M., RICHARD M.L. - Analisis 1982,10,207.
18. ESSER P., KREBS B., KURFUERST U. - Communication au Second Solid Sampling Colloquia, Wetzlar, 1986.
19. DE KERSABIEC A.-M., BENEDETTI M.F. - Fresenius Z. Anal. Chem. 1987,328,342.
20. DE KERSABIEC A.-M., BENEDETTI M.F., BOULEGUE J. - Communication au Euroanalysis VI, Paris 1987.
21. MUNOZ F.E., CALVO A., LEON L.E. - Anal. Lett. 1983,16,835.

22. VOELLKOPF U., GROBENSKI Z., TAMM R., WELZ B. - *Analyst* 1985,110,573.
23. CHAKRABARTI C.L., KARWOWSKA R., HOLLEBONE B.R., JOHNSON P.M. - *Spectrochim. Acta* 1987,42B,1217.
24. FLECKENSTEIN J. - *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1985,322,704.
25. id., *ibid.* - 1987, 328, 396.
26. RADZIUK B., SAEED K., THOMASSEN Y. - *Communication au Third Solid sampling Colloquium, Wetzlar, 1988.*
27. ATSUYA I., ITOH K., AKATSUKA K., JIN K. - *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1987,326,53.
28. GROBECKER K.H., KLUESSENDORF B. - *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1985,322,673.
29. MOURA M.J.M.P., VASCONCELOS M.T.S.D., MACHADO A.A.S.C. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1987,2,451.
30. TORSI G., PALMISANO F. - *Spectrochim. Acta* 1986,41B,257.
31. CHAKRABARTI C.L., XIUREN HE, SHAOLE WU, SCHROEDER W.H. - *Spectrochim. Acta* 1987,42B,1227.
32. VOELLKOPF U., LEHMANN R., WEBER D. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1987,2,455.
33. BRADY D.V., MONTALVO J.G., JUNG J., CURRAN R.A. - *Atom. Absorpt. Newslett.* 1974,13,5.
34. LITTLEJOHN D., STEPHEN S.C., OTTAWAY J.M. - *Communication au 3rd BNASS, Bristol, 1986.*
35. HINDS M.W., JACKSON K.W. - *J. Anal. At. Spectrom.* 1987,2,441.
36. id., *ibid.* 1988,3,997.
37. EBDON L., EVANS E.H. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1987,2,317.
38. EBDON L., PARRY H.G.M. - *ibid.* 1987,2,39.
39. id., *ibid.* - 1987,2,131.
40. HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P. - *Anal. Chem.* 1986,58,2614.
41. HOENIG M. - *Communication au XXVe C.S.I., Toronto, 1987.*
42. HOENIG M., DE KERSABIEC A.-M. - *Communication au Third Solid Sampling Colloquium, Wetzlar, 1988.*
43. HOENIG M., REGNIER P., WOLLAST R. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1989, 4, 631.
44. HOENIG M., REGNIER P., CHOU L. - *J. Anal. Atom. Spectrom., soumis pour publication.*

## 9. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'ensemble des travaux présentés ici permet d'avancer des conclusions générales, qui peuvent d'ailleurs être appliquées partiellement à toute technique analytique utilisée dans le but de la détermination des éléments traces.

Comme nous l'avons observé à de nombreuses reprises, les erreurs les plus importantes sont réalisées lors des étapes de préparation de l'échantillon. Il s'agit d'une part de méthodes de mise en solution incomplètes, de pertes de l'analyte dues à des températures inadéquates de calcination ou à des phénomènes d'insolubilisation de celui-ci lors de la reprise acide des cendres. Les contaminations, d'autre part, peuvent également représenter un danger potentiel d'erreur lors de la préparation de l'échantillon. Enfin, l'utilisation d'agents de minéralisation et de mise en solution inadéquats, incompatibles avec les principes mêmes de la SAAE, peut également affecter la qualité finale de l'analyse. La détermination directe d'éléments traces dans les échantillons solides représente à cet égard le meilleur compromis, pour autant que l'échantillonnage et la technique analytique soient parfaitement maîtrisés.

En ce qui concerne la mesure de l'absorption atomique même, les interférences spectrales représentent actuellement une source d'erreurs nettement plus réduite qu'auparavant, en particulier dans les cas où la correction des signaux non spécifiques est réalisée par effet Zeeman, où l'appareillage utilise un dispositif performant de traitement des signaux et où un moyen efficace de visualisation de ceux-ci est assuré. Des améliorations indéniables de la situation concernant les niveaux d'absorption non spécifique ont été également apportées par l'introduction des modificateurs en SAAE.

D'autre part, l'utilisation conjointe de la plate-forme et des modificateurs a permis de réduire, dans une large mesure, les effets de matrice, aussi bien au niveau spectral que chimique : la possibilité d'élévation généralisée des températures de décomposition en présence de certains modificateurs entraîne l'élimination d'une partie plus importante de la matrice, préalablement à l'étape d'atomisation. Il en résulte une mesure plus spécifique, moins influencée par les perturbations. L'élaboration de modificateurs complexes permet en outre de simuler certains effets de matrice ou même d'en profiter parfois ; l'uniformi-

sation des signaux d'absorption en milieu simple et complexe devient alors souvent possible en facilitant ainsi considérablement l'analyse de routine.

Le point le plus critique de la SAAE reste actuellement lié à la qualité et à l'évolution variables du support d'atomisation : c'est précisément la détermination des éléments peu volatils qui reste sous la plus grande influence de cet état de faits. Une qualité supérieure des produits en graphite serait la bienvenue pour pallier ce type d'inconvénients qui invalident parfois les résultats analytiques de façon irrémédiable.

Enfin, toute méthodologie analytique développée doit être impérativement vérifiée à l'aide d'étalons de référence, ou au moins par un protocole analytique alternatif, seuls témoins objectifs de la qualité de la mise au point d'une méthode pour un type déterminé d'échantillon.

## RESUME

La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique compte parmi les techniques analytiques les plus récentes, permettant la détermination d'un grand nombre d'éléments à l'état de traces ou d'ultra-traces tout en profitant d'une sensibilité élevée et en répondant à des critères valables concernant la justesse et la précision des mesures. A l'heure actuelle, elle est devenue l'une des méthodes le plus utilisées par les spécialistes des sciences de l'environnement confrontés aux problèmes du dosage d'éléments traces dans l'écosystème terrestre. Dans d'autres domaines, pour diverses applications industrielles par exemple, elle s'avère souvent être l'outil analytique de choix en comparaison avec les autres techniques de spectroscopie atomique.

Les aspects pratiques de l'analyse des traces, les diverses causes d'erreurs et les moyens de les éviter ont été traités ici dans un but de mise au point d'un protocole particulier. Nous insistons, en particulier, sur les progrès récents aussi bien dans le domaine instrumental que méthodologique. La qualité finale de l'analyse se situe non seulement au niveau du dosage lui-même, mais aussi à celui de la préparation et de la manipulation de l'échantillon, parties indissociables d'un protocole analytique ; ces points importants sont donc discutés également.