

Possibilités d'exploitation de l'effet Zeeman pour la correction d'absorptions non spécifiques en absorption atomique



Applications pratiques

© Masson, Paris, 1982

M. PINTA (*), A. M. DE KERSABIEC (**) et M. L. RICHARD (*)

(*) Laboratoire de Spectrographie, ORSTOM, 93140 Bondy
(**) Laboratoire de Géologie Appliquée, Université Paris VI, place Jussieu, 75005 Paris

SUMMARY

Possible uses of the Zeeman effect in order to correct un-specific absorptions in atomic absorption. Practical applications

One of the main causes of error in atomic absorption results from a bad correction of un-specific absorptions. After recalling the Zeeman effect and the decomposition of spectral lines in a magnetic field, the various methods for correcting un-specific absorptions which make use of this effect are discussed.

The analysis of traces elements in silicates through atomic absorption requires a solutioning after the acid attack; the perchloric and sulphuric acids which are generally used beside hydrofluoric, hydrochloric and nitric acids give birth to high un-specific absorptions which are difficult to correct. The tests which were conducted from rock solutions show that it is possible to correct un-specific absorbances up to 1,3. It is even possible to get, from solid samples, peaks of specific absorption which are perfectly corrected. A study about accuracy is presented from direct analyses of solid samples. Some results are given from 30 to 100 ppb of cadmium.

RÉSUMÉ

Une des principales causes d'erreur en absorption atomique provient d'une mauvaise correction des absorptions non spécifiques. Après un rappel de l'effet Zeeman et de la décomposition des raies spectrales dans un champ magnétique, on discute des diverses méthodes de correction des absorptions non spécifiques exploitant cet effet.

L'analyse des silicates portant sur la détermination des éléments traces par absorption atomique fait souvent appel à une mise en solution après attaque acide; les acides perchlorique et sulfurique, généralement utilisés à côté des acides fluorhydrique, chlorhydrique ou nitrique, donnent lieu à de fortes absorptions non spécifiques difficiles à corriger. Les essais effectués à partir de solutions de roches montrent la possibilité de corriger des absorbances non spécifiques allant jusqu'à 1,3. Il est même possible d'obtenir, à partir d'échantillons solides, des pics d'absorption spécifiques parfaitement corrigés. Une étude de la précision est présentée à partir d'analyses directes d'échantillons solides. Quelques résultats sont donnés pour le cadmium au niveau de 30 à 100 ppb.

INTRODUCTION

L'une des principales causes d'erreur, aussi bien de précision que de justesse en absorption atomique électrothermique, provient d'absorptions non spécifiques insuffisamment corrigées. Celles-ci sont de deux types, principalement :

— des absorptions moléculaires dues à certains halogénures (KCl, KBr, CaCl₂, NaCl, etc.) se traduisant par de larges bandes entre 200 et 380 nm (Rousselet [16] et observées aussi bien dans les flammes que dans les fours ;

— des absorptions continues s'étendant pratiquement dans tout le spectre, dues à de fines particules solides ou liquides non décomposées et ayant pour effet de diffuser la lumière incidente. Ce phénomène est observé dans les flammes, lorsque la solution d'analyse est fortement chargée en sels minéraux et

plus fréquemment dans les fours où des fumées accompagnent l'atomisation.

Enfin, il faut citer les absorptions dues à la flamme elle-même, ou plus exactement aux radicaux et molécules qui résultent de la combustion; ces absorptions sont signalées surtout dans l'ultraviolet. Toutefois, ce dernier type d'absorption n'est pas gênant, n'ayant pas son origine dans la solution de l'échantillon d'analyse.

En fait, ce sont les absorptions non spécifiques dues aux particules non décomposées au moment de l'atomisation lorsque celle-ci est accomplie par voie électrothermique qui sont les plus perturbantes, souvent difficiles à corriger; elles peuvent atteindre 90 % et plus de l'absorption totale mesurée à partir de la radiation de résonance de l'élément dosé.

Initialement, le seul moyen de correction consistait à mesurer l'absorption non spécifique, à proximité de la radiation d'analyse et cela à partir d'une raie convenablement choisie, ce qui n'était d'ailleurs pas toujours facile.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1981, accepté le 29 septembre 1981.

Fonds Documentaire

N° : 2202 ex1

Cote B

Date : 29 DEC. 1982

B-

Depuis quelques années on utilise pour corriger les absorptions non spécifiques le spectre continu de l'hydrogène ou du deutérium. La mesure est faite à partir d'une bande suffisamment large (quelques nanomètres), sélectionnée dans le spectre de l'hydrogène et centrée sur la radiation d'analyse qui présente une largeur inférieure à 0,01 nm. Le rayonnement de la source hydrogène ou deutérium est aligné sur un deuxième canal suivant l'axe optique du faisceau analytique principal (premier canal). Le récepteur photoélectrique reçoit alternativement la raie d'analyse donnant la mesure de l'absorption totale, et la bande spectrale de l'hydrogène donnant la mesure des absorptions non spécifiques. C'est l'électronique du récepteur qui fait ensuite la différence pour délivrer l'absorption spécifique propre.

En fait, le procédé présente plusieurs lacunes : le spectre de l'hydrogène est limité à la région : 190-300 nm (maximum à 230 nm), le spectre du deutérium est plus intense et peut être utilisé de 190 à 380 nm. En pratique, au-dessous de 200 nm et au-dessus de 370 nm, la correction est très difficile. On a cherché à combler cette déficience, en particulier pour la région visible, avec des lampes à halogène ou halogène-tungstène ou encore à terres rares. Ces dernières sont encore peu utilisées.

D'autre part la correction des absorptions non spécifiques n'est en fait valable que si l'absorbance ne dépasse pas 0,5 (environ 70 % d'absorption) ; or, bien souvent, elle est au-delà de cette valeur.

Enfin, la méthode de correction exige, pour être juste, que les faisceaux incidents (radiation analytique et bande spectrale D₂ ou H₂) soient d'intensités aussi proches que possible et que leur trajet optique soit superposable. Ceci conduit souvent à travailler dans des conditions critiques qui ne sont plus les conditions optimales de fonctionnement des lampes à cathode creuse.

Si ces conditions ne sont pas remplies, on risque d'aboutir, tantôt à une sur-correction, tantôt à une sous-correction.

Toutes ces raisons ont incité les auteurs à rechercher d'autres moyens plus efficaces, plus vala-

bles pour corriger les absorptions non spécifiques, en particulier en absorption atomique électrothermique.

L'utilisation de l'effet Zeeman pourrait apporter une solution valable à ces problèmes.

RAPPEL DE L'EFFET ZEEMAN

C'est le phénomène de décomposition des raies spectrales que l'on observe lorsqu'une source lumineuse est placée dans un champ magnétique.

Les raies d'émission (ou d'absorption) du spectre sont « divisées » en multiplets à répartition symétrique par rapport à la fréquence de la raie pour laquelle le champ magnétique est nul.

L'effet Zeeman peut être mis en évidence à partir d'une source lumineuse placée dans l'entrefer d'un aimant ou d'un électro-aimant (fig. 1) dont les pièces polaires sont percées suivant leur axe afin de permettre l'observation parallèlement aux lignes de force du champ magnétique (dont la valeur doit être de quelques milliers de Gauss).

a) Si le champ est nul (H = 0), on observe la raie de longueur d'onde λ.

b) Si l'observation est faite dans la direction du champ magnétique (axe des pièces polaires), la radiation primitive λ a disparu et a été remplacée par un doublet dont les composantes sont polarisées circulairement, l'une à gauche, l'autre à droite (zone a de la figure).

c) Si l'observation est faite dans la direction perpendiculaire à celle du champ magnétique, on constate la présence d'un triplet (zone b de la figure) dont les trois composantes sont polarisées linéairement :

— la composante centrale, appelée π se trouve à la longueur d'onde λ ; elle transporte les vibrations parallèles à la direction du champ ;

— les composantes symétriques appelées σ et σ', se trouvent aux longueurs d'onde λ - Δλ et λ + Δλ ; elles transportent les vibrations perpendiculaires à la direction du champ.

La somme des intensités lumineuses π et σ est égale

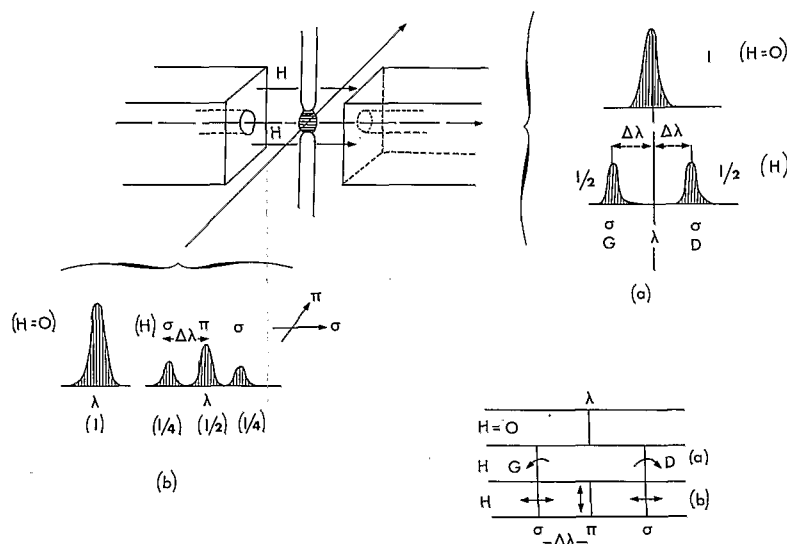


FIG. 1. — Principe de l'effet Zeeman.
a) Effet Zeeman longitudinal.
b) Effet Zeeman transversal.

FIG. 1. — Principle of Zeeman effect.
a) Longitudinal Zeeman effect.
b) Transverse Zeeman effect.

à l'intensité de la raie primaire (pour laquelle $H = 0$) et $I\pi = I\sigma + I\sigma'$ (avec $I\pi = I/2$ et $I\sigma = I/4$).

C'est généralement dans cette direction d'observation que l'effet Zeeman est mis à profit pour l'analyse par absorption atomique car l'absorption spécifique (celle due à l'élément dosé) ne se produit que sur π , alors que les absorptions parasites interviennent à la fois sur σ et σ' .

Exprimé sous forme de fréquence $\nu = \frac{1}{\lambda}$ l'écart $\Delta\nu$ est proportionnel à la valeur du champ (et ne dépend pas de ν) :

$$\Delta\nu = \pm \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{e}{m} H$$

e et m sont la charge et la masse de l'électron.

Pour $H = 30\,000$ Gauss, par exemple, la séparation est de l'ordre de quelque $1/10^6$ d'Angström.

Le phénomène décrit ci-dessus est généralement appelé effet Zeeman « normal » (tabl. I) ; c'est le cas le plus simple qui correspond à un triplet symétrique. Dans la plupart des cas, on obtient des multiplets plus difficiles à interpréter. On parle alors d'effet Zeeman « anormal » : le tableau I cite quelques exemples d'effets Zeeman « normal » et « anormal ».

APPAREILLAGE

Le champ magnétique peut être appliqué soit directement sur la source d'émission (effet Zeeman direct), soit sur la source d'atomisation (effet Zeeman inverse).

La spectrométrie qui fait appel à l'effet Zeeman direct utilise un champ magnétique perpendiculaire au flux émis (effet transversal) ; pour des raisons à la fois théoriques et pratiques, il semble que l'effet Zeeman longitudinal ne soit pas valable en association à l'effet Zeeman direct. L'effet Zeeman inverse peut, en revanche, être exploité avec effet transversal ou longitudinal. Enfin, une dernière possibilité qui retient l'attention des auteurs, est la modulation du champ magnétique à une fréquence donnée.

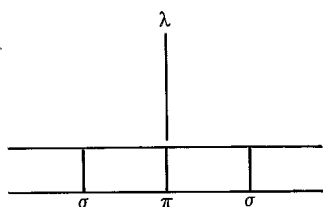
TABLEAU I.
TABLE I.

Effet Zeeman « normal ».

Normal Zeeman effect.

Ba	553,6 nm
Cd	228,8 nm
Pb	283,3 nm
	217,0 nm
Zn	213,8 nm

TRIPLET



Effet Zeeman « anormal ».

Anomalous Zeeman effect.

As	193,7 nm
Bi	223,1 nm
Cu	324,8 nm
Mn	279,5 nm
Se	196,0 nm
Hg	435,8 nm
Na	589,9 nm

MULTIPLÉT

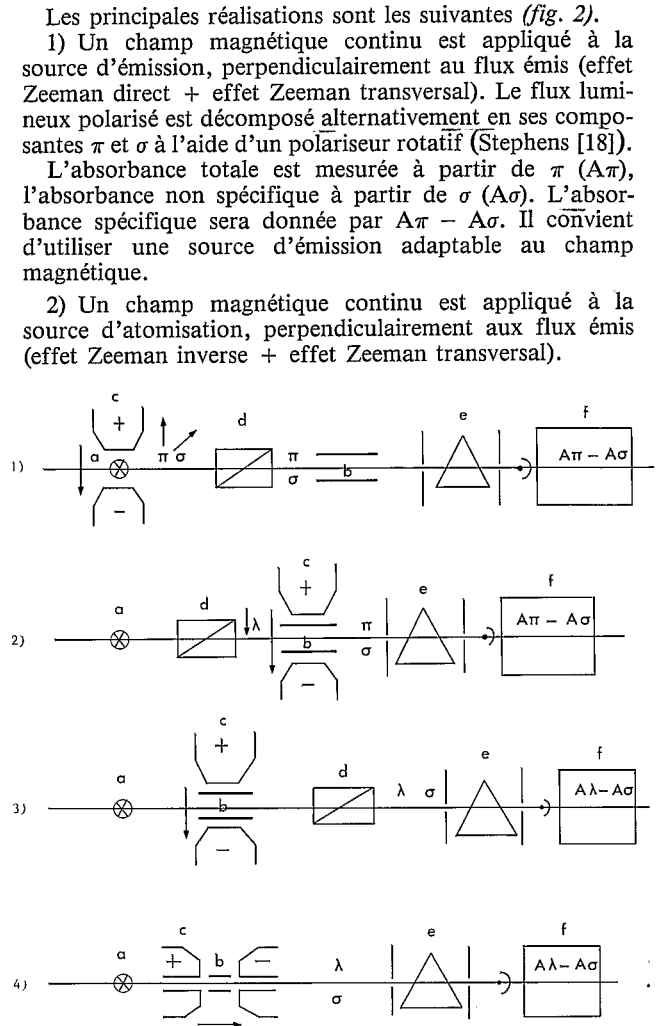
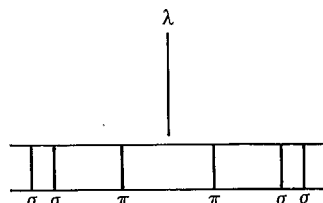


FIG. 2. — Principales configurations en spectrométrie Zeeman.

- a) Source d'émission.
- b) Source d'atomisation.
- c) Champ magnétique.
- d) Polariseur.
- e) Monochromateur.
- f) Récepteur de mesure.
- (1) Effet Zeeman transversal et direct, champ magnétique fixe, polariseur rotatif.
- (2) Effet Zeeman transversal et inverse, champ magnétique fixe, polariseur rotatif.
- (3) Effet Zeeman transversal et inverse, champ magnétique modulé, polariseur fixe.
- (4) Effet Zeeman longitudinal et inverse, champ magnétique modulé (sans polariseur).

FIG. 2. — Principal configurations in Zeeman spectrometry.

- a) Emission source.
- b) Atomization source.
- c) Magnet.
- d) Polarizer.
- e) Monochromator.
- f) Recorder.
- (1) Transverse and direct Zeeman effect, constant magnetic field, rotative polarizer.
- (2) Transverse and inverse Zeeman effect, constant magnetic field, rotative polarizer.
- (3) Transverse and inverse Zeeman effect, modulated magnetic field, constant polarizer.
- (4) Longitudinal and inverse Zeeman effect, modulated magnetic field, no polarizer.

Le flux émis par la source d'émission (lampe classique) est polarisé à l'aide d'un polariseur rotatif qui laisse passer alternativement le flux total, puis le flux polarisé perpendiculairement à la direction d'observation (axe optique). Lorsque c'est le flux total qui traverse la source d'atomisation, le récepteur enregistre l'absorption totale $A\pi$ sur la composante π ; lorsque le flux est polarisé perpendiculairement à l'axe optique, seules les composantes σ sont reçues par le récepteur qui enregistre l'absorption non spécifique ($A\sigma$). L'absorption spécifique résulte de la différence $A\pi - A\sigma$ (Yasuda *et al.* [20]).

3) Un champ magnétique modulé (à la fréquence de l'amplificateur de mesure) est appliqué à la source d'atomisation perpendiculairement au flux émis par la source d'émission (effet Zeeman inverse + effet Zeeman transversal). Le flux issu de la source d'atomisation est polarisé à l'aide d'un polariseur fixe. Le récepteur reçoit, en l'absence du champ, la radiation totale λ qui permet la mesure de l'absorbance totale, et lorsque le champ est établi, les radiations σ permettent de mesurer l'absorbance non spécifique. L'absorbance spécifique est ici $A\pi - A\sigma$ (Fernandez *et al.* [5]).

4) Un champ magnétique modulé (à la fréquence de l'amplificateur de mesure) est appliqué à la source d'atomisation parallèlement au flux émis par la source d'émission (effet Zeeman inverse et effet Zeeman longitudinal). La source d'émission est une lampe classique tandis que la source d'atomisation est un four de très petite dimension pour être placé dans l'entrefer de l'aimant. En l'absence de champ magnétique, le récepteur reçoit la radiation λ qui assure la mesure de l'absorbance totale $A\lambda$; lorsque le champ est établi (direction parallèle à l'axe optique), seules les radiations σ seront reçues par le récepteur; la mesure sera celle de l'absorbance non spécifique ($A\sigma$). L'absorbance spécifique sera $A\lambda - A\sigma$ (Liddell *et al.* [11]).

PRINCIPE D'UN SPECTROMÈTRE APPLIQUANT L'EFFET ZEEMAN TRANSVERSAL ET DIRECT

Il est schématiquement représenté *figure 3* et comprend :

1) Une source d'émission : il s'agit d'une lampe à vapeur métallique, à décharge entre électrodes. La décharge est placée au centre d'un champ magnétique obtenu à partir d'un aimant permanent; celui-ci est disposé de manière à ce que le champ magnétique soit perpendiculaire à l'axe optique. Le champ magnétique a pour but :

— de décomposer la raie d'analyse en un triplet (ou un multiplet),

— de polariser linéairement les composantes :

σ dans une direction perpendiculaire au champ,
 π dans une direction parallèle au champ.

2) Un changeur de phase : c'est un quartz piézo-électrique, oscillant à la fréquence de 80 Hz. Il a pour but de faire tourner de 90° , à la même fréquence, les plans de polarisation de π et σ .

3) Un générateur d'atomes : c'est un four en graphite à chauffage programmable en trois étapes. L'échantillon y est introduit, disposé dans une coupelle en graphite (principe de la « plate-forme de L'VOV »). Le balayage d'argon et le refroidissement à eau sont classiques.

4) Un analyseur : c'est un ensemble de lames minces en quartz placées obliquement par rapport à l'axe optique, sous un angle d'incidence déterminé (56°); il élimine par réflexion la composante horizontale qui est alternativement π et σ , de manière à ne laisser passer que les composantes verticales (qui sont encore alternativement π et σ).

5) Un monochromateur : l'appareil est équipé d'un réseau concave présentant une dispersion de 8 nm/mm (fentes 0,1-0,25 et 0,5 mm) : bande passante minimale 0,8 nm.

6) Un analyseur de mesure : il comprend un photomultiplicateur (190-800 nm) relié à un amplificateur logarithmique synchronisé avec le changeur de phase (fréquence 80 Hz) qui reçoit l'ensemble des radiations (π et σ) sans distinction, de manière à sortir sur

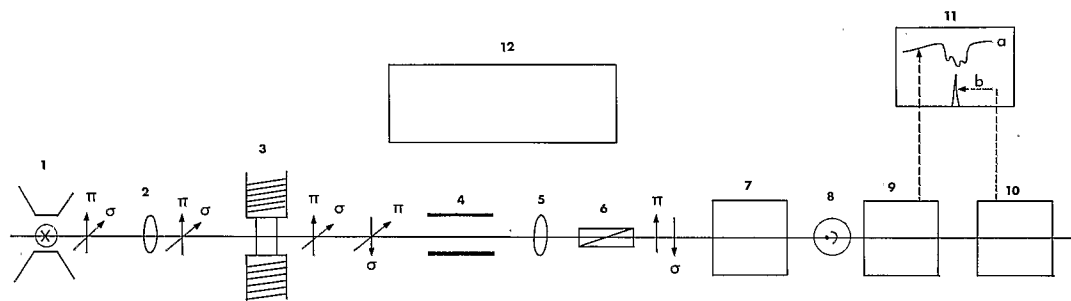


FIG. 3. — Schéma d'un spectromètre « Zeeman » à effet Zeeman transversal et direct (Erdmann et Grün).

- | | |
|---------------------------------|---|
| (1) Source et champ magnétique. | (8) Photomultiplicateur. |
| (2) Lentille. | (9) Amplificateur logarithmique. |
| (3) Changeur de phase. | (10) Amplificateur lock-in. |
| (4) Source d'atomisation. | (11) Récepteur : a) absorbance totale (π), b) absorbance spécifique ($\pi - \sigma$). |
| (5) Lentille. | (12) Microprocesseur. |
| (6) Polariseur. | |
| (7) Monochromateur. | |

FIG. 3. — Zeeman spectrometer (Erdmann and Grün) transverse and direct Zeeman effect.

- | | |
|---------------------------------|--|
| (1) Emission source and magnet. | (8) Photomultiplier. |
| (2) (5) Lens. | (9) Logarithmic amplifier. |
| (3) Phase changer. | (10) Lock-in amplifier. |
| (4) Atomization source. | (11) Recorder : a) total absorbance, b) specific absorbance. |
| (6) Polarizer. | (12) Microprocessor. |
| (7) Monochromator. | |

l'enregistreur les absorbances totales. A la suite de cet amplificateur est disposé un second amplificateur type lock-in, synchronisé avec le changeur de phase et dont le rôle est de mesurer alternativement les signaux π et σ pour sortir finalement un signal résultant de la différence $\pi - \sigma$, caractéristique de la mesure d'absorption atomique spécifique.

POSSIBILITÉS OFFERTES PAR LE PROCÉDÉ ZEEMAN

Un certain nombre d'avantages peuvent, dès à présent, être mis en avant. La spectroscopie Zeeman ainsi mise en œuvre est une méthode à double faisceau, dans toute l'acceptation du terme. Le faisceau de mesure et le faisceau de référence sont produits par une seule source lumineuse et passent par le même axe optique. Les variations d'intensité n'exercent donc aucune influence sur le signal.

En conséquence, les effets de fond qui résultent d'absorption non spécifique sont éliminés puisque la composante non décalée π de la raie de résonance, seule touchée par l'absorption spécifique, est continuellement comparée aux composantes σ .

On peut donc espérer une correction pratiquement totale des absorptions non spécifiques ; il en résultera une amélioration de la précision dans la plupart des cas. On peut même espérer le dosage direct sur échantillon solide.

Les difficultés d'équilibrage des faisceaux signalées plus haut, dans la méthode conventionnelle, disparaissent, ici, totalement ; alors que les absorptions non spécifiques ne devaient pas dépasser des densités optiques de 0,5 lorsque l'on utilise une lampe au deutérium comme correcteur de fond, l'application du procédé Zeeman permet de corriger des absorbances non spécifiques atteignant 1,3 soit 95 % d'absorption.

En spectrométrie Zeeman les absorptions non spécifiques vont réduire d'une fraction égale les différentes composantes du triplet ou du multiplet (π , σ), alors qu'en spectrométrie classique ces absorptions conduisent à un changement dans les rapports d'intensités (Stephens [19]). En conséquence, la correction « Zeeman » sera plus précise que la correction au « deutérium ».

En ce qui concerne les limites de détection, le facteur limitant reste le bruit de fond de la source de radiation, si bien qu'il est difficile de faire une comparaison avec l'absorption atomique classique. Si l'on considère maintenant la sensibilité en absorption atomique « Zeeman », la mesure d'absorbance est affectée par deux facteurs non rencontrés en absorption atomique classique. En premier lieu, l'absorbance est variable en fonction du champ magnétique (Fernandez *et al.* [4]) ; lorsque la force du champ magnétique diminue, l'absorption atomique non spécifique $A\sigma$ mesurée à partir des composantes σ augmente, et le signal spécifique corrigé $A\pi - A\sigma$ ou $A\pi/A\sigma$ diminue (Stephens [9]). En second lieu, lorsque la raie d'analyse est soumise à un effet Zeeman anormal, c'est-à-dire donnant lieu à un multiplet,

celle-ci est remplacée par deux composantes π décalée de part et d'autre de la raie initiale. Ce dédoublement de la radiation analytique va donner lieu, relativement à la raie initiale, à une baisse d'absorbance et cette baisse sera d'autant plus sensible que la force du champ magnétique sera grande. Si nous n'avons pas constaté de baisse caractéristique de sensibilité par rapport à l'absorption atomique classique avec des raies à effet Zeeman normal (Cd 228,8 nm, Pb 283,3 nm), nous avons, en revanche, constaté une baisse de sensibilité avec l'arsenic (raie : 193,7 nm, à effet Zeeman anormal).

APPLICATIONS

Les applications analytiques de l'effet Zeeman en absorption atomique électrothermique sont encore peu nombreuses. L'une des premières d'entre elles a été le dosage du mercure dans des milieux naturels proposés par Hadeishi *et al.* [7] en 1972. En fait, ce n'est qu'en 1975 que se sont multipliées les applications, celles-ci concernant essentiellement les milieux biologiques : notamment le cuivre, le cadmium, le plomb, le sélénium dans les tissus. Le *tableau II* cite quelques-unes de ces applications. Les auteurs s'attachent à montrer l'intérêt de l'effet Zeeman pour corriger les absorptions non spécifiques par rapport aux méthodes conventionnelles. Pratiquement toutes ces applications font appel à une atomisation électrothermique. Ce sont surtout les éléments volatils (Pb, Cd, Se, etc.) qui attirent l'attention des auteurs.

Nous nous proposons d'appliquer la méthode « Zeeman » à l'analyse des milieux minéraux géologiques et industriels, avec la détermination d'éléments volatils tels que le cadmium, l'arsenic, le plomb, le sélénium.

L'appareillage utilisé est le spectromètre Erdmann et Grün qui vient d'être décrit. Il va de soi que les résultats présentés sont loin d'être définitifs car nous ne prétendons pas avoir résolu tous les problèmes liés obligatoirement à l'application d'une méthode.

Généralement la mise en solution des roches et

TABLEAU II. — Application analytique de l'effet Zeeman en absorption atomique.

TABLE II. — Analytical application of Zeeman effect in atomic absorption.

Élément	Milieu	Concentration	Référence
Cu	Urine	70 ppm	HADEISHI <i>et al.</i> [8]
	Sang	0-10 ppm	DAWSON <i>et al.</i> [3]
Pb	NBS-foie de bœuf	0,34 ppm	KOSUMI <i>et al.</i> [10]
	Sang		LIDDELL <i>et al.</i> [11]
Cu	Eau de mer	0,5-2 ppb	FERNANDEZ <i>et al.</i> [4]
Pb	NaCl	0,1 ppm	FERNANDEZ <i>et al.</i> [4]
Se	Tissus biologiques	> 10 ppb	PEARSON <i>et al.</i> [15]
Mn	Sang	0,5-10 ppb	PLEBAN <i>et al.</i> [13]
Cd	Sang-urine	ppb	CERVELLI <i>et al.</i> [2]
Pb	Sang-urine	ppb	CERVELLI <i>et al.</i> [2]
Pb	Sang	trace	FRIGIERI <i>et al.</i> [6]
Se	Aliments	0,05-1 ppb	KAYKATY <i>et al.</i> [9]
Pb	Sang-urine	> 3 ppb	PLEBAN <i>et al.</i> [13]
Sb	Plantes		NAKAMURA <i>et al.</i> [12]

minéraux silicatés met en jeu une attaque à l'aide d'acides fluorhydrique, perchlorique ou sulfurique. Les excès d'acide (HClO_4 , H_2SO_4) sont pratiquement impossibles à éliminer complètement, au risque de perdre une partie des éléments à doser.

Ceci conduit lors du dosage à une production d'abondantes fumées de sels ou d'acides, avec pour conséquences de fortes absorptions non spécifiques dont les absorbances peuvent dépasser les valeurs 1 ou 1,3 (90 ou 95 % d'absorption). Il est vrai qu'une attaque uniquement nitrique se prête mieux à l'analyse par absorption atomique électrothermique, mais nous avons constaté maintes fois, en particulier pour les minerais, une solubilisation insuffisante, notamment pour l'arsenic ; une attaque à l'eau régale suivie d'une reprise nitrique peut être préférable.

Si la mise en solution faite, par exemple, à partir de 0,5 g dans un volume final de 50 ml, résout le problème de la représentativité de l'essai, elle peut dans certains cas conduire à une perte de sensibilité. En effet, les volumes de solution, limités au four d'atomisation, sont de l'ordre de 10 à 50 μl , soit en moyenne 20 μl , ce qui correspond à une quantité absolue initiale de 0,1 mg d'échantillon. Pour certains éléments en très faibles teneurs : sélénium, cadmium..., une telle prise d'essai peut être insuffisante. L'utilisation de plus grandes quantités d'échantillon (100 à 200 μl de solution) conduit à des absorptions non spécifiques de plus en plus difficiles à corriger par la technique classique.

RÉPÉTABILITÉ ET CORRECTION D'ABSORPTION NON SPÉCIFIQUE

Il a été montré (Benard [1]) que l'atomisation du cadmium à partir de solutions de roches exigeait l'addition d'acide phosphorique afin d'éviter des pertes à l'étape « décomposition ».

La figure 4 est un enregistrement de l'absorbance du cadmium d'une solution de roche étalon en onze répétitions, additionnée d'acide phosphorique (800 ppm).

Il nous a paru intéressant de rechercher si cette nouvelle méthode de correction de fond était susceptible d'améliorer la précision analytique au niveau des mesures d'absorbance, et ceci comparativement à l'absorption atomique électrothermique classique. Le tableau III montre les résultats comparatifs obtenus en spectrométrie Zeeman, en spectrométrie classique (PE HGA 72) et en spectrométrie avec atomisation par chauffage rapide (2 000 °C/s) sur PE HGA 500 ; dans ces conditions, le cadmium est atomisé à 150 °C avant volatilisation ou décomposition de la matrice, si bien que l'acide phosphorique n'est plus nécessaire. On remarquera que les résultats des colonnes n° 1 (Zeeman) et n° 3 (PE 500) sont tout à fait comparables.

L'erreur liée à la préparation de l'échantillon n'étant pas prise en compte dans cette valeur, nous avons déterminé l'erreur analytique totale en traitant en six répétitions le même échantillon de roche. Nous aboutissons à un coefficient de variation de 7,24 % : colonne n° 4.

SENSIBILITÉ — ÉTALONNAGE — JUSTESSE

Il a été dit et écrit que la sensibilité en absorption atomique Zeeman était inférieure à celle obtenue en spectrométrie classique et ceci, particulièrement lorsque la raie d'analyse donne lieu à une décomposition en multiplet (effet Zeeman anormal).

La figure 5 montre des étalonnages cadmium comparés obtenus à partir de solutions, en spectrométrie Zeeman et en spectrométrie classique (PE HGA 500). Nous nous garderons de conclure que la spectrométrie Zeeman est plus sensible pour le cadmium que la spectrométrie classique ; en effet, ces deux courbes sont obtenues dans des conditions différentes et l'on remarquera que la dispersion des mesures est plus faible dans l'étalonnage PE HGA 500, ce qui permet d'expanser 1,5 ou 2 fois les mesures. Nous disons seulement que les sensibilités sont comparables, en rappelant que la radiation d'analyse du cadmium est la raie λ 228,8 nm soumise à un effet Zeeman nor-

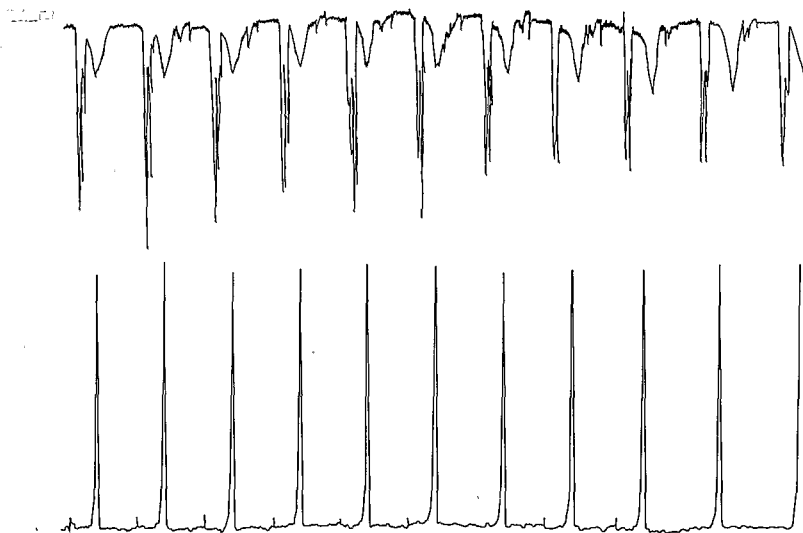


FIG. 4. — Diagramme de répétibilité.

- a) Absorbance totale non corrigée.
- b) Absorbance corrigée selon « Zeeman ».

FIG. 4. — Repeatability diagram.

- a) Total absorbance.
- b) Corrected absorbance by Zeeman effect.

TABLEAU III. — Répétabilité des mesures d'absorbance sur le cadmium dans les roches.
Répétabilité analytique à partir du basalte étalon BCR 1 (90 ppb) et du granite GH (46 ppb).

TABLE III. — Repeatability of absorbance measures on cadmium in rocks.
Analytical repeatability from standard basalt BCR 1 (90 ppb) and granit GH (46 ppb).

	Zeeman (1) solution BCR 1 HNO ₃ + H ₃ PO ₄ 10 µl	PE-HGA 72 (1) solution BCR 1 HNO ₃ + H ₃ PO ₄ 10 µl	PE-HGA 500 (2) solution BCR 1 HNO ₃ 10 µl	Zeeman (1) Analyse totale solution BCR 1 6 répétitions 10 µl	Zeeman solide + graphite granite GH
N	12	12	12	6	8
\bar{x}	96	79	80	97	51,13
s	1,48	10,11	1,13	7	4,67
C.V. %	1,54	15,02	1,41	7,24	9,14

(1) Attaque (1 g) par HF + HNO₃ + HCl et reprise par 100 ml HNO₃ 5 % + H₃PO₄ 0,08 % ; Cd ≠ 0,9 ng/ml.
(2) Attaque (1 g) par HF + HNO₃ + HCl et reprise par 100 ml HNO₃ 5 % ; Cd ≠ 0,9 ng/ml.

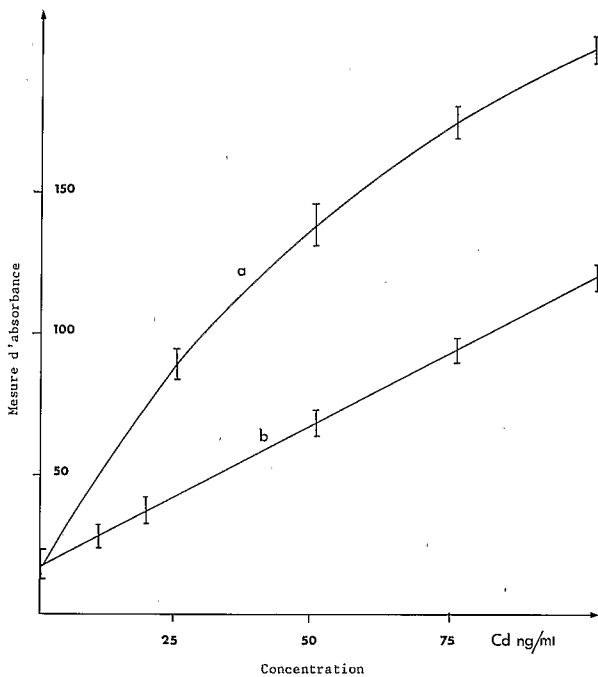


FIG. 5. — Courbes d'étalonnage du cadmium.

a) Spectromètre Zeeman.
b) Spectromètre classique (PE HGA 500).

Programme de chauffage :

Zeeman	HGA 500
I 150 °C, 10 s	100 °C, 10 s
II 400 °C, 30 s	4009 °C, 15 s
III 2 600 °C, 5 s	1 800 °C, 4 s

FIG. 5. — Calibration curves of cadmium.

a) Zeeman spectrometer.
b) PE HGA 500 spectrometer.

Heating program :

Zeeman	HGA 500
I 150 °C, 10 s	100 °C, 10 s
II 400 °C, 30 s	4009 °C, 15 s
III 2 600 °C, 5 s	1 800 °C, 4 s

mal. Il n'en va pas de même avec l'arsenic qui paraît présenter des absorbances moins sensibles en spectrométrie Zeeman, mais ceci devra être confirmé. La raie As 193,7 nm donne un multiplet.

La figure 6 représente les étalonnages comparés obtenus à partir de solutions synthétiques simples (milieu nitrique 1 % + phosphorique 0,08 % (I) et à partir de solutions de roches étalons (BR, GA, GSP₁, BCR₁) (II). La comparaison des deux courbes met en évidence un net effet de matrice dont il conviendra de tenir compte ; d'autre part, la dispersion des points de la courbe II peut provenir soit d'un effet de matrice différent d'un échantillon à l'autre, soit d'une erreur de précision, soit enfin de l'incertitude de la valeur retenue car les valeurs considérées sont, en fait, des valeurs d'orientation données sous toute réserve.

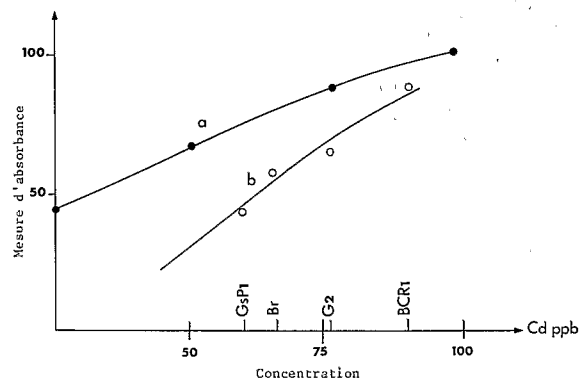


FIG. 6. — Courbes d'étalonnage du cadmium.

a) Solutions synthétiques.
b) Solutions de roches étalons.

Milieu : HNO₃ 5 % + H₃PO₄ 800 ppm.

Programme : I : 150 °C, 20 s. II : 500 °C, 40 s. III : 2 600 °C, 5 s.

FIG. 6. — Calibration curves of cadmium.

a) Synthetic solutions.
b) Standard rocks solutions.

Solution : HNO₃ 5 % + H₃PO₄ 0,08 %.

Heating program : I : 150 °C, 20 s. II : 500 °C, 40 s. III : 2 600 °C, 5 s.

ANALYSE DIRECTE SUR SOLIDES

L'efficacité de la correction de fond a été mise en évidence et les applications qui vont être présentées le confirmeront très largement. Il a été établi que les absorptions non spécifiques pouvaient être corrigées pratiquement dans la mesure où le pourcentage d'absorption ne dépasse pas 95 %. En conséquence, les causes d'erreur inhérentes aux absorptions non spécifiques mal corrigées ou insuffisamment corrigées en absorption atomique traditionnelle, sont réduites au minimum, voire même totalement corrigées. Dans ces conditions, on a été amené à traiter au four, directement, l'échantillon solide pour tenter d'en sortir un pic d'absorption spécifique, convenablement corrigé. Ceci a été fait, en particulier, pour le cadmium des roches naturelles.

Le diagramme présenté *figure 7* montre l'enregistrement des absorptions spécifiques et totales obtenues à partir d'un granite (GH) contenant 46 ppb de cadmium dont des quantités de 1,9 à 5,6 mg ont été atomisées après simple mélange (1/1) avec du graphite. La partie basse du diagramme montre l'absorption totale comprenant, au moment de l'atomisation, toute une série de pics mal différenciés, et la partie haute les pics spécifiques corrigés sur le principe Zeeman.

Chaque fois qu'un tel essai a été tenté en spectrométrie d'absorption atomique classique avec correction de fond au deutérium, nous n'avons jamais pu obtenir de pic spécifique et, par là même, répétable.

Il s'agit de savoir si la méthode de correction Zeeman allait permettre l'analyse directe de solide, compte tenu du fait que

1) les prises d'essai (1 à 4 mg) devront être exactes et représentatives,

2) l'on va se trouver dans des conditions propices à la présence d'absorptions non spécifiques.

Le résultat présenté dans la cinquième colonne du *tableau III* est acquis à partir d'un échantillon de granite mélangé à de la poudre de graphite (50 + 50 mg) ; des fractions aliquotes de 2 à 5 mg sont traitées au four.

Le coefficient de variation est déterminé à partir des absorbances exprimées en concentrations, tenant compte du poids traité.

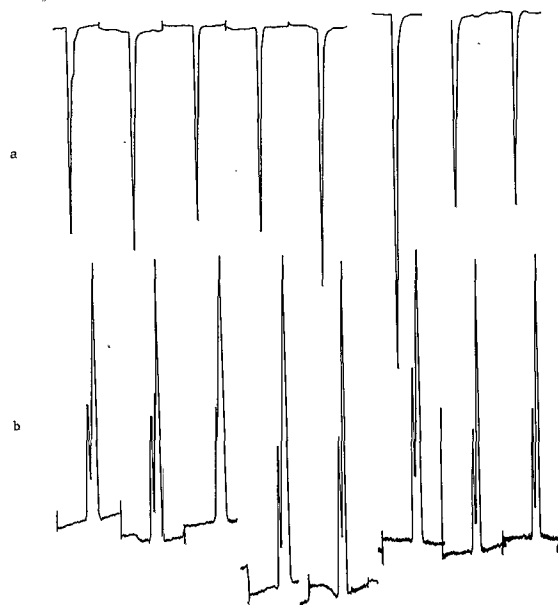


FIG. 7. — Diagramme du cadmium : absorbances spécifiques a) et non spécifiques b).

FIG. 7. — Diagram of cadmium : specific absorbances a), non specific absorbances b).

Le coefficient de variation ainsi trouvé (9,14 %) doit être considéré comme acceptable dans un premier temps. Il est entendu que l'erreur a plusieurs causes que nous nous proposons d'étudier par la suite :

- 1) erreur de pesée : 2 à 4 mg pesés à 0,1 mg ;
- 2) hétérogénéité de l'échantillon ou défaut de représentativité de la prise d'essai,
- 3) erreur inhérente à l'atomisation.

La question la plus importante est de connaître la représentativité de la prise d'essai, autrement dit, la part d'erreur due à l'hétérogénéité de l'échantillon. Pour déterminer les conditions optimales à la préparation de l'échantillon, l'essai suivant a été réalisé : L'échantillon est de granulométrie inférieure à 100 μm .

Des quantités de 25, 50, 100, 200 mg sont mélangées à des poids équivalents de poudre de graphite (graphite de très haute pureté).

FIG. 8. — Analyse directe sur échantillons solides.

Programme : I : 300 °C, 20 s. II : pas de phase. III : 2 600 °C, 5 s.

a) Mélange : échantillon + graphite 25 + 25, prise d'essai : 1,5 à 4 mg.

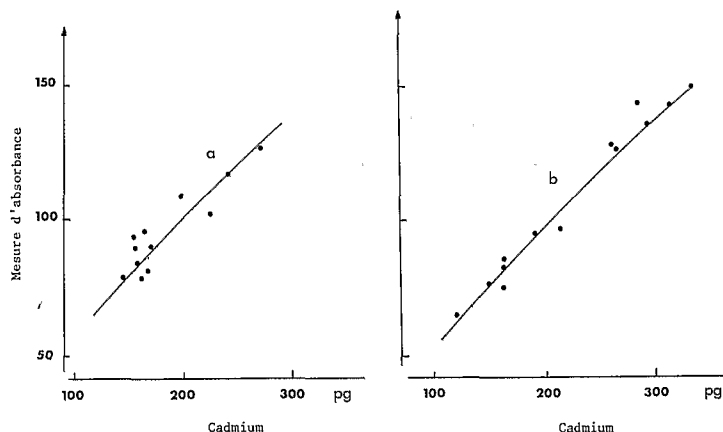
b) Mélange : échantillon + graphite 200 + 200, prise d'essai : 1,5 à 5 mg.

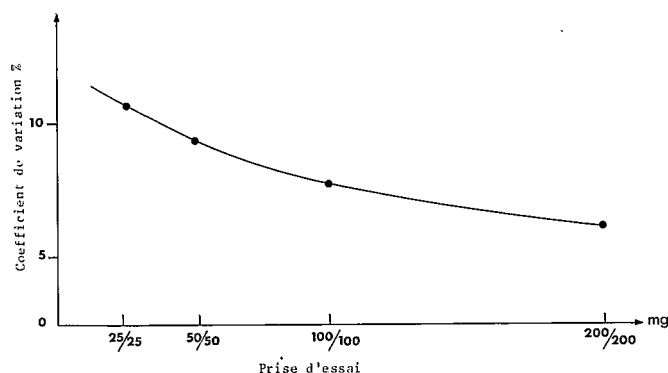
FIG. 8. — Direct analysis on solid samples.

Heating program : I : 300 °C, 20 s. II : no. III : 2 600 °C, 5 s.

a) Mix. : sample + graphite 25 + 25 mg, sampling 1,5 à 4 mg.

b) Mix : sample + graphite 200 + 200 mg, sampling 1,5 à 5 mg.





Des fractions aliquotes de chaque préparation sont analysées à partir de 12 prises d'essai de 1,5 à 5 mg dans des conditions de programmation thermique établies au préalable. Les résultats sont portées sur des courbes (fig. 8) définies en ordonnée par l'absorbance, en abscisse par la quantité théorique de cadmium dans l'essai.

A partir de la courbe moyenne on détermine de nouvelles concentrations ; celles-ci permettent de calculer des coefficients de variation en fonction de la prise d'essai initiale : 25, 50, 100 ou 200 mg.

Les résultats sont les suivants :

mélanges	25/25	50/50	100/100	200/200
CV. %	10,76	9,43	8,18	6,72

La courbe de la figure 9 représente l'évolution du coefficient en fonction de la prise d'essai. On peut faire les remarques suivantes :

— L'erreur résulte :

- de l'hétérogénéité de l'échantillon,
- de la précision de la pesée de la prise d'essai,
- des conditions instrumentales.

Si l'on compare les erreurs résultant des mélanges 100/100 et 200/200 on peut constater que celles-ci sont du même ordre de grandeur que l'erreur de l'analyse comprenant une mise en solution suivie de la mesure d'absorption.

Ainsi, bien que la quantité d'échantillon traitée au four soit très faible (0,7 à 2 mg), il est possible d'effectuer l'analyse directement sur l'échantillon solide, avec une erreur inférieure à 7 %.

Cette erreur devrait pouvoir être réduite. Nous avons travaillé avec une microbalance à 1/10 mg, ce qui laisse une erreur possible de l'ordre de 5 %. L'erreur de pesée peut donc avoir une part importante.

Des résultats semblables ont été obtenus sur le sélénium dans des grès argileux, dans une gamme de teneurs de 5 à 50 ppm, et sur l'arsenic dans des roches silicatées, type syénite, granite, basalte, de 1 à 20 ppm.

CONCLUSION

Nous avons affaire à une technique nouvelle, certainement appelée à d'intéressants développements donnant lieu à des applications nombreuses et variées. Notre étude a débuté avec le cadmium pour lequel l'analyse instrumentale est relativement sim-

FIG. 9. — Analyse directe sur échantillon solide. Évolution du coefficient de variation en fonction de la préparation de l'échantillon.

FIG. 9. — Direct analysis on solid samples. Evolution of variation coefficient with sample preparation.

ple, du fait de la décomposition de la raie 228,8 nm en un triplet, par effet Zeeman « normal ». En contrepartie, des difficultés sont liées à ce problème analytique particulier : elles sont dues à la très basse teneur en cadmium des matériaux géologiques étudiés, aux conditions de mise en solution, et à l'absence d'échantillons de référence à teneur « certifiée ». Une étude systématique a été faite sur le plan méthodologique et a permis d'optimiser certains paramètres. En ce qui concerne la correction des absorptions non spécifiques, on a pu démontrer que l'absorption atomique avec effet Zeeman se montre particulièrement efficace. La disparition de l'une des causes d'erreur la plus importante laisse entrevoir une nouvelle orientation de la spectrométrie d'absorption atomique vers l'analyse et la microanalyse d'échantillons solides. Du même coup, on élimine les causes d'erreur dues à l'atomisation et également celles liées à la préparation de l'échantillon. Nous ne prétendons pas, cependant, avoir résolu tous les problèmes, en particulier ceux qui concernent l'étalonnage et la justesse de l'analyse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BÉNARD (H.). — Le cadmium dans l'atmosphère marine et dans la matière particulaire en suspension dans l'océan. *Thèse de Doctorat de 3^e cycle*, Université Paris VII, 1979.
- [2] CERVELLI (J. A.), PLEBAN (P. A.), KERKAY (J.), PEARSON (K. H.). — *Clin. Chem.*, 1979, 25, 1915.
- [3] DAWSON (J. R.), GRASSAM (E.), ELLIS (D. J.), KEIR (M. J.). — *Analyst*, 1976, 101, 315.
- [4] FERNANDEZ (F. J.), MYERS (S. A.), SLAVIN (W.). — *Anal. Chem.*, 1980, 52, 741.
- [5] FERNANDEZ (F. J.), BOHLER (W.), BEATY (M. M.), BARNETT (W. B.). — *Atom. Spectros.*, 1981, 3, 73.
- [6] FRIGIERI (P.), TRUCCO (R.). — *Cambridge*, XXI CS, 1979.
- [7] HADEISHI (J.), MAC LAUGHLIN (R. D.). — *Science*, 1972, 174, 404 et *Appl. Phys. Lett.*, 21, 438.
- [8] HADEISHI (J.), MAC LAUGHLIN (R. D.). — *Amer. Labo.*, 1975, 57.
- [9] KAYKATY (M.), MAC DONALD (A.). — *93^e Annual Meeting AOAC*, 1979.
- [10] KOSUMI (H.), YASUDA (K.). — *Anal. Chem.*, 1976, 48, 1178.
- [11] LIDDELL (P. R.), BRODIE (K. G.). — *Anal. Chem.*, 1980, 52, 1256.
- [12] NAKAMURA (S.), FUDAGAWAN (N.), KOWOSE (A.). — *Bunseki Kagaku*, 1980, 29, 477.
- [13] PLEBAN (P. A.), PEARSON (K. H.), LETO (D. A.). — *Clin. Chem.*, 1979, 25, 1915.
- [14] PLEBAN (P. A.), PEARSON (K. H.). — *Anal. Lett.*, Part B12, 1979, 935.
- [15] PEARSON (K. H.), PLEBAN (P. A.). — *Amer. and Jap. Chem. Soc. Meet.*, 1979, Honolulu.
- [16] ROUSSELET (F.). — *In Spectrométrie d'absorption atomique*, par M. Pinta et coll., 1980, tome II, Masson, Paris.
- [17] STEPHENS (R.), RYAN (D. E.). — *Talanta*, 1975, 22, 655.
- [18] STEPHENS (R.). — *Talanta*, 1978, 25, 435.
- [19] STEPHENS (R.). — Application of the Zeeman effect in AAS. *In review Anal. Chem.*, 1980, 1, IV.
- [20] YASUDA (K.), KOISUMI (H.), OHISHI (K.), NODA (T.). — *Prog. Atom. Spectros.*, 1980, 3, 299.