

# 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 unspecific absorptions in atomic absorption. Practical applications**

One of the main causes of error in atomic absorption results from a bad correction of unspecific absorptions. After recalling the Zeeman effect and the decomposition of spectral lines in a magnetic field, the various methods for correcting unspecific 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 unspecific absorptions which are difficult to correct. The tests which were conducted from rock solutions show that it is possible to correct unspecific 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

### 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*

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 D<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) 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  $\lambda$ .

b) Si l'observation est faite dans la direction du champ magnétique (axe des pièces polaires), la radiation primitive  $\lambda$  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  $\pi$  se trouve à la longueur d'onde  $\lambda$  ; elle transporte les vibrations parallèles à la direction du champ ;

— les composantes symétriques appelées  $\sigma$  et  $\sigma'$ , se trouvent aux longueurs d'onde  $\lambda - \Delta\lambda$  et  $\lambda + \Delta\lambda$  ; elles transportent les vibrations perpendiculaires à la direction du champ.

La somme des intensités lumineuses  $\pi$  et  $\sigma$  est égale

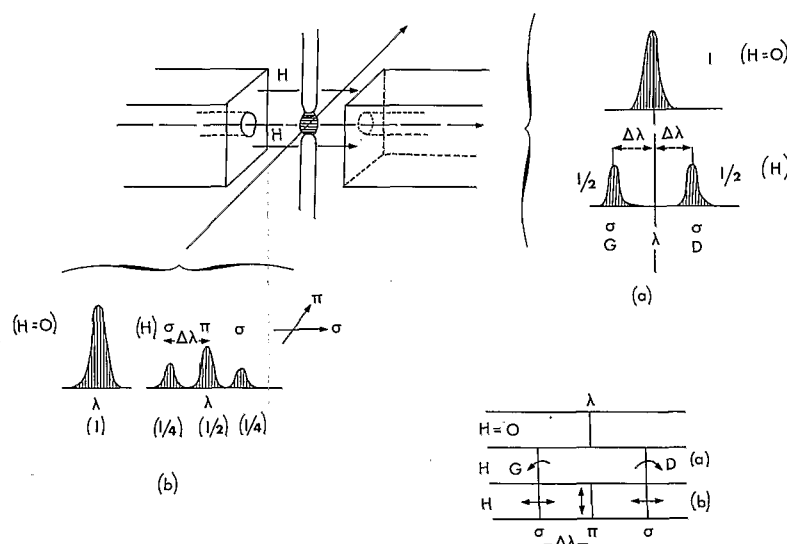


FIG. 1. — Principe de l'effet Zeeman.

- 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  $\pi$ , alors que les absorptions parasites interviennent à la fois sur  $\sigma$  et  $\sigma'$ .

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  $\nu$ ) :

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

$e$  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.

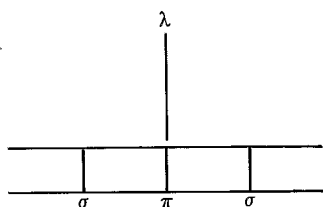
TABLEAU I.  
TABLE I.

*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

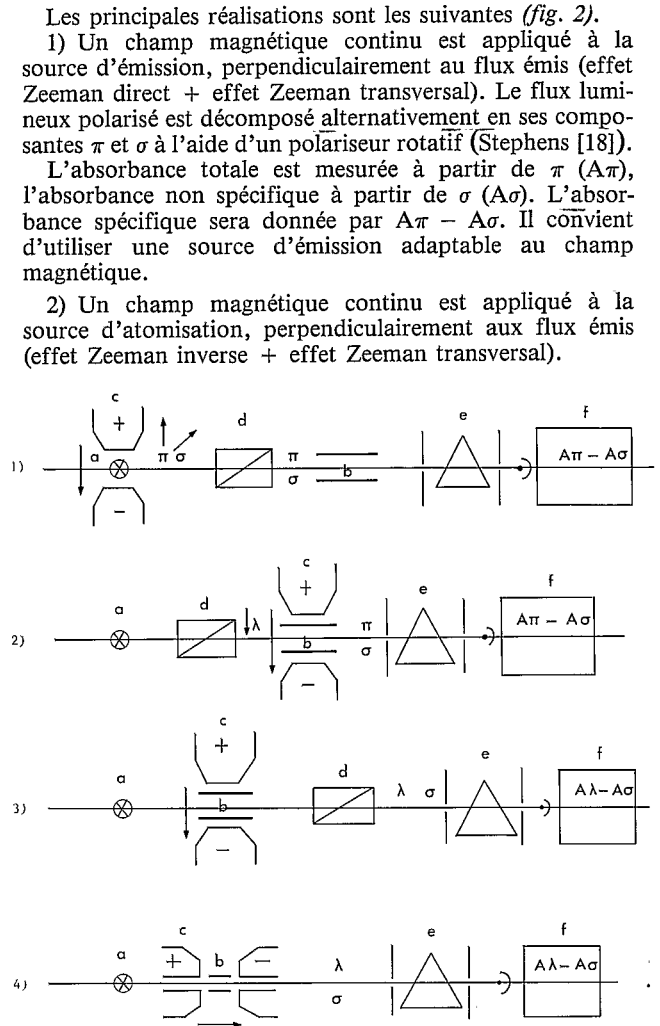
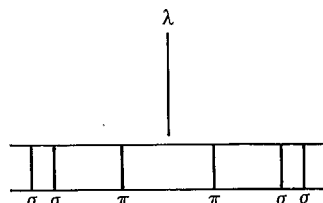


FIG. 2. — Principales configurations en spectrométrie Zeeman.

- 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  $\pi$  ; lorsque le flux est polarisé perpendiculairement à l'axe optique, seules les composantes  $\sigma$  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

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 :

$\sigma$  dans une direction perpendiculaire au champ,  
 $\pi$  dans une direction parallèle au champ.

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  $\pi$  et  $\sigma$  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

celle-ci est remplacée par deux composantes  $\pi$  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).

minéraux silicatés met en jeu une attaque à l'aide d'acides fluorhydrique, perchlorique ou sulfurique. Les excès d'acide ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 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

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

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 <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 10 µl	PE-HGA 72 (1) solution BCR 1 HNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 10 µl	PE-HGA 500 (2) solution BCR 1 HNO <sub>3</sub> 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 + HNO<sub>3</sub> + HCl et reprise par 100 ml HNO<sub>3</sub> 5 % + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,08 % ; Cd ≠ 0,9 ng/ml.

(2) Attaque (1 g) par HF + HNO<sub>3</sub> + HCl et reprise par 100 ml HNO<sub>3</sub> 5 % ; Cd ≠ 0,9 ng/ml.

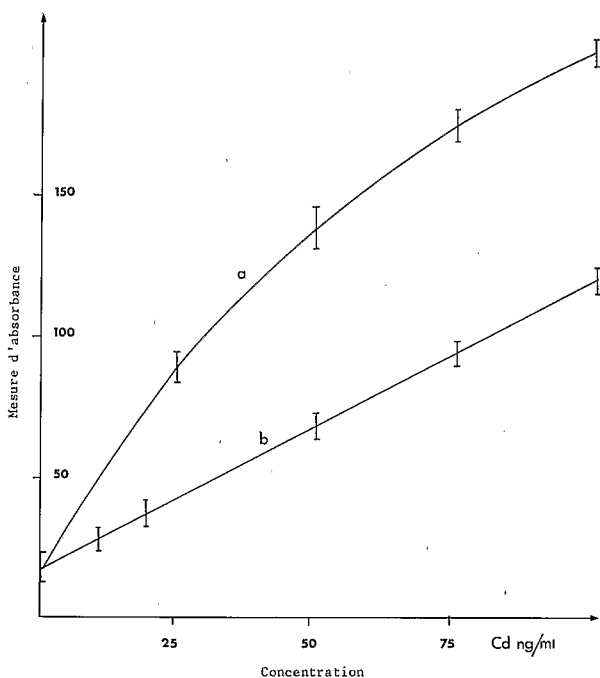


FIG. 5. — Courbes d'étalonnage du cadmium.

- 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, GSP<sub>1</sub>, BCR<sub>1</sub>) (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.

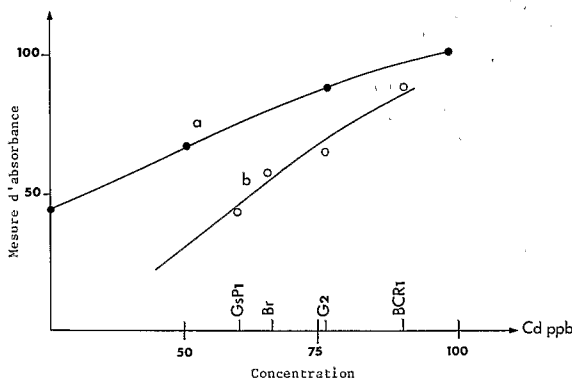


FIG. 6. — Courbes d'étalonnage du cadmium.

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

Milieu : HNO<sub>3</sub> 5 % + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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 : HNO<sub>3</sub> 5 % + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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.

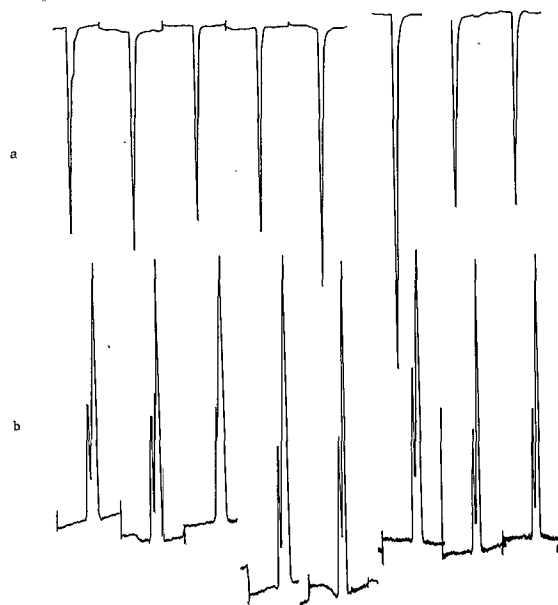


FIG. 7. — Diagramme du cadmium : absorbances spécifiques a) et non spécifiques b).

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  $\mu\text{m}$ .

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.

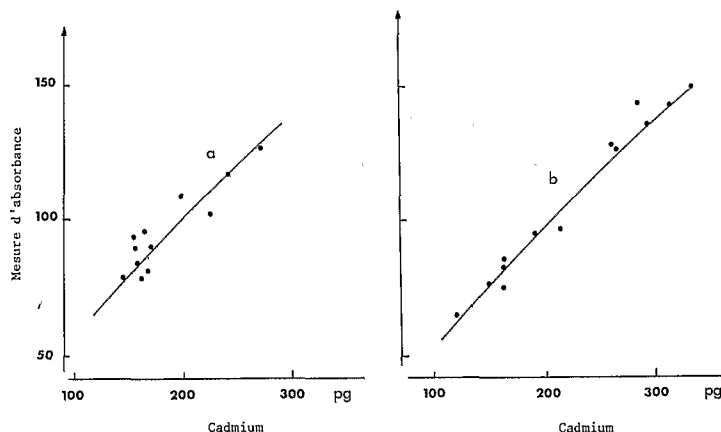
b) Mélange : échantillon + graphite 200 + 200, prise d'essai : 1,5 à 5 mg.

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.





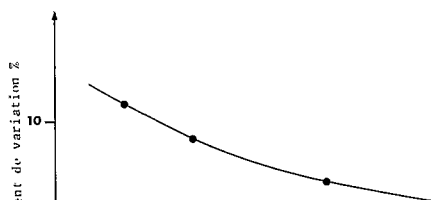


FIG. 9. — *Analyse directe sur échantillon solide.*  
Évolution du coefficient de variation  
en fonction de la préparation de l'échantillon.

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

... du fait de la décomposition de la raie 228.8 nm