



HAL
open science

Un nouveau montage pour l'analyse spectrale quantitative

R. Lochet

► **To cite this version:**

R. Lochet. Un nouveau montage pour l'analyse spectrale quantitative. Journal de Physique et le Radium, 1947, 8 (2), pp.61-64. 10.1051/jphysrad:019470080206100 . jpa-00234024

HAL Id: jpa-00234024

<https://hal.science/jpa-00234024>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UN NOUVEAU MONTAGE POUR L'ANALYSE SPECTRALE QUANTITATIVE

Par M. R. LOCHET.

Assistant de Physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Sommaire. — Le montage proposé fait intervenir simultanément tous les échantillons à analyser. Ce résultat est atteint : 1° Par excitation des électrodes en série; 2° Par un dispositif optique donnant un spectre par source. On obtient ainsi en même temps un accroissement important et de la précision et de la rapidité d'analyse.

Introduction. — L'analyse spectrale quantitative des alliages métalliques est maintenant utilisée concurremment à l'analyse chimique pour le dosage des faibles teneurs, elle est d'ailleurs préférée à cette dernière quand on cherche à obtenir le résultat du dosage dans le minimum de temps. La précision des résultats, mauvaise au début, s'est progressivement améliorée. Les recherches poursuivies dans ce domaine visent à accroître soit la précision, soit la rapidité de la méthode spectrographique [1] : les résultats les plus récents concernent des dispositifs à couronne d'électrodes tournante, des combinaisons flambage-pose simultanés [2], ou des montages optiques spéciaux [3].

Nous allons décrire un montage qui nous semble bien répondre aux conditions de précision et de rapidité recherchées en analyse spectrale.

Principe. — La figure 1 schématise le montage habituellement adopté en analyse spectrale pour

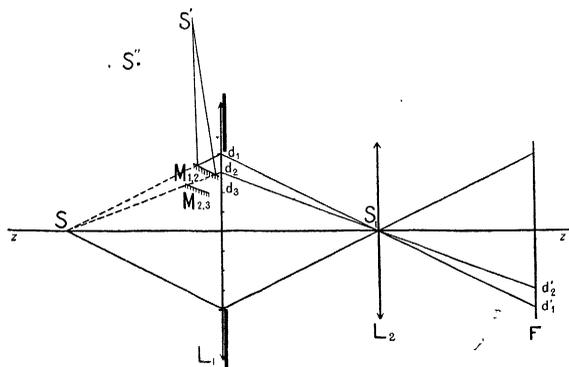


Fig. 1.

éclairer par la source S la fente F du spectrographe dont le collimateur est aligné sur zz' , axe optique du système de deux lentilles $L_1 L_2$:

L_1 donne de S une image S_1 sur L_2 ; L_2 donne du diaphragme de L_1 une image dont le plan contient la fente F.

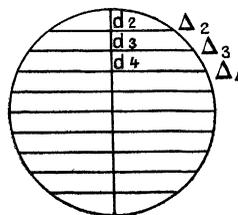


Fig. 2.

Partageons le diaphragme de L_1 (vu de face *fig. 2*) en n segments de cercle de hauteurs égales au moyen de droites $\Delta_2, \Delta_3, \Delta_4, \dots$, de trace, d_2, d_3, d_4, \dots , sur la figure 1. Chaque segment tel que $d_1 d_2$ a son conjugué $d'_1 d'_2$ dans le plan image contenant F.

En regard du segment $d_1 d_2$ plaçons un miroir $M_{1,2}$ orienté de telle façon qu'il donne une image virtuelle S d'une source S' . Nous pouvons alors placer la source réelle en S' sans que rien ne soit changé en $d'_1 d'_2$.

Un miroir $M_{2,3}$ jouera un rôle analogue pour le segment $d_2 d_3$ en donnant d'une autre source S'' une image virtuelle placée de nouveau en S. En définitive, les projections, sur le plan de F des n segments du diaphragme de L_1 correspondront à n sources différentes S', S'', \dots, S^n . Chaque segment de fente sera éclairé par une source et une seule (en isolant les différents trajets optiques par des diaphragmes appropriés). L'ensemble des sources se comporte néanmoins comme la source unique S du montage classique couvrant l'ensemble de tous les segments découpés sur L_1 .

Le spectrogramme se présente alors comme une juxtaposition en hauteur de n spectres correspondant aux n sources. (En pratique, suivant le type du générateur d'étincelles, on a $n \leq 10$). Ces dernières

montées en série sont excitées simultanément (et photographiées en même temps comme on vient de le voir). Le cliché, développé et photométré dans les conditions habituelles, fournit les teneurs cherchées par application de la méthode de l'étalon interne généralement adoptée.

Données pratiques. — Le dispositif de la figure 1 est incommode à réaliser; on pourrait penser à le remplacer par celui de la figure 3 : n miroirs

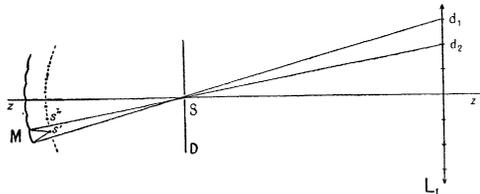


Fig. 3.

sphériques identiques dont les sommets sont régulièrement répartis sur un cercle centré sur S, ancienne source unique donnent de leurs sources respectives une image réelle placée en S, point de concours de leurs axes. Le miroir M par exemple, donne de la source S' une image S qui, par des diaphragmes convenables (D est l'un d'eux) éclaire uniquement le segment $d_1 d_2$ de L_1 . La disposition qui va être décrite nous paraît plus simple à réaliser que la précédente.

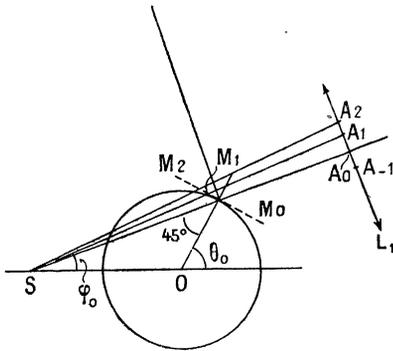


Fig. 4.

Il est commode de disposer les miroirs plans dont nous avons parlé au début autour d'un cylindre de révolution de telle sorte que leur ensemble forme une surface prismatique circonscrite à ce cylindre. La largeur de chacun des miroirs étant petite, on pourra tailler le tout dans un même bloc de verre; une solution théoriquement moins bonne, mais plus simple en pratique, consiste à remplacer la surface prismatique par le cylindre inscrit, chaque tranche du miroir cylindrique comprise entre deux

génératrices voisines se comporte alors approximativement, pour le but à atteindre, comme le petit miroir-plan de même largeur, tangent le long de la génératrice moyenne.

Dans la suite, on suppose qu'on utilise un miroir cylindrique; les résultats sont immédiatement applicables au miroir prismatique circonscrit.

Le rayon et la position du miroir sont arbitraires; leur choix est simplement guidé par la position des sources réelles qui doivent être accessibles et suffisamment écartées les unes des autres. Dans l'exemple qui suit, les sources sont toutes situées d'un même côté de zz' et leur écartement est sensiblement constant. D'autres dispositions sont évidemment possibles.

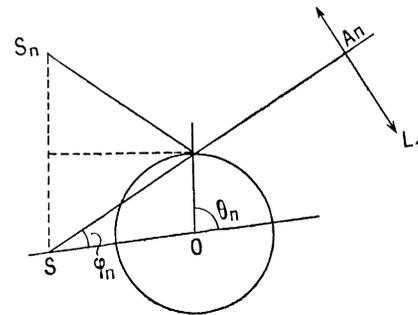


Fig. 5

Sur les figures 4 et 5, faites dans le plan de symétrie du système, S est la source fictive d'où semblent émaner les rayons issus de sources réelles après réflexion.

Ces rayons tombent sur la lentille L_1 . O est le centre du cercle de section droite du miroir. L'axe optique SA_0 de L_1 coupe le cercle en M_0 ; l'angle MO_0S a été choisi égal à 45° ; le rayon du miroir est $R = 2,5$ cm, la distance $SO = d = 5$ cm, la distance $SA_0 = 8$ cm, le diamètre de L_1 est 1 cm. Les points $A_1, A_2, A_3, \dots, A_{-1}, A_{-2}, A_{-3}, \dots$, délimitent sur L_1 les zones réservées à chaque source; les rayons SA_1, SA_2, \dots , délimitent sur le miroir, en $M_1 M_2$, les zones correspondantes. Les angles $\varphi_1, \varphi_2, \dots$, sont relatifs aux milieux de chacune de ces zones découpées sur la lentille.

On a :

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{0,05}{8} = 0,00625,$$

$$\operatorname{tg} \varphi_2 = \frac{0,15}{8} = 0,01875,$$

.....

On passe de $\operatorname{tg} \varphi_n$ à $\operatorname{tg} \varphi_{n-1}$ en ajoutant $\frac{0,1}{8} = 0,01250$.

De tous les angles λ_n ainsi calculés, on déduit

sin φ_n puis sin $(\theta_n - \varphi_n)$ par la relation

$$\sin(\theta_n - \varphi_n) = \frac{d}{R} \sin \varphi_n = 2 \sin \varphi_n,$$

d'où θ_n . La position de la source S_n s'en déduit aussitôt; SS_n fait avec SO l'angle θ_n et

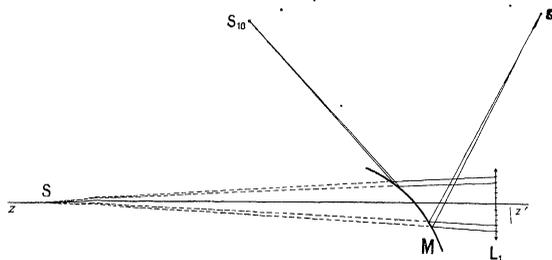
$$SS_n = \rho_n = 2(R + d \cos \theta_n).$$

(Les sources S_n sont situées sur l'homothétique de la podaire du cercle par rapport à S dans l'homothétie de centre S et de rapport 2).

On trouve ainsi pour les valeurs de θ_n et de ρ_n (θ_0 et ρ_0 ne correspondent pas à une source) :

n .	θ_n (°).	ρ_n (cm).	n .	θ_n (°).	ρ_n (cm).
-5.....	54,25	10,81	0.....	65,42	9,11
-4.....	56,51	10,46	1.....	67,1	8,90
-3.....	59,21	10,09	2.....	69,41	8,47
-2.....	61,50	9,71	3.....	72,23	8,02
-1.....	64,24	9,32	4.....	75,13	7,54
			5.....	78,4	7,06

Des diaphragmes convenablement placés sont nécessaires pour que chaque portion de la lentille ne reçoive de rayons que de la source qui lui correspond.



0.

Fig. 6.

La figure 6 représente, simplifiée, la réduction d'une épure exacte correspondant aux déterminations ci-dessus.

Vérification expérimentale. — Le laboratoire ne possédant pas d'installation d'analyse spectrale quantitative, la réalisation complète du dispositif décrit n'a pas été entreprise.

Nous n'en avons pas moins effectué des essais dont les résultats justifient le bien-fondé de la technique proposée. En effet, si la partie optique du montage ne nous semble pas soulever d'objections, il n'en est pas de même pour la partie électrique; nous avons donc vérifié sur une installation extérieure les points suivants :

Régularité générale de la décharge;

Constance des rapports d'intensité des raies spectrales;

Identité de comportement de diverses paires d'électrodes.

Les essais ont été effectués sur une installation d'analyse Zeiss avec spectrographe Qu 24 et générateur d'étincelles Feussner modèle 2. Ils n'ont porté que sur des alliages ferreux.

a. Régularité générale de la décharge. — Un statif à 7 paires d'électrodes (cylindriques, diamètre de la section plane, 3,5 mm) alimenté en série dans les conditions habituelles, tensions 12 000 V, self : 800 000 cm, capacité 3000 cm, s'est comporté de façon tout à fait normale, l'espace entre électrodes étant réduit à 1,2 mm. Les étincelles, suffisamment nourries, jaillissaient régulièrement sur toute la section des électrodes. Au bout de 20 mn de fonctionnement ininterrompu, l'étincelle a tendance à se localiser; ce temps dépasse d'ailleurs largement celui d'une pose avec flambage.

b. Constance des rapports d'intensité des raies spectrales. — Des essais de régularité ont été faits sur des couples de raies utilisés pour le dosage du manganèse. En traçant la courbe temps-différences de noircissement fer-manganèse pour une paire d'électrodes, on constate :

1° Que la dispersion des points représentatifs est la même, que cette paire soit alimentée seule ou en série avec les six autres;

2° Que dans le dernier cas, le régime de stabilité est atteint au bout d'un temps légèrement plus long.

c. Identité de comportement des diverses paires d'électrodes. — L'étude de ce point a été faite sur des spectrogrammes obtenus dans les conditions suivantes :

Statif à 7 paires d'électrodes en série;

Métal : acier STUB rep. 240;

Diamètre des électrodes 3,5 mm, écartement 1,2 mm.

Spectrographe : largeur de fente 0,4 mm (1);

Excitation : $V = 12\ 000\ V$, $C = 3000\ cm$,

$L = 800\ 000\ cm$;

Décharge préalable : 5 mn; pose : 4 mn.

Ces spectrogrammes comprenaient deux groupes imbriqués de cinq spectres chacun; un groupe, correspondait à la paire d'électrodes extrêmes n° 1, l'autre à la paire centrale n° 4.

La comparaison des deux ensembles de valeurs correspondantes faite sur le rapport des déviations Fe 2880/Mn 2939 n'a conduit à aucune différence systématique. Quelle que soit leur position dans

(1) Fente large mais acceptable pour les paires de raies que nous avons étudiées.

la chaîne, toutes les paires d'électrodes semblent donc se comporter de façon identique en ce qui concerne les rapports d'intensité des raies.

Caractéristiques de la technique proposée. —

Précision des dosages. — L'alimentation en série par le même générateur et la photographie simultanée des échantillons et des étalons paraît éliminer la plus importante cause d'erreur en analyse spectrale, à savoir l'irrégularité de l'excitation.

Sont éliminées également les erreurs de temps sur le flambage et la pose.

Enfin, la probabilité d'une erreur de manœuvre est bien moindre que dans le cas habituel des électrodes photographiées séparément.

Rapidité d'analyse. — La rapidité d'analyse caractéristique de la méthode spectrographique est considérablement accrue. Dans le cas courant de 10 paires d'électrodes par exemple, l'enregistrement d'une série de spectres nécessite 70 mn,

soit 7' par paire (mise en place des électrodes, etc. : 1', flambage : 4', pose : 2').

Dans le dispositif du Laboratoire Central de l'Armement où un gain important de rapidité a été obtenu en flambant 3 paires d'électrodes pendant qu'une quatrième est photographiée, l'enregistrement de 10 paires se fait en 26' (mise en place des électrodes : 2', premier flambage : 4', pose 10 fois : 2').

Dans le dispositif proposé, la prise de vue est terminée en 11' (mise en place des électrodes-écartement par cale unique : 2', flambage : 5', pose : 4').

Conclusion. — La technique décrite nous paraît devoir contribuer au perfectionnement de l'analyse spectrale, tant en précision qu'en rapidité. Elle ne nécessite aucun remaniement des installations habituelles, l'adjonction d'un miroir unique est compensée par la suppression des compte-poses.

Il serait souhaitable de chercher à combiner ce dispositif avec la remarquable méthode des trois raies de R. Castro [4].

Manuscrit reçu le 1 mars 1947.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] H. B. VINCENT et R. A. SAWYER, *Spectrochim. Acta*, 1939, **4**, p. 131-136.
 [2] Cinquième Congrès du G. A. M. S., janvier 1946, p. 11.

- [3] A. CORNU, *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, p. 1341-1342.
 [4] R. CASTRO, *Rev. de Métallurgie*, 1942, *Mém.* **39**, p. 54-60-84-96-112-122.