HAL
open science

Analyse par spectrochimie d'émission dans l'ultraviolet lointain de poudres contenant les éléments suivants : germanium, arsenic, sélénium, brome, étain, antimoine, tellure

Germaine Balloffet, Jacques Romand, Boris Vodar

To cite this version:

Germaine Balloffet, Jacques Romand, Boris Vodar. Analyse par spectrochimie d'émission dans l'ultraviolet lointain de poudres contenant les éléments suivants : germanium, arsenic, sélénium, brome, étain, antimoine, tellure. Journal de Physique et le Radium, 1959, 20 (4), pp.509-512. 10.1051/jphysrad:01959002004050901 . jpa-00236089

HAL Id: jpa-00236089

https://hal.science/jpa-00236089v1

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.

ANALYSE PAR SPECTROCHIMIE D'ÉMISSION DANS L'ULTRAVIOLET LOINTAIN DE POUDRES CONTENANT LES ÉLÉMENTS SUIVANTS : GERMANIUM, ARSENIC, SÉLÉNIUM, BROME, ÉTAIN, ANTIMOINE, TELLURE.

Par Mlle Germaine BALLOFFET,
M. Jacques ROMAND et M. Boris VODAR,
Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue (Seine-et-Oise).

On a déjà parlé [1] de l'application de l'étincelle glissante dans le vide au dosage de poudres contenant des éléments difficiles à analyser par spectrographie classique. Des dosages du soufre et du phosphore en particulier dans des poudres à base d'alumine ont donné une sensibilité meilleure que dans le cas de l'analyse de ces deux éléments dans les aciers. Il nous a paru intéressant de vérifier que les raies « ultimes » [2] des éléments ayant un nombre d'électrons optiques variant de 4 à 7 sur la 4e et la 5e couche permettaient bien de tracer des courbes de dosage. Cette étude a été faite à partir de poudres de concentrations connues fabriquées par synthèse. En même temps il était possible de préciser les teneurs limite décelables dans les mêmes conditions d'excitation et en présence des mêmes matériaux de base pour les divers éléments étudiés.

Rappelons tout d'abord les transitions susceptibles de donner les raies les plus sensibles pour ces éléments. On a indiqué dans le tableau n° 1 le doublet émis par l'ion ne possédant plus qu'un électron optique dans l'état de base s lorsque cet électron passe à l'état $p\left(\frac{1}{2}-\frac{3}{2}\right)$ ainsi que la raie émise par l'ion ayant 2 électrons s dont l'un passe au niveau p.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:01959002004050901

TABLEAU 1

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES SENSIBLES

ÉLÉMENT	GERMANIUM	ARSENIC	SÉLÉNIUM	BROME
Degré d'ionisation	IV	V	VI	VII
λ Å				
$4s\ ^2S_{1/2} — 4p\ ^2P_{3/2}$	1 188,99	967,69	844,15	736,09
$4s\ ^2S_{1/2} — 4p\ ^2P_{1/2}$	1 229,81	1 029,50	886,82	779,58
Degré d'ionisation	III	IV	V	VI
λ Å				
$4s^2\ ^1S_0 — 4sp\ ^1P_1^0$	1 088,46	892,68	759,11	661,05

ÉLÉMENT	ÉTAIN	ANTIMOINE	TELLURE	IODE
Degré d'ionisation	IV	V	VI	VII
λ Å				
$5s\ ^2S_{1/2} — 5p\ ^2P_{3/2}$	1 314,45	1 104,32	951,01	?
$5s\ ^2S_{1/2} — 5p\ ^2P_{1/2}$	1 437,63	1 226,00	1 071,40	
Degré d'ionisation	III	IV	V	VI
λ Å				
$5s^2\ ^1S_0 — 5sp\ ^1P_1^0$	1 251,43	1 042,21	895,20	

Les études analytiques quantitatives concernant ces éléments ont été faites dans les conditions que l'on va indiquer.

On a fabriqué des poudres à base d'oxyde de titane choisi à cause du soin apporté à sa préparation (taux d'impuretés 10^{-7}) (*) et du nombre très réduit de ses raies dans notre région spectrale. Ces poudres formaient deux catégories que nous désignerons par A et B ; les poudres A contenant les éléments de la 4e ligne de la classification (Ge-As-Se-Br) les poudres B ceux de la 5e ligne (Sn-Sb-Te-I). La teneur de chacun des 4 éléments contenus dans une poudre donnée était la même et les différentes poudres ont été faites par divisions successives et de façon à obtenir des concentrations à intervalles réguliers avec une échelle logarithmique. Ces poudres ont été tassées dans le trou axial (3 mm de diamètre) d'électrodes en aluminium pur ne contenant aucun des éléments étudiés.

Les mesures ont été faites sur des spectres de 100 étincelles obtenus avec la source à 3 électrodes décrite récemment [3] qui n'utilise qu'une électrode contenant la poudre (anode) au lieu de deux dans le cas de l'étincelle glissante, et dont le réglage est plus simple. L'anode d'aluminium était terminée par un cône de sorte que la décharge se produisait bien sur la poudre constituant le haut du cône. Cette décharge était celle d'un condensateur de 2 μf chargé sous une tension de 20 kV.

On a obtenu une émission des éléments contenus dans la poudre, assez reproductible d'un spectre à l'autre, chaque dosage étant fait à partir d'une surface renouvelée, le bout de l'électrode contenant la poudre étant limé. Ceci permet de penser que le mode de fabrication des poudres était satisfaisant puisqu'il donne une homogénéité suffisante. On a étudié 10 poudres dans chaque catégorie A et B, la poudre la plus concentrée contenant 1 % de chaque élément, la moins concentrée 0,005 %. Les courbes de dosage correspondent aux poudres les plus concentrées et ne comportent que 8 ou 9 points pour rester dans les limites de densité optique imposées par le film photographique. Sur la figure 1 on trouve les courbes correspondant aux poudres A, sur la figure 2 celles des poudres B ; elles sont obtenues en portant en abscisse le logarithme de la concentration et en ordonnées le logarithme δ du rapport des déviations du microphotomètre pour la raie de l'élément et pour la raie du du titane prise comme étalon. Nous n'avons pu identifier de raies appartenant à l'iode dont les raies sensibles théoriques sont également absentes dans la littérature (voir tableau n° 1). Les courbes sont donc tracées pour chacun des 7 autres éléments et correspondent à la raie de plus courte longueur d'onde (raie la plus intense) du doublet des raies ultimes (courbe en trait plein) et à la raie la plus sensible émise par l'ion de degré d'ionisation inférieur d'une unité (courbe en trait pointillé) et indiquée aussi dans le tableau n° 1. La raie sensible de Se_V n'est pas utilisable car elle est située dans un quintuplet très intense de O_V à 760 Å. On a utilisé comme étalon interne la même raie du titane (indiquée sur la figure) pour le dosage de tous les éléments de chaque catégorie de poudres, afin de comparer la position et la pente respectives des différentes courbes de dosage.

Les courbes de la figure 1 mettent en évidence la variation de la sensibilité de la méthode depuis le germanium jusqu'au brome. La courbe correspondant à la raie du doublet de raies ultimes (trait plein) se déplace vers les grandes valeurs de δ, c'est-à-dire les faibles intensités de raies de l'élément à doser depuis le germanium jusqu'au brome ; en même temps la pente diminue et la limite de concentration sur chaque courbe se déplace vers les fortes concentrations. Remarquons que la raie de degré d'ionisation inférieur d'une unité

(*) Nous sommes heureux de remercier ici M. Lapluye du Laboratoire du Magnétisme de Bellevue qui nous a aimablement fourni l'oxyde de titane pur.

est toujours moins intense que la raie ultime sauf pour le brome ce qui indique nettement que l'on arrive avec cet élément à des conditions défavorables pour l'exci-

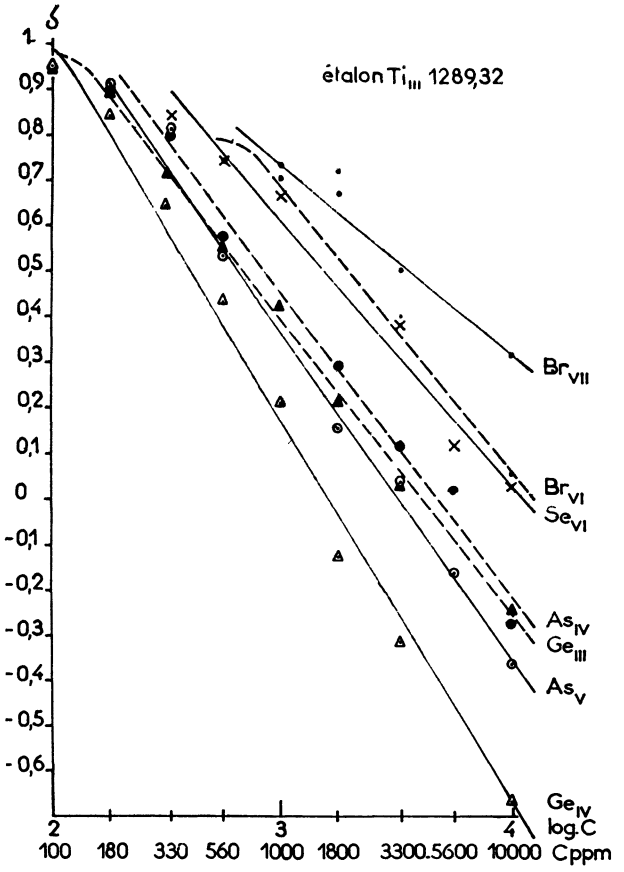

FIG. 1.

étudiés dont les raies sensibles ont des intensités très voisines, permettant d'atteindre par suite, des concentrations limites du même ordre. D'autre part, on n'obtient pas dans tous les essais le même rapport d'intensité entre la raie ultime et la raie de degré d'ionisation inférieur, dont la densité optique est très variable ; on peut avoir pour les 2 raies la même den-

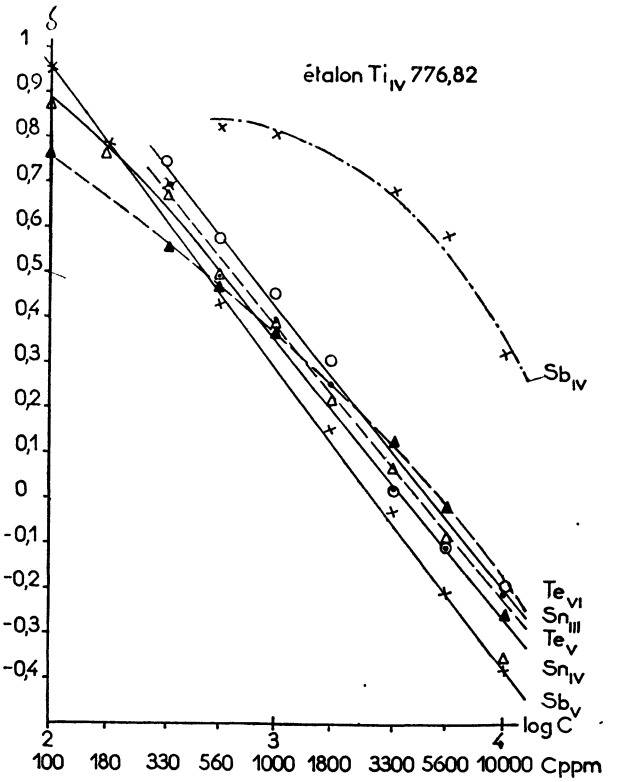

FIG. 2.

tation des raies ultimes. On verra plus loin le rôle de l'énergie dépensée en regard de l'énergie d'ionisation et d'excitation de chaque raie.

Les courbes de la figure 2 (poudres B) accusent une différence beaucoup moins nette entre les 3 éléments

sité optique, donnant des droites de pentes analogues comme pour l'étain et le tellure, ou pour la raie de degré d'ionisation inférieur une densité beaucoup plus faible et variant peu d'où une courbe non rectiligne comme celle de l'antimoine Sb_{IV} sur la figure 2. Cette

TABLEAU 2

TENEURS LIMITES DÉCELABLES PAR PHOTOMÉTRIE PHOTOGRAPHIQUE

ÉLÉMENT	GERMANIUM	ARSENIC	SÉLÉNIUM	BROME
Raie ultime λ Å	1 188,99	987,69	844,15	661,05
Densité optique	0,19	0,15	0,2	0,22
Concentration ppm	56	56	100	330
Énergie e. v.	68	120	195	280

ÉLÉMENT	ÉTAIN	ANTIMOINE	TELLURE
Raie ultime λ Å	1 314,45	1 104,32	951,01
Densité optique	0,17	0,22	0,11
Concentration ppm	100	100	100
Énergie e. v.	62	108	170

répartition essentiellement variable de l'énergie entre les deux degrés d'ionisation indique que l'on favorise accidentellement quelquefois l'émission de la raie ultime ce qui donne une courbe de pente plus forte et des points mieux répartis (courbe de dosage avec la raie de Sb_V). Ceci conduit à penser que l'on utilise une énergie instantanée par étincelle voisine d'une valeur critique pour l'excitation des raies indiquées. Il semble qu'en augmentant nettement cette énergie on favoriserait l'émission des raies les plus ionisées, c'est-à-dire des raies ultimes au détriment de la raie de degré d'ionisation inférieur. En diminuant l'énergie les dosages pourraient être faits avec cette dernière (cas du brome figure 1) mais conduiraient à une sensibilité plus faible.

Pour avoir une idée plus précise de la teneur limite décelable nous avons repris les dosages des poudres les moins concentrées en utilisant un temps de pose plus grand et toujours la raie ultime de plus courte longueur d'onde. Le tableau n° 2 indique les concentrations limites pour chaque élément étudié ainsi que la densité optique correspondante pour cette teneur. Les résultats obtenus dans ces dosages portant sur des ions isoélectroniques à 1 électron sur la 4e ou 5e couche suggèrent de relier ces variations nettes de sensibilité à l'énergie nécessaire pour obtenir les transitions intéressantes de tels ions. On a indiqué ces énergies en e. V. dans le tableau n° 2 également. Mais si ces différentes énergies d'ionisation sont en relation avec les différences de sensibilité d'un élément au suivant dans la classification, elles ne peuvent rendre compte du comportement essentiellement différent des éléments de la 4e et de la 5e ligne. Rappelons en outre que l'on a obtenu avec les éléments de la 3e ligne une très bonne sensibilité (quelques ppm) pour le soufre et le phosphore dans les poudres et pour le silicium dont le raies ultimes apparaissent dans tout métal commercial dit pur. La probabilité d'ionisation d'un élément donné semble donc être liée non seulement au nombre d'électrons de la couche externe, mais aussi au nombre total d'électrons.

Lettre reçue le 2 mars 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Romand (J.), Balloffet (G.) et Vodar (B.), *Spectr. Acta*, 1958, **13**, 150.
[2] Balloffet (G.) et Romand (I.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1964.
[3] Romand (J.) et Vodar (B.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 732.

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 2e trim. 1959. — Imp. Taffin-Lefort à Lille (France).