

**DOSAGE DU CHLORE ET DU FLUOR
PAR SPECTROGRAPHIE
D'ÉMISSION EN ATMOSPHERE INERTE**

par

Ghislaine CONTAMIN

Rapport CEA - R 2826

DOSAGE DU CHLORE ET DU FLUOR PAR SPECTROGRAPHIE D'EMISSION EN ATMOSPHERE INERTE

Sommaire :

Nous avons recherché quelles étaient les conditions permettant d'obtenir la meilleure sensibilité dans le dosage spectrographique du chlore et du fluor par la méthode d'excitation en atmosphère inerte (méthode de Fassel).

Nous avons étudié l'influence de l'atmosphère gazeuse, des conditions de la décharge et du matériau de pastillage.

Les points suivants ont été établis :

1. le dosage du chlore est possible : une courbe de dosage a été tracée entre 10 μg et 100 μg et la limite de détection est de l'ordre de 5 μg ;
2. le dosage du fluor n'est pas satisfaisant : la limite de détection obtenue étant encore de l'ordre de 80 μg .

Les conditions opératoires ont été précisées pour ces deux éléments.

1965

39 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France

SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF CHLORINE AND FLUORINE

Summary :

Experimental conditions have been investigated in order to obtain the highest sensitivity in spectrographic determination of chlorine and fluorine using the Fassel method of excitation in an inert atmosphere.

The influence of the nature of the atmosphere, of the discharge conditions and of the matrix material has been investigated.

The following results have been established :

1. chlorine determination is definitely possible : a working curve has been drawn between 10 μg and 100 μg , the detection limit being around 5 μg .
2. fluorine determination is not satisfactory : the detection limit is still of the order of 80 μg .

The best operating conditions have been defined for both elements.

1965

39 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIII.*

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIII.*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Ghislaine CONTAMIN

PREMIÈRE THÈSE

Dosage du Chlore et du Fluor par spectrographie d'émission
en atmosphère inerte

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 27 avril 1965 devant la Commission d'examen

MM. J. BESSON Président
G. CAUQUIS }
P. BLUM } Examineurs

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur L. NEEL, Membre de l'Institut, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse.

Je remercie bien vivement Monsieur G. CAUQUIS, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Grenoble, qui m'a proposé le second sujet de la présente thèse et qui m'a fait bénéficier de ses conseils pour sa rédaction.

Monsieur le Professeur J. BESSON, Directeur de l'E.N.S. d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, sous la direction duquel j'ai effectué le présent travail, m'a guidée et conseillée avec une attention constante et une bienveillante courtoisie. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur P.L. BLUM, Chef de la section de Métallurgie du C.E.N.G. qui a bien voulu faire partie de mon jury, après m'avoir donné toutes facilités pour poursuivre mes recherches dans ses laboratoires.

Monsieur G. BAUDIN, Chef de la Section de Chimie Analytique Appliquée du Département de Chimie, a été à l'origine de ce travail et m'a conseillée tout au long de cette étude. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'aide amicale et réconfortante qu'il m'a continuellement prodiguée.

Mes remerciements s'adressent également à mes collaborateurs du laboratoire de Spectrographie pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I - PRINCIPE DE LA METHODE DE FASSEL	11
I - A - <u>Etude des Processus de Collisions dans une décharge</u>	11
I - A - 1 - Excitation par choc électronique ou de "première espèce" :	11
a) excitation directe	11
b) excitation indirecte	11
I - A - 2 - Transfert d'excitation par chocs atomiques ou de "deuxième espèce"	13
I - A - 3 - Collisions entre atomes excités	13
I - A - 4 - Recombinaison ion - électron	13
I - B - <u>Application au cas d'une décharge dans un gaz inerte contenant des traces de chlore ou de fluor</u>	13
I - B - 1 - Certains processus sont peu importants ou même improbables	13
I - B - 2 - Par contre un processus est de grand intérêt	13
CHAPITRE II - APPAREILLAGE ET METHODES EXPERIMENTALES	15
II - 1 - Appareillage	15
II - 2 - Traitement des plaques spectrographiques	15
II - 3 - Choix de l'étalon interne	17
II - 4 - Photométrie	17
II - 5 - Etalons	17
CHAPITRE III - DOSAGE DU CHLORE	21
III - 1 - <u>Conditions opératoires</u>	21
III - 2 - <u>Influence de la pression de l'argon</u>	22
III - 2 - A - Arc 29 A - Pression 400 Torr	22
III - 2 - B - Arc 29 A + étincelle HF - 400 Torr	22
III - 2 - C - Arc 29 A + étincelle HF - 150 Torr	22
III - 2 - D - Arc 29 A + étincelle HF - 75 Torr	23
III - 2 - E - Comparaison des vitesses d'extraction du chlore aux différentes pressions utilisées précédemment	23

	Pages
III - 3 - <u>Influence de la Haute Fréquence</u>	24
III - 3 - A - Self nulle - Capacité variable	24
III - 3 - B - Self 80 μ H - Capacité variable.....	25
III - 4 - <u>Conditions opératoires définitives</u>	25
III - 4 - A - Courbes d'étalonnage avec des pastilles de graphite.....	25
III - 4 - B - Essais avec des pastilles d'argent.....	26
III - 5 - <u>Un exemple d'application</u> : dosage du chlore contenu dans des alumines	26
 CHAPITRE IV - DOSAGE DU FLUOR	 29
IV - 1 - <u>Influence de l'atmosphère d'excitation</u>	29
IV - 1 - A - Argon :.....	29
a) Pression 75 Torr.....	30
b) Pression 200 ou 400 Torr	30
IV - 1 - B - Hélium.....	30
IV - 1 - C - Argon + Hélium	30
IV - 1 - D - Néon	30
IV - 1 - E - Résultats	30
IV - 2 - <u>Influence de la source d'excitation</u>	31
IV - 2 - A - Etincelle 21 000 V seule	31
IV - 2 - B - Etincelle 21 000 V + arc 8 A.....	32
IV - 3 - <u>Influence de la nature du matériau de pastillage</u>	33
IV - 3 - A - Fluorure de sodium pastillé avec du graphite contenant 1 % de soufre ..	33
IV - 3 - B - Fluorure de sodium pastillé avec de la poudre de tungstène.....	33
IV - 4 - <u>Conditions opératoires définitives</u>	33
 RESUME et CONCLUSIONS.....	 35

INTRODUCTION

Le chlore et le fluor, comme les gaz rares, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, posent des problèmes particuliers aux spectrographistes. En effet, leurs spectres d'émission ne peuvent être obtenus par les techniques habituelles de l'analyse spectrale [1] : un exemple bien connu est celui de l'oxygène qui, bien qu'en proportion de 25 % dans l'atmosphère, ne peut être excité par simple décharge électrique dans l'air. Jusqu'à ces dernières années, ces éléments étaient même dits "non spectroscopiques" [2].

Il y a à cela de nombreuses raisons :

1/ Leurs potentiels d'excitation et d'ionisation sont nettement supérieurs à ceux des éléments métalliques et des radicaux OH, CH, CN... Tableau I.

TABLEAU I
Energie d'excitation, d'ionisation et de dissociation

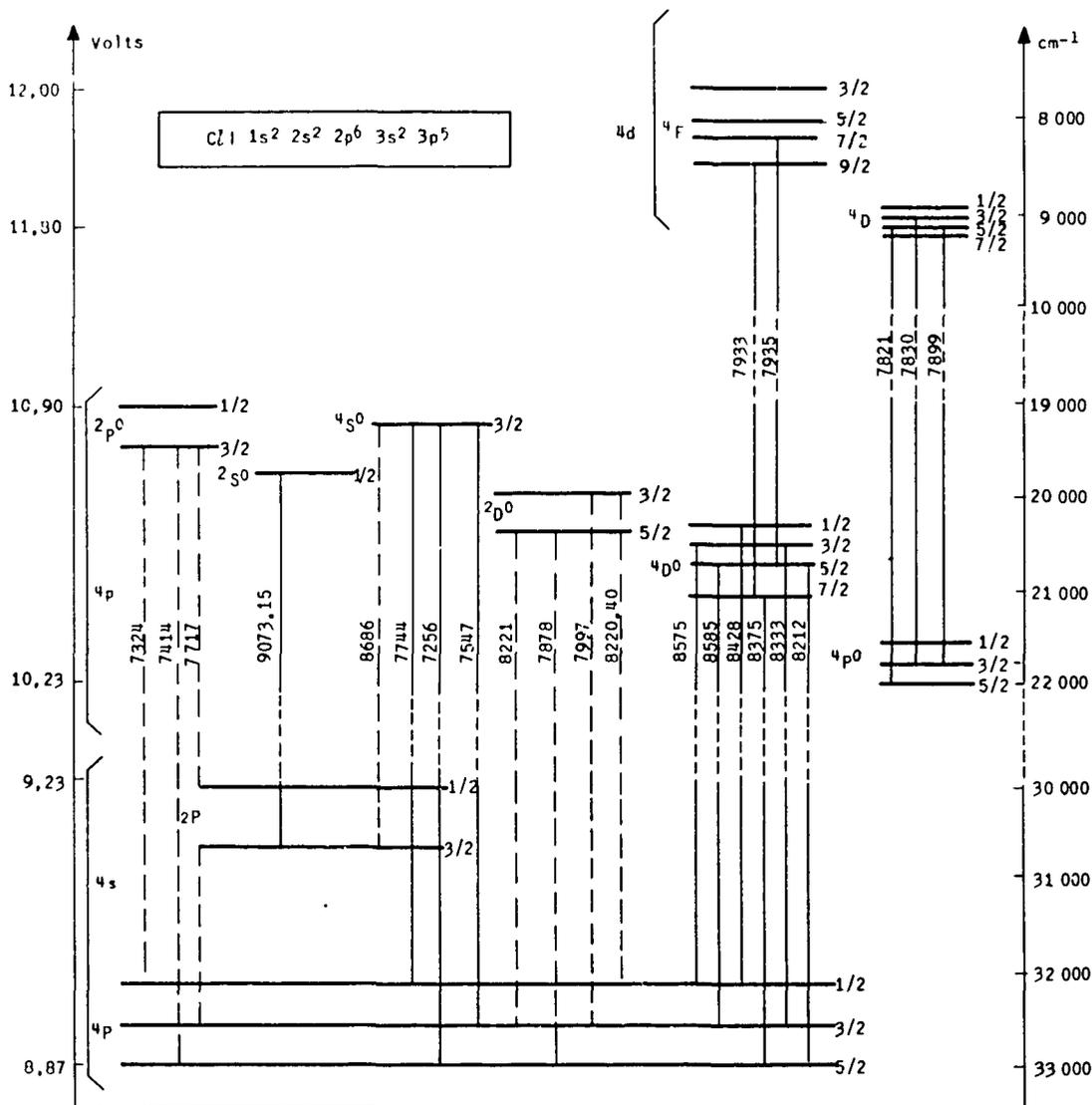
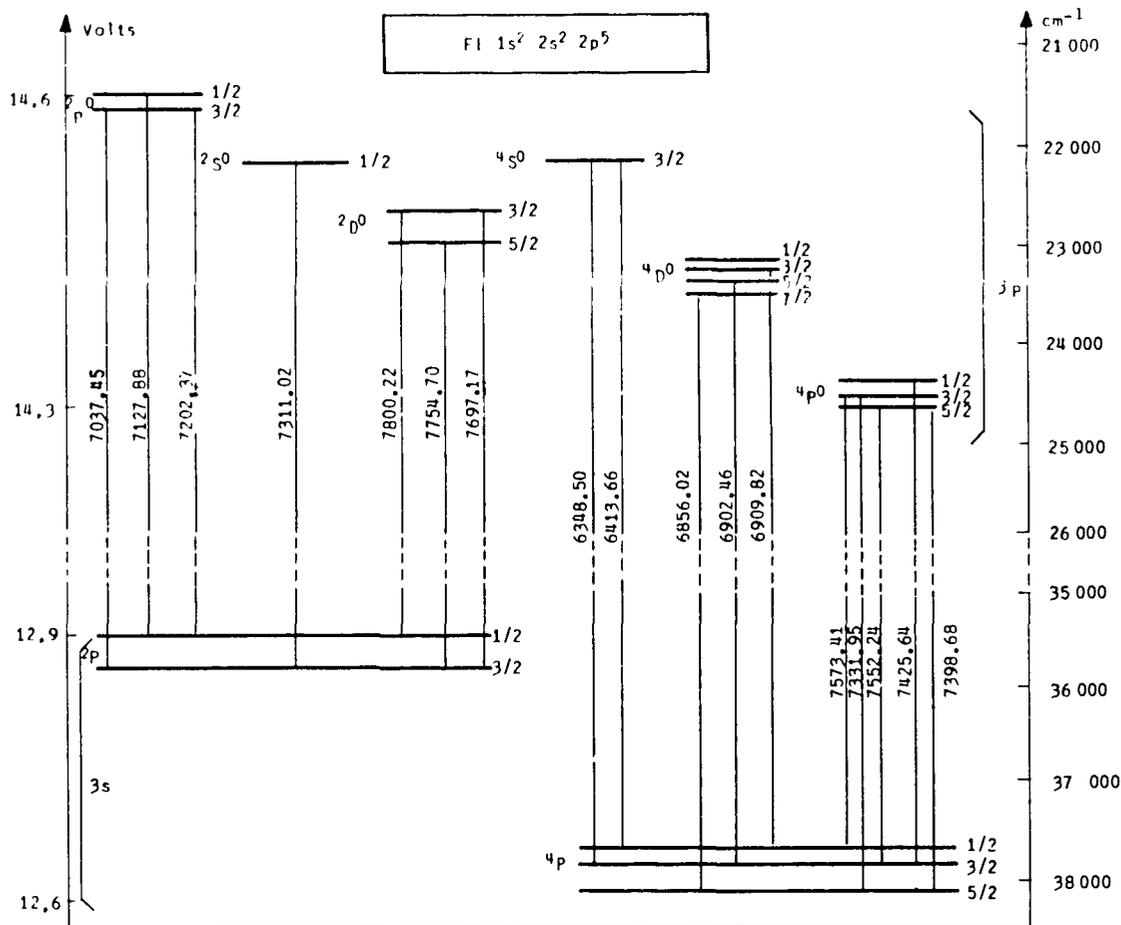
<u>A - des Métaux -</u>	
Energie d'excitation	de 1,38 (Cs) à 5,28 eV (Be)
Energie d'ionisation	de 3,89 (Cs) à 9,32 eV (Be)
<u>B - des Eléments non métalliques -</u>	
Energie d'excitation	de 6,28 (As) à 19,80 eV (He)
Energie d'ionisation	de 9,81 (As) à 24,58 eV (He)
<u>C - des Radicaux libres (CN, CH, OH, NH...)</u>	
Energie d'excitation	de 2,9 (CH) à 4 eV (OH)
Energie de dissociation	de 3,5 (CH) à 7,6 eV (CN)

2/ Les raies les plus intenses, dont les "raies de résonance", sont situées dans la région des longueurs d'ondes inférieures à 2000 Å. Ces raies sont bien au-dessous de la limite de transmission de l'air et de la plupart des solides [3] ; leur observation nécessite un spectrographe sous vide.

TABLEAU II
Raies de résonance

Eléments	Longueurs d'ondes Å	Transition Electronique	Potentiel d'excitation eV
F I	954,825	$2 p^5 \ ^2P_{3/2}^o - 3s \ ^2P_{3/2}$	12,92
Cl I	1347,2	$3 p^5 \ ^2P_{3/2}^o - 4s \ ^2P_{3/2}$	9,16

Tableaux III et IV



3/ Les raies les plus sensibles du spectre visible ont un potentiel d'excitation très élevé nécessitant des sources d'excitation très importantes. Les diagrammes des niveaux d'énergie du Fluor I et du Chlore I sont représentés dans les tableaux III et IV. En particulier, les raies ultimes du fluor et du chlore dans le spectre visible ont respectivement des potentiels d'excitation de 14,50 eV pour la raie 6856,02 Å du fluor I et 28,96 eV pour la raie 4794,54 Å du chlore II.

Il existe cependant des raies telles que 8375,97 Å du chlore I, accessibles avec un appareillage normal, mais dans des conditions d'excitation particulières. Le tableau V indique leur longueur d'onde, leur intensité relative, définie par Harrison [4] dans un tube à décharge, et la transition électronique correspondante. Comme ces dernières données sont assez semblables, on pourrait penser que les raies du chlore et du fluor seraient d'intensités comparables. C'est bien ce que semble confirmer le tableau V.

TABLEAU V

Eléments	Longueurs d'ondes Å	Intensité relative (4)	Transition électronique
F I	6 856,02	1 000	$3s \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 3p \ ^4D_{\frac{3}{2}}^{\circ}$
Cl I	8 375,97	40	$4s \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4D_{\frac{3}{2}}^{\circ}$

Ce sont ces raies que nous utiliserons pour doser le chlore et le fluor.

Pour pallier la difficulté d'exciter les spectres atomiques du fluor et du chlore, les spectrographistes [5] à [11] ont d'abord envisagé, vers 1929 - 1930, d'utiliser les bandes des spectres moléculaires émis, par exemple par Ca F_2 [5 - 6], Si F_4 [7] ou CaCl_2 [8].

Plus récemment, Burrows et Horwood [12] déterminent le fréon contenu dans l'air en faisant passer le mélange gazeux sur du nitrate de strontium et en excitant le spectre de bande du fluorure formé. L'utilisation des têtes de bandes de Sr F à 5772 Å et 5780 Å donne une limite de détection du fluor de 50 µg pour une vitesse du courant gazeux de 100 l/mn. Takagi et Nakamura [13] déterminent 300 ppm de fluor dans des micas en observant la tête de bande de CaF à 5291 Å, tandis que Lemieux et Black [14] utilisent les mêmes têtes de bandes avec un spectroscope photoélectrique.

A l'heure actuelle, on peut séparer les travaux sur l'analyse directe des halogènes en deux groupes principaux : un premier groupe applique les méthodes usuelles, arc et étincelle ; un deuxième groupe utilise des dispositifs d'excitation spécialement étudiés pour le problème délicat du dosage de ces éléments "non spectrographiques".

Dans le premier groupe, certains [1] et [15 à 18] utilisent l'arc à courant continu interrompu, ce qui permet de modifier la forme de la décharge pour lui donner un caractère aussi voisin que possible de l'étincelle (arc interruptif), et décèlent environ 100 ppm de chlore (raies du spectre visible).

Il y a peu de travaux [19 - 20] sur l'excitation des halogènes par l'étincelle avant ceux de Fijalkowski [21] (méthode "copperspark"), qui obtient une sensibilité de 100 ppm pour le chlore (raie 3340 Å du chlore II) et 500 ppm pour le fluor (raie 3503 Å du fluor II).

Dans le deuxième groupe on relève en particulier les méthodes du tube de décharge haute fréquence sans électrode [22 - 23] et de la cathode creuse [24 à 26]. Ces méthodes sont surtout intéressantes en raison des très petites quantités d'échantillons utilisées (10 mg environ) et permettent de détecter jusqu'à 100 ppm d'halogène (dans l'oxyde d'uranium, Melamed [26] décèle 125 ppm de chlore et 45 ppm de fluor).

Enfin Balloffet, Romand et Vodar [27 - 28] décrivent les possibilités de l'étincelle glissante dans le vide et détectent ainsi 1000 ppm de chlore (raie 800,7 Å du chlore VII).

Aucune de ces méthodes ne donne entière satisfaction : les premières (arc et étincelle) sont peu sensibles, les secondes nécessitent un appareillage spécial et coûteux.

Nous nous sommes proposé d'appliquer aux cas du fluor et du chlore une autre méthode, celle mise au point pour l'oxygène par Fassel et Tabeling [29 - 30] en 1956.

CHAPITRE I

PRINCIPE DE LA MÉTHODE DE FASSEL

Cette méthode consiste à extraire l'élément à doser par une décharge d'arc en atmosphère inerte avec enregistrement simultané ou postérieur du spectre. Dans un tel mode d'excitation les collisions atomiques ont une grande influence sur les radiations émises par les gaz et les autres éléments pouvant se trouver dans l'atmosphère.

I - A - ETUDE DES PROCESSUS DE COLLISIONS ATOMIQUES DANS UNE DECHARGE

Biondi [31], appliquant la méthode de décharge d'arc aux gaz simples, en particulier à l'hélium, a été amené à distinguer quatre processus de collisions atomiques susceptibles de conduire à l'émission de radiations :

- 1/ Excitation d'un atome par choc électronique :
 - a) excitation directe si l'atome n'est pas excité initialement,
 - b) excitation indirecte si l'atome est déjà dans un état excité.
- 2/ Transfert d'excitation d'un atome excité à un atome non excité,
- 3/ Collision entre deux atomes excités.
- 4/ Recombinaison ion-électron.

Dans le cas d'une décharge en atmosphère inerte contenant des traces d'halogènes, les radiations sont provoquées par plusieurs processus concomitants, cependant on doit pouvoir se ramener aux cas simples ci-dessus, que Biondi explique ainsi :

I - A - 1 - Excitation par choc électronique ou de "première espèce".

a) Excitation directe - figure 1 a -

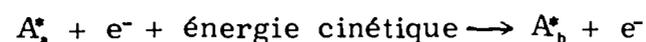
Un atome A non excité est heurté par un électron possédant une énergie suffisante pour le porter à un état excité A*.



Si aucun processus concomitant ne vient interférer, l'atome revient à un état d'énergie inférieure en émettant une radiation de quantum caractéristique des deux états.

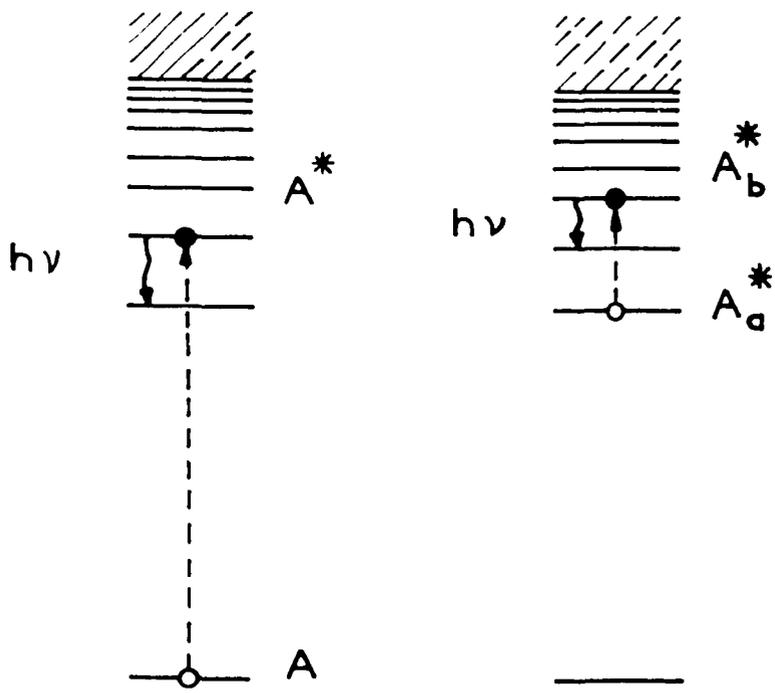
b) Excitation indirecte - figure 1 b -

Ce processus est très important dans le cas d'atomes excités à un état métastable de longue durée de vie (la vie moyenne normale d'un atome excité est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} seconde, elle peut exceptionnellement atteindre 10^{-2} et même 1 seconde [32] : l'atome est alors dit métastable). Si un électron rencontre un atome métastable A_a^* , il lui transmet une certaine énergie qui porte A_a^* à un niveau plus élevé A_b^* .



Note :

Nous appellerons $\left\{ \begin{array}{l} A \text{ ou } B, \text{ l'atome non excité (à l'état fondamental)} \\ A^* \text{ ou } B^*, \text{ l'atome excité} \\ A^+ \text{ ou } B^+, \text{ l'atome ionisé} \end{array} \right.$



a) excitation directe b) excitation indirecte

Figure 1 - Excitation par choc électronique.

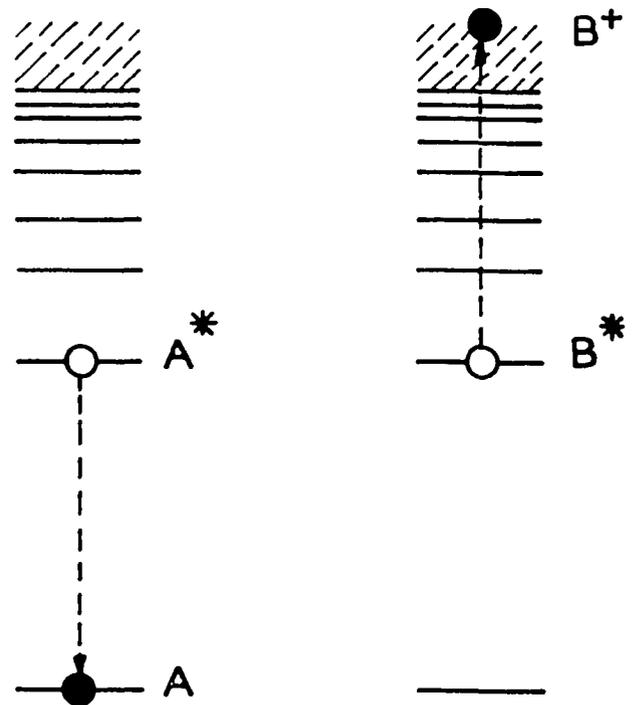
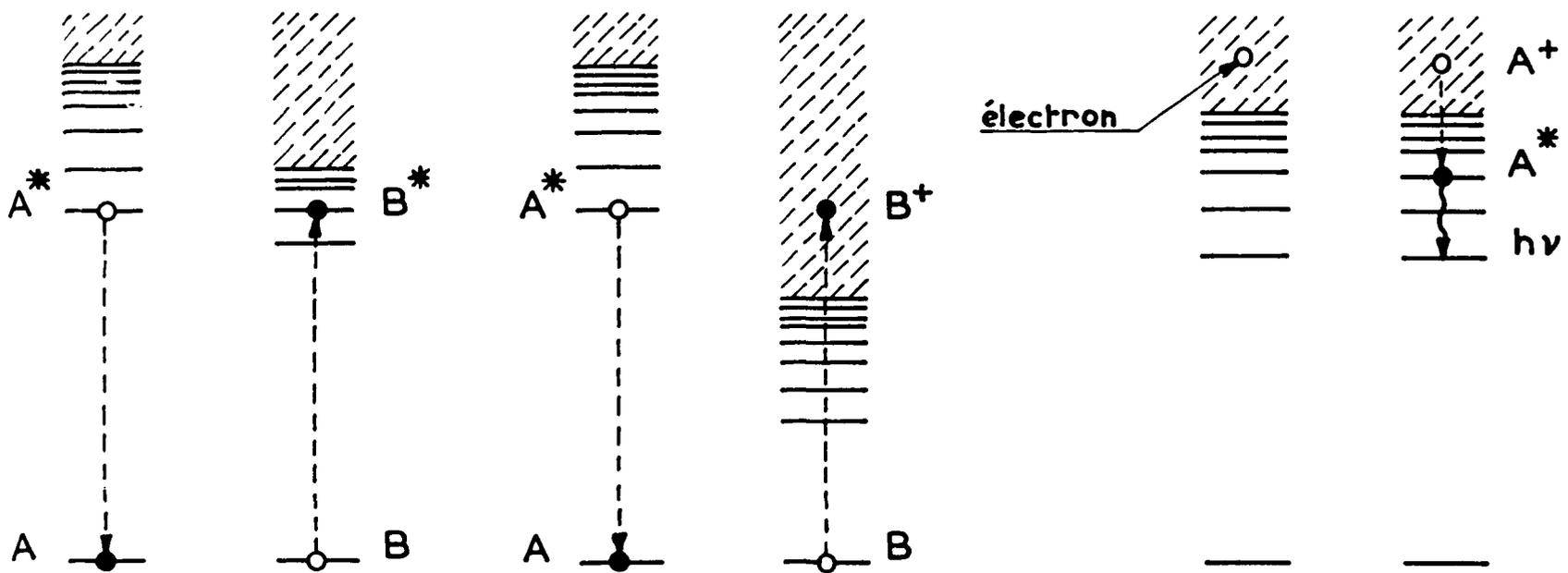


figure 3 : collision entre 2 atomes excités



a) Formation de l'atome excité b) Formation de l'atome ionisé

figure 2 : transfert d'excitation

Figure 4 - Recombinaison électron-ion.

Dans les mêmes conditions que précédemment, A_n^* émet les radiations caractéristiques du nouvel état formé.

I - A - 2 - Transfert d'excitation par chocs atomiques ou de "deuxième espèce" -

Si un atome A^* se trouve dans un état métastable et s'il rencontre un atome B non excité, il peut y avoir transfert de tout ou partie de l'énergie de A^* à B. On distingue deux cas :

a) l'énergie d'excitation de A est inférieure à l'énergie d'ionisation de B et la réaction conduit tout au plus à un état excité de l'atome B, figure 2a.

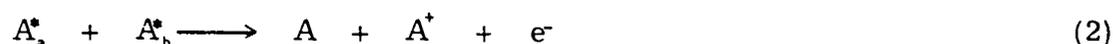


b) l'énergie d'excitation de A est égale ou supérieure à l'énergie d'ionisation de B et on obtient B à l'état ionisé, figure 2b.



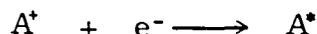
I - A - 3 - Collisions entre atomes excités - figure 3 -

Pour que ce processus se réalise, il faut que les atomes soient dans un état métastable de longue durée de vie. A la suite de la collision, l'un des atomes revient à l'état fondamental, alors que l'autre se trouve excité ou ionisé selon l'une des équations suivantes :



I - A - 4 - Recombinaison ion - électron - figure 4 -

Nous ne nous étendrons pas sur ce processus qui peut être considéré comme la réaction inverse du processus d'ionisation et qui aboutit à un atome neutre généralement formé dans un état excité.



I - B - APPLICATION AU CAS D'UNE DECHARGE DANS UN GAZ INERTE CONTENANT DES TRACES DE CHLORE OU DE FLUOR

Nous allons reconsidérer les différents processus de collisions atomiques décrits précédemment et essayer de déterminer leur probabilité dans le cas des halogènes.

I - B - 1 - Certains processus sont peu importants ou même improbables -

C'est le cas de l'excitation directe par électron. Dans les conditions expérimentales utilisées généralement, elle ne se manifeste de façon importante que pour les atomes à faible potentiel d'excitation ou pour ceux qui sont très nombreux comme les atomes de gaz inerte constituant l'atmosphère de la chambre de Fassel ; par contre, les possibilités d'excitation des halogènes sont faibles car leur potentiel d'excitation est très élevé et leur concentration est toujours faible dans les essais décrits plus loin.

De même, les processus d'excitation indirecte et de collision entre atomes excités, impliquant l'existence de chocs entre atomes déjà excités, ont une probabilité très faible (proportionnelle au carré des concentrations).

I - B - 2 - Par contre un processus est de grand intérêt :

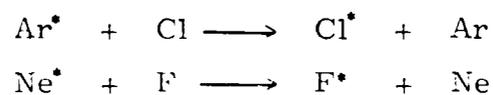
le transfert d'excitation par chocs de 2ème espèce. En effet, lors de la décharge en atmosphère inerte A, un certain nombre d'atomes de gaz A se trouvent excités et portés à un état métastable. Si le potentiel d'excitation de l'atome A^* est légèrement inférieur au potentiel d'ionisation de l'halogène B, il peut y avoir transfert de tout ou partie de l'énergie de A^* à l'atome B qu'il rencontre ; celui-ci émet alors des radiations de quantum caractéristique.

L'examen du tableau des potentiels d'excitation et d'ionisation des gaz rares et des halogènes (Tableau VI), doit nous permettre de déterminer l'atmosphère la plus favorable pour exciter un halogène donné.

TABLEAU VI

Halogènes ou gaz rares	Potentiel d'excitation eV	Potentiel d'ionisation eV
chlore	8,88	<u>12,9</u>
fluor	12,64	<u>17,35</u>
argon	<u>11,50</u>	15,69
néon	<u>16,55</u>	21,47
hélium	19,73	24,48

On constate que l'argon et le néon peuvent être raisonnablement choisis comme atmosphères d'excitation respectives du chlore et du fluor, ces derniers étant excités selon les équations suivantes :



On se rappelle que l'argon est l'atmosphère utilisée par Fassel pour exciter le spectre I de l'oxygène. Dans ce cas il existe une différence de 2,1 eV entre le potentiel d'excitation de l'argon et le potentiel d'ionisation de l'oxygène. Comme les différences de potentiel sont encore plus faibles entre fluor et néon d'une part, entre chlore et argon d'autre part, on pourrait s'attendre à doser aisément ces deux halogènes dans les atmosphères choisies respectivement pour chacun d'eux. Nous nous sommes proposé d'étudier cette possibilité.

Le présent travail comporte donc trois parties : dans la première partie nous décrivons l'appareillage et les méthodes expérimentales. Les deux autres parties seront consacrées respectivement au dosage du chlore et du fluor. Dans chacun de ces deux derniers chapitres, nous préciserons d'abord les conditions expérimentales, puis les résultats obtenus.

CHAPITRE II

APPAREILLAGE ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

II - 1 - APPAREILLAGE

Il comprend :

- 1/ une chambre d'excitation,
- 2/ un groupe de pompage permettant d'atteindre un vide de 10^{-6} Torr dans la chambre,
- 3/ une réserve de gaz rare sous pression,
- 4/ une alimentation de courant continu 29 ampères, sous 280 volts,
- 5/ un générateur d'étincelles à 21 000 volts,
- 6/ un spectrographe Jarrel-Ash à réseau de 15 000 traits par pouce, montage Ebert de 3.40 m de focale [33].

Cet appareillage est presque identique à celui utilisé dans notre laboratoire pour doser l'oxygène [34]. Nous l'avons schématisé sur la figure 5.

La chambre d'excitation, analogue à celle décrite par Artaud [35 - 36], se compose de deux flasques d'acier inoxydable, séparés par un cylindre en verre pyrex, servant à la fois d'isolant électrique et de fenêtre optique. Les deux flasques sont refroidis par circulation d'eau, le cylindre par un courant d'air comprimé. Placés entre le cylindre et les flasques, deux joints toriques assurent l'étanchéité au vide. Un axe traverse le flasque supérieur et supporte la contre-électrode en graphite, permettant ainsi de régler la hauteur et la direction de cette dernière.

Sur le flasque inférieur repose une plate-forme tournante, également en acier inoxydable, percée de cinq trous servant de logement aux électrodes de graphite spécialement taillées (figure 6) pour porter les échantillons à des températures très élevées, le pédoncule diminuant les pertes par conduction thermique. Par rotation du disque, on peut amener successivement chacune des cinq électrodes dans la direction de l'axe optique du spectrographe, sans qu'il soit nécessaire d'ouvrir la chambre.

Un "système à trois lentilles" permet, grâce au diaphragme intermédiaire, de supprimer le fond continu provenant des électrodes.

II - 2 - TRAITEMENT DES PLAQUES SPECTROGRAPHIQUES

Nous utilisons des plaques Kodak 1 N particulièrement sensibles vers 8 000 Å. Ces plaques, très fragiles, doivent être conservées au froid. Le tableau VII définit les conditions de traitement en machine à développer automatique :

TABLEAU VII

Température	20°C
Développement	4 mn
Arrêt	30 sec
Fixation	6 mn
Lavage	10 mn
Séchage	par courant d'air

On effectue la densitométrie des plaques sur un microphotomètre Jarrel-Ash.

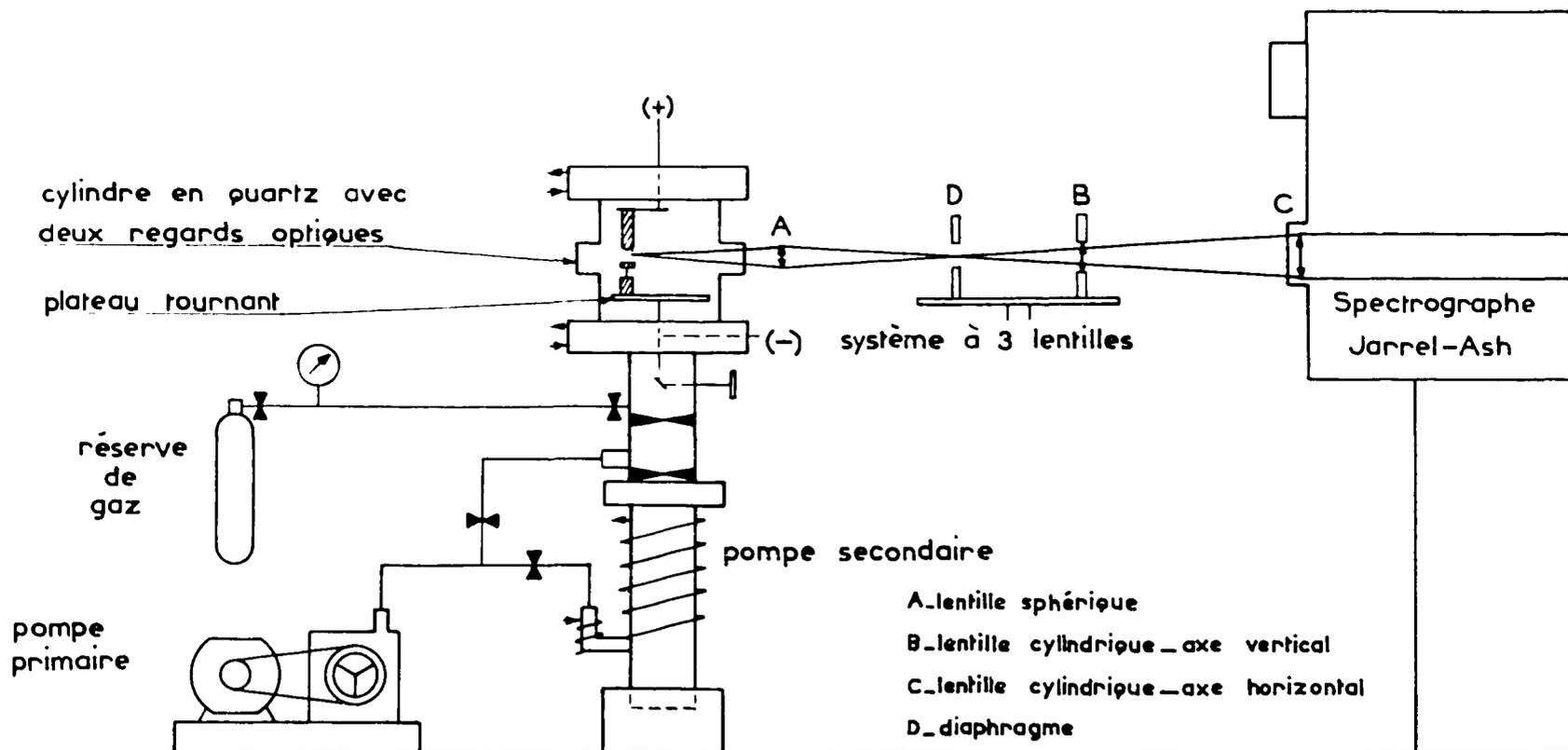


Figure 5 - Schéma de l'appareillage.

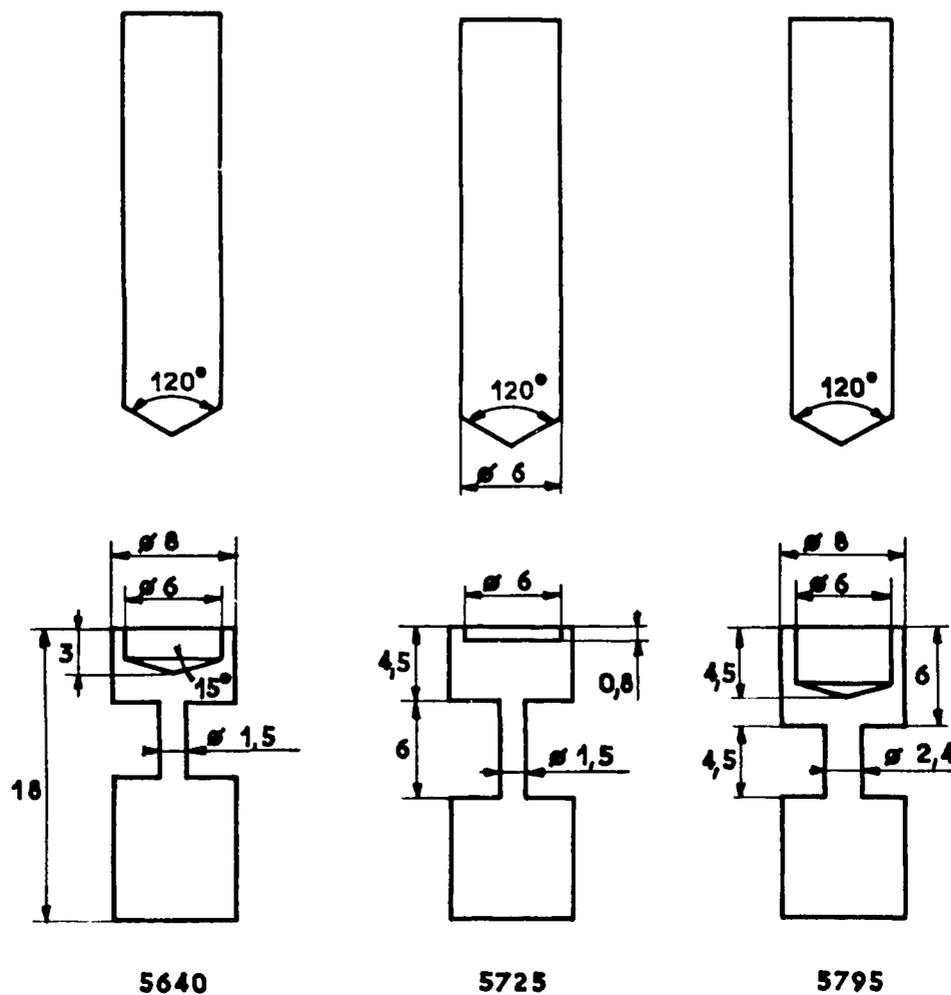


Figure 6 - Electrodes "United Carbon" utilisées (dimensions en mm).

II - 3 - CHOIX DE L'ETALON INTERNE

Comme, d'un spectre à un autre, les conditions expérimentales ne sont pas rigoureusement identiques, on ne peut effectuer les dosages par simple mesure de densité optique. Aussi utilise-t-on un "étalon interne", c'est-à-dire un élément B qu'on ajoute en quantité constante aux étalons et aux échantillons contenant l'élément à doser A.

Pour obtenir un étalonnage interne satisfaisant, il faut que l'élément B satisfasse aux exigences suivantes :

1/ potentiel d'excitation aussi voisin que possible de celui de l'élément à doser A.

2/ raies spectrales situées dans la même région de longueur d'onde et correspondant à des états d'excitation analogues à ceux de la raie d'analyse de A.

Si ces conditions sont remplies, les intensités des raies de l'élément à doser A et de l'étalon interne B, évolueront parallèlement lorsque la concentration des atomes étrangers (autres constituants de l'échantillon, graphite des électrodes) variera dans le plasma au cours de la décharge. Le rapport entre les intensités des raies du "couple analytique" A - B sera alors indépendant de la volatilisation du matériau de base.

Dans le cas du dosage du chlore en atmosphère d'argon, on prendra l'argon lui-même comme étalon interne car il satisfait aux deux conditions énoncées ci-dessus. L'expérience suivante le confirme : si on enregistre sur une plaque mobile en fonction du temps (figures 7 et 8), les évolutions caractéristiques des intensités et des rapports d'intensités des raies de chlore et d'argon, lorsque des échantillons, contenant 1 000 μg et 100 μg de chlore, sont soumis à un arc de 29 ampères, on constate bien qu'après la première minute de mise en arc, les raies 8 376 Å du chlore et 7 891 Å de l'argon, ont des comportements parallèles et que leurs rapports d'intensité sont sensiblement invariables au cours du temps. L'argon est donc un excellent étalon interne pour le dosage du chlore.

Dans le cas du fluor, une telle vérification n'est pas possible pour les raisons exposées plus loin. Cependant, on utilisera aussi le gaz rare constituant l'atmosphère d'excitation comme étalon interne.

II - 4 - PHOTOMETRIE

Afin d'améliorer la précision des résultats, chaque spectre est enregistré avec un filtre à 7 échelons et la densitométrie des raies, réalisée selon la méthode de Breckpot [37].

On trace les caractéristiques de plaques en utilisant les densités optiques des différents échelons des raies de l'élément à doser A et de l'étalon interne B (figure 9). Auparavant, on transforme les mesures des densités par les formules de Seidel [38], ce qui permet de redresser la partie courbe de sous-exposition des caractéristiques (figure 10).

Quand les raies d'analyse sont bien choisies, leurs caractéristiques ont des parties rectilignes parallèles et on peut mesurer la distance horizontale entre ces droites : c'est le facteur analytique ΔY .

Comme ΔY mesure la différence des logarithmes des densités et C la concentration de l'élément à doser, la droite d'étalonnage est donnée par la relation :

$$\Delta Y = f (\log C)$$

La précision et la sensibilité de l'analyse dépendent de la pente de cette droite, la meilleure précision étant obtenue pour un angle de 45° entre la droite d'étalonnage et l'axe des concentrations.

II - 5 - ETALONS

Tous les essais sont effectués avec des mélanges de poudre de graphite ou de poudre métallique et d'halogénure de sodium en proportion convenable, homogénéisés au broyeur Wig-L-Bug, pendant 20 minutes. Nous avons choisi un halogénure alcalin plus stable sous vide que la plupart des halogénures métalliques, malgré l'inconvénient du faible potentiel d'ionisation du sodium (5,12 eV), susceptible de diminuer l'excitation du chlore ou du fluor.

Intensités relatives
ou
rapport d'intensités

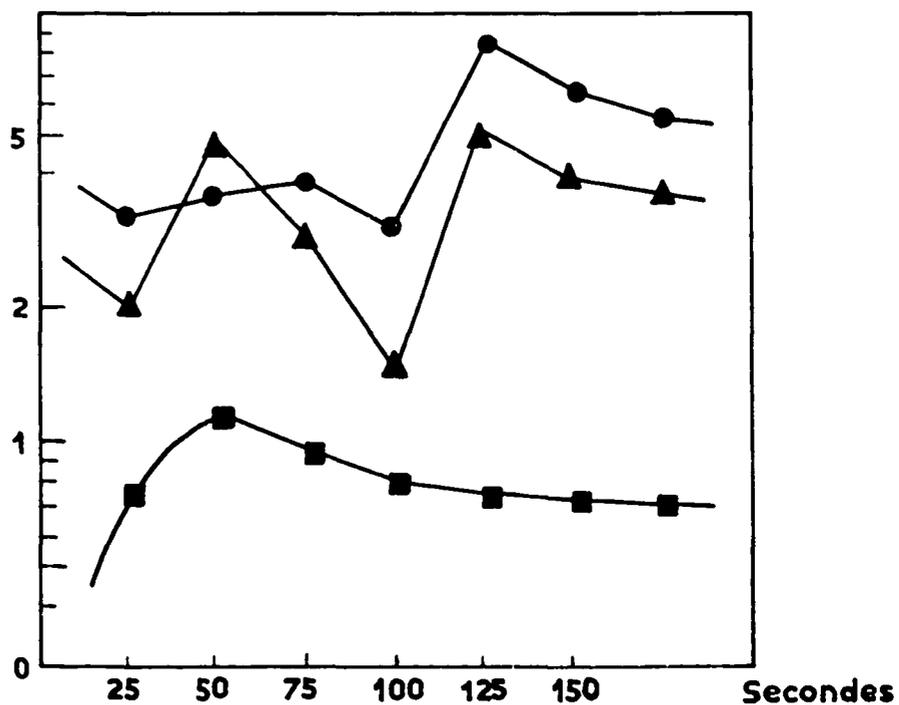


Figure 7 - Chlore 1 000 µg.

Intensités
relatives

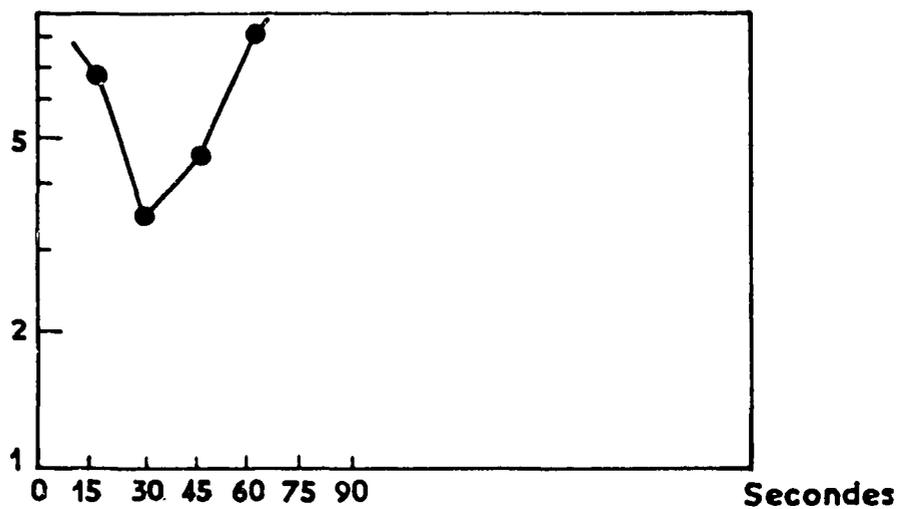


Figure 8 - Chlore 100 µg.

- Cl 8 376 A
- ▲ Ar 7 891 A
- Ar 7 891 A / Cl 8 376 A

Figure 8 - La raie d'Argon 7891 A n'est pas assez sensible pour être photométrée si le temps de pose n'est que de 12'' : un temps d'excitation de 15'' comprend en effet les 3'' de descente du châssis.

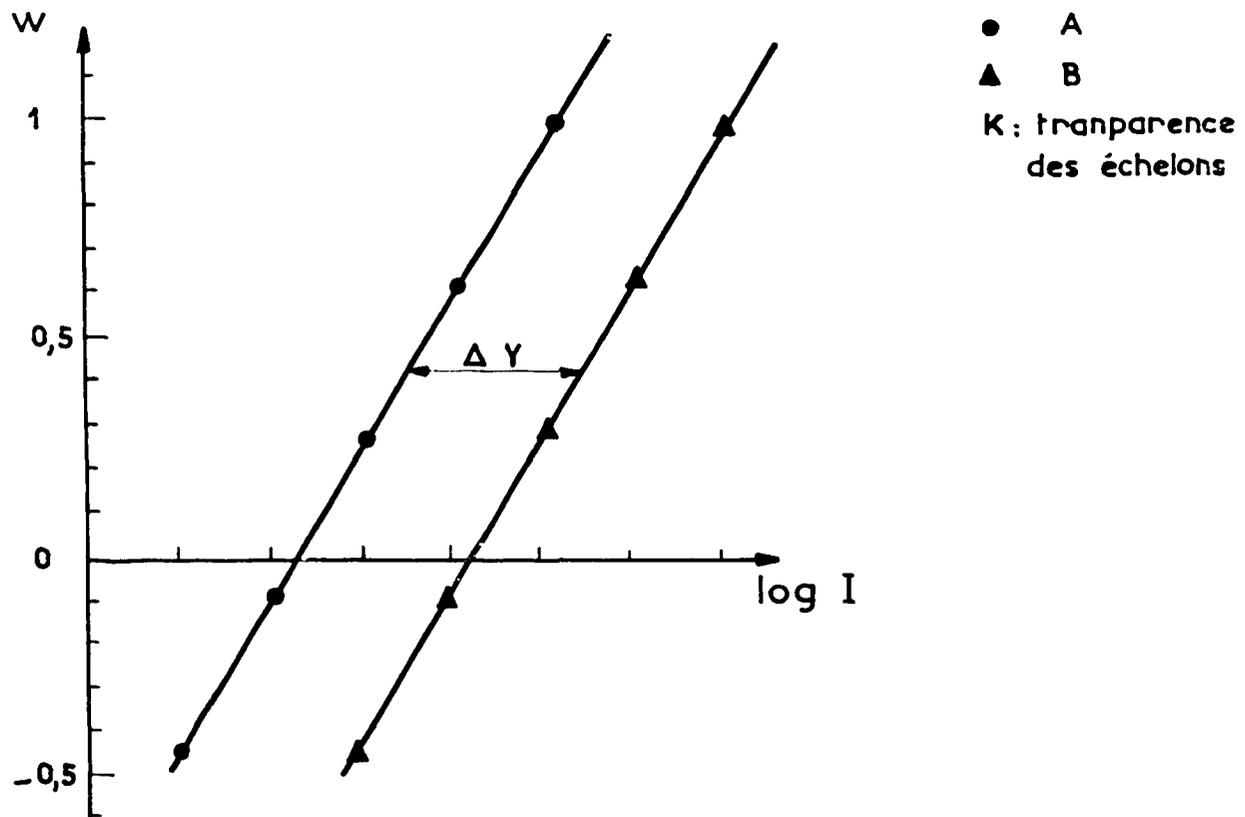


Figure 9 - Méthode de Breckpot.

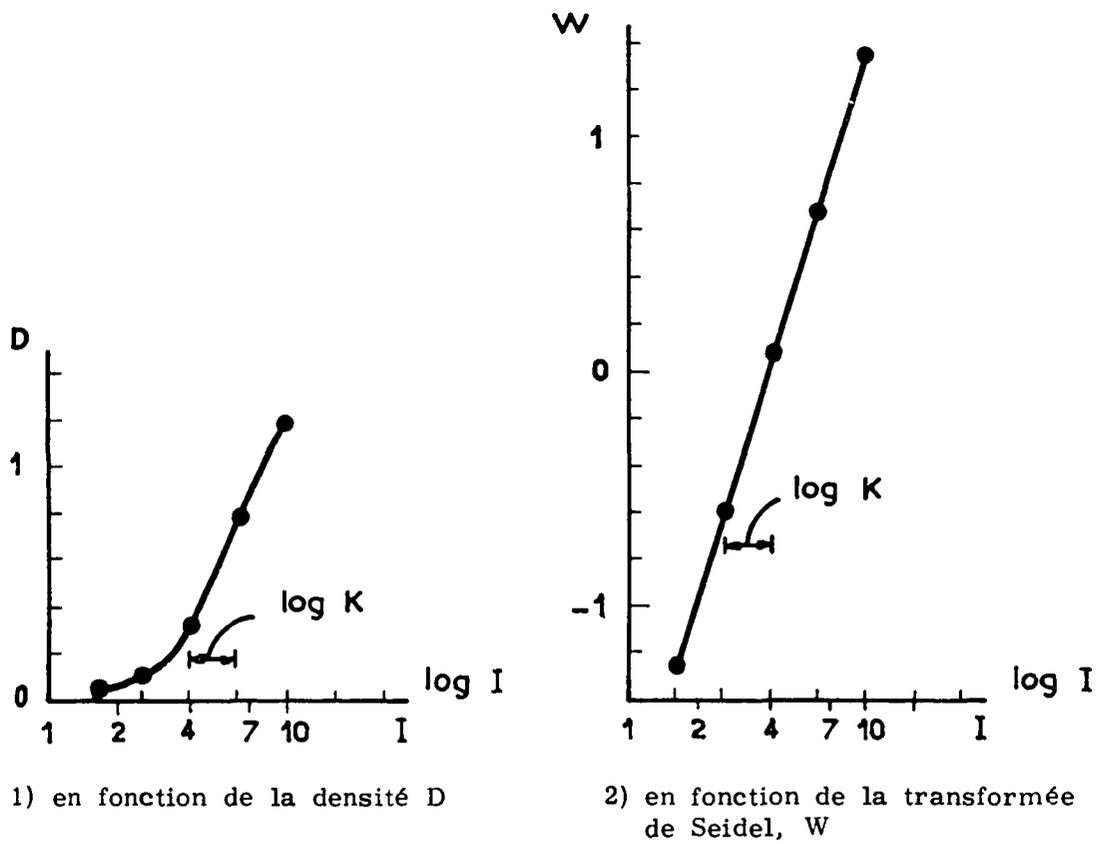


Figure 10 - Caractéristiques tracées avec un filtre à 5 échelons.

Pour tous nos essais, nous utilisons des pastilles de 6 mm de diamètre, fabriquées en comprimant environ 100 mg du mélange (graphite + x % de Na Cl ou Na F) sous 3 tonnes pendant 1 minute ; les pastilles sont ensuite séchées à l'étuve.

CHAPITRE III

DOSAGE DU CHLORE

III - 1 - CONDITIONS OPERATOIRES

Les premiers essais ont été effectués selon les conditions employées au laboratoire pour le dosage de l'oxygène, mais en permutant anode et cathode (cf. remarque 2 ci-dessous). Ces conditions sont résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU VIII

Intensité de l'arc à courant continu	29 A
Pression d'argon	400 Torr (53 200 Pascals)
Largeur de la fente du spectrographe	40 μ
Poids de l'échantillon	environ 100 mg
Electrode inférieure (cathode) en graphite contenant l'échantillon	Creuset United Carbon type 5 640
Electrode supérieure (anode) en graphite	Baguette de 6 mm en contre électrode
Emulsion	Kodak 1 N
Durée de pompage entre 2 poses	environ 10 mn jusqu'à une pression inférieure à 10^{-5} Torr ($1,33 \cdot 10^{-3}$ Pascals)
Refroidissement des parois de la chambre	Air refroidi par passage dans l'azote liquide

Avec ces conditions, il est apparu immédiatement qu'on ne pouvait utiliser dans le cas du chlore, la technique valable pour l'oxygène.

En effet, pour le dosage de l'oxygène, on dégaze d'abord l'échantillon dans l'arc, obturateur fermé, puis, une fois l'extraction pratiquement terminée, on excite sur une électrode intermédiaire et pendant un temps de pose de 50 secondes, le gaz dilué dans l'argon. Ceci a l'avantage de produire une excitation régulière de l'oxygène, avec un arc stable, ce qui n'est pas le cas pendant le début de l'extraction(*).

Une telle technique (dégazage préalable, puis excitation) n'est valable dans le cas du chlore, que pour des teneurs assez fortes en cet élément. C'est ainsi que, après dégazage de pastilles contenant 2 000 μ g de chlore, nous avons pu exciter sur une électrode intermédiaire le chlore dilué dans la chambre, mais dès que la quantité de chlore est inférieure à 500 μ g, la raie du chlore 8 376 Å, utilisée pour l'analyse, disparaît à la fin de l'extraction. Il est vraisemblable que le chlore est absorbé par les joints en caoutchouc sous forme de dérivé halogéné. On enregistrera donc le

(*) Toutefois certains auteurs (Fassel [29 - 30]), enregistrent le spectre de l'oxygène pendant son extraction.

spectre pendant le dégazage même de l'échantillon et on déterminera, en fonction du temps, l'intensité de la raie choisie. La courbe ainsi obtenue (courbe de dégazage), permettra de fixer la durée de l'extraction.

L'inconvénient d'un tel mode opératoire réside d'une part dans l'instabilité de l'arc pendant le dégazage (diminution de la reproductibilité), d'autre part dans l'augmentation du fond continu (diminution de la sensibilité).

Remarques

1/ En donnant au courant continu les valeurs permises par l'appareil, soit 8 A, 15 A, 29 A et 36 A, nous avons constaté une très importante augmentation de l'excitation du chlore entre 8 A et 15 A et entre 15 A et 29 A. Par contre, la variation entre 29 A et 36 A est très faible, c'est pourquoi nous avons retenu la valeur de 29 A pour nos essais ultérieurs.

2/ Nous avons signalé plus haut que l'échantillon est porté par la cathode, contrairement à la disposition utilisée d'habitude pour le dosage de l'oxygène. En effet, nous avons constaté une atténuation très prononcée de l'excitation du chlore quand l'échantillon est porté par l'anode. Ce phénomène est probablement dû à la volatilisation trop brutale du chlore contenu dans la pastille, l'anode étant portée à une température plus élevée que la cathode.

3/ L'emploi d'une contre-électrode de 6 mm, taillée à 120°, nous a permis d'améliorer la stabilité de l'arc.

III - 2 - INFLUENCE DE LA PRESSION DE L'ARGON

Le potentiel d'excitation du chlore étant très élevé, il convient évidemment de favoriser cette excitation ; deux moyens principaux sont à notre disposition :

- 1/ Augmenter la température de l'arc par une diminution de la pression dans la chambre,
- 2/ Exciter le gaz par une source haute fréquence extérieure.

Etant donné l'instabilité de l'arc sous faible pression (inférieure à 400 Torr), l'efficacité du premier procédé est limitée : il ne peut être utilisé que couplé avec le second.

Les essais résumés ci-après montrent les résultats obtenus.

III - 2 - A - Arc 29 A - 400 Torr (53 200 P)-(Conditions normales pour l'oxygène) -

La limite de détection est d'environ 100 µg, (1000 ppm) de chlore, la différence de potentiel aux bornes de l'arc est alors de 25 à 30 volts seulement.

III - 2 - B - Arc 29 A + étincelle HF - 400 Torr (53 200 P) -

La fréquence d'amorçage (9 000 volts) est conservée pendant toute la durée de la pose. Au phénomène thermoionique dû à l'arc à courant continu, se superpose le phénomène d'ionisation dû à la haute fréquence (100 décharges haute-fréquence par seconde).

La sensibilité est très nettement améliorée, on détecte 15 µg (150 ppm) de chlore au moins et on dose 20 µg (200 ppm).

III - 2 - C - Arc 29 A + étincelle HF - 150 Torr (20 000 P) -

Comme nous venons de le dire, on ne peut diminuer la pression d'argon avec l'arc à courant continu seul, car il se désamorce au-dessous de 400 Torr. Mais en maintenant la haute fréquence en permanence, il est possible d'abaisser la pression progressivement jusqu'à 150 Torr.

La courbe (figure 11) montre les résultats obtenus. Il faut noter que chaque point sur la courbe ne représente qu'une seule valeur expérimentale et non la moyenne de plusieurs valeurs, comme c'est généralement le cas en spectrographie.

La sensibilité des raies du chlore est nettement améliorée. Il est possible maintenant de détecter 10 µg de chlore et de doser 15 µg.

On a remarqué, comme l'avait déjà observé Fassel [30] que l'intensité des raies de l'argon reste sensiblement la même malgré la diminution de pression : "pour une pression diminuée 10 fois, l'intensité des raies de l'argon diminue de moitié seulement". On peut donc utiliser constamment la même raie de l'argon comme raie de référence.

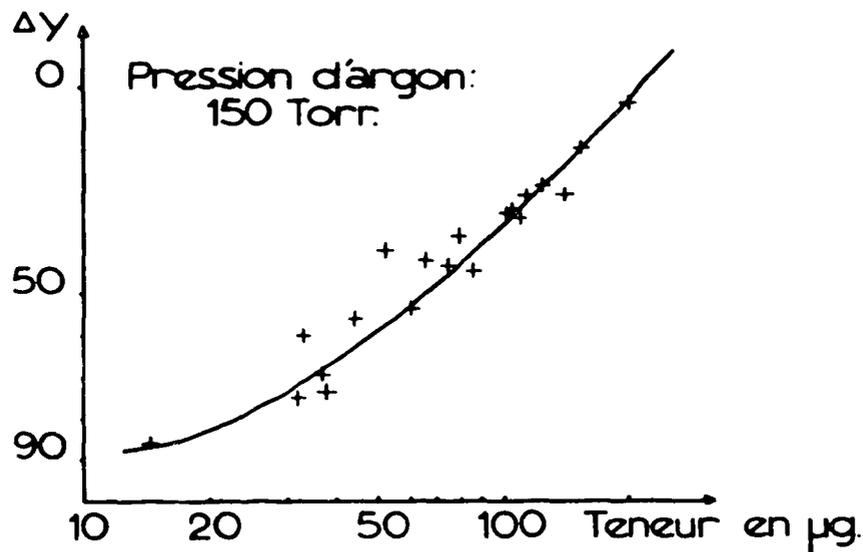


Figure 11 - Dosage du chlore. Excitation : 29 A + HF. Pastille de graphite. (Pression d'argon : 150 Torr.)

Il a semblé intéressant de poursuivre dans cette voie de diminution de la pression.

III - 2 - D - Arc 29 A + étincelle HF - 75 Torr (10 000 P) -

La sensibilité augmente encore, ce qui permet d'utiliser à la pression de 75 Torr un temps de pose plus court, soit 20 secondes, suffisant pour extraire 100 μg . On réduit ainsi notablement le fond du spectre et le dépôt de graphite sur les parois de la chambre, ce qui améliore à la fois la sensibilité des résultats et la précision des mesures (figure 12).

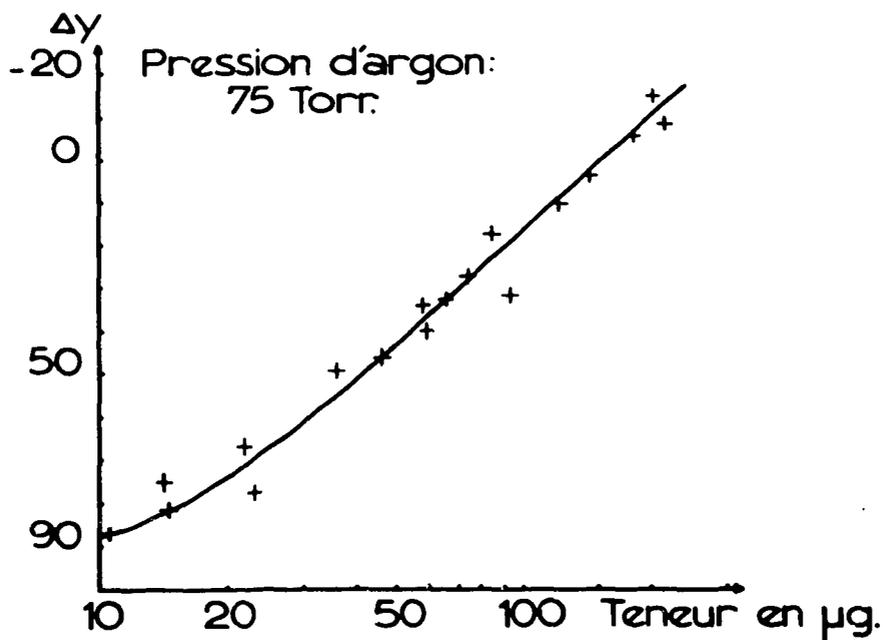


Figure 12 - Pression d'argon : 75 Torr.

On dose alors 10 μg (100 ppm), la limite de détection étant de 5 μg environ.

Nous allons voir que cette amélioration de sensibilité est due, en particulier, à une variation de la vitesse d'extraction.

III - 2 - E - Comparaison des vitesses d'extraction du chlore aux différentes pressions utilisées précédemment -

On a étudié à l'aide d'enregistrements sur une plaque mobile descendant toutes les 15 secondes, l'extraction du chlore à 75 Torr et 150 Torr. Pour une pastille contenant 500 μg de chlore, on a constaté (figure 13) que l'extraction du chlore dure 60 secondes environ à 75 Torr et une minute 45 secondes à 150 Torr, ce qui correspond à une extraction nettement plus rapide du chlore à la pression la plus basse.

De même, à l'aide d'enregistrements sur une plaque descendant toutes les 25 secondes, on a constaté que l'extraction du chlore était presque deux fois plus rapide à 150 Torr qu'à 400 Torr.

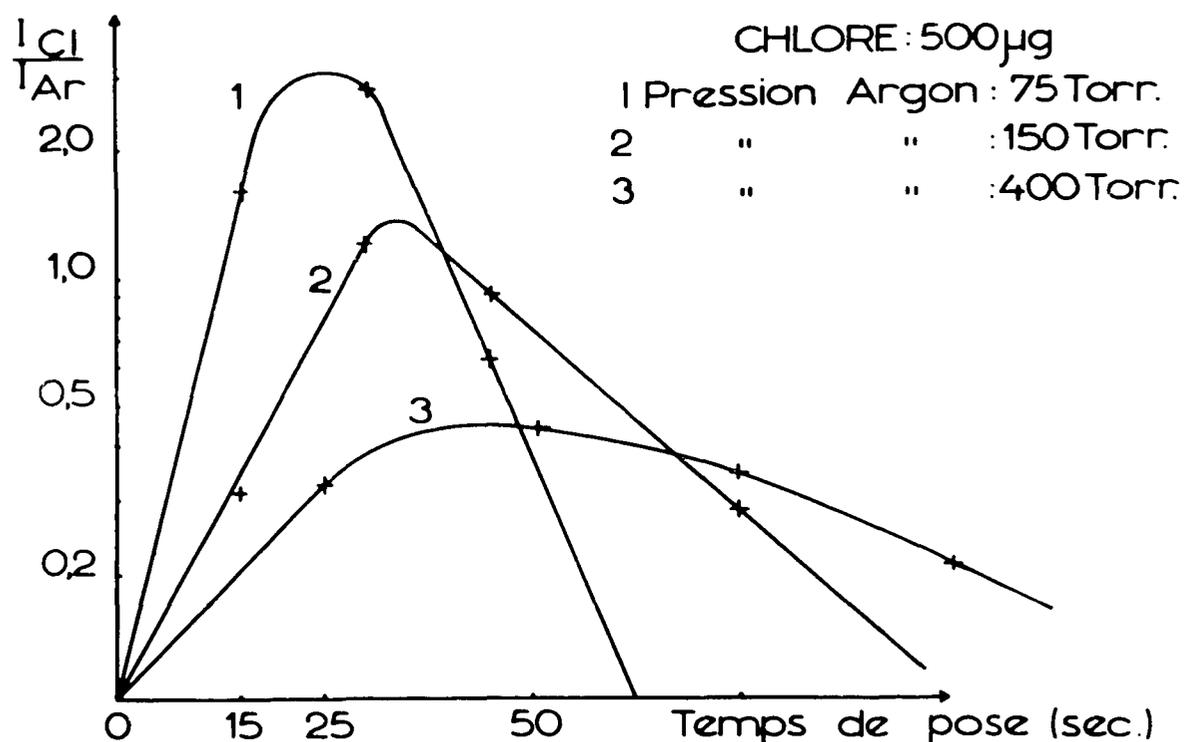


Figure 13 - Comparaison des vitesses d'extraction du chlore à différentes pressions.

La plus grande vitesse d'extraction du chlore aux basses pressions contribue à la nette amélioration de la sensibilité à 75 Torr, car elle permet de réduire le temps de pose, et, par conséquent le fond.

Le tableau IX résume les résultats exposés ci-dessus. Rappelons qu'ils ont été obtenus avec des pastilles de graphite.

TABLEAU IX

Intensité du courant (A)	Pression d'argon (Torr)	Limite de détection (µg)	Limite de dosage (µg)
29	400	100	
29 + HF d'amorçage	400	15	20
29 + HF d'amorçage	150	10	15
29 + HF d'amorçage	75	5	10

III - 3 - INFLUENCE DE LA HAUTE FREQUENCE

Nous avons vu qu'en superposant l'excitation par arc à celle par haute fréquence (9 000 Volts) c'est-à-dire en augmentant l'ionisation du gaz, on améliore notablement la sensibilité. Il semble donc intéressant d'accroître encore cette ionisation du gaz en utilisant une source à plus haute tension. Nous avons disposé d'une source à 21 000 volts. Il est alors indispensable d'empêcher le retour de la haute fréquence sur la source de courant continu, par un filtrage particulièrement efficace.

Nous avons effectué, dans ces conditions, les mesures suivantes en fixant la pression d'argon à 75 Torr. L'appareillage a été réalisé par les Etablissements DURR.

III - 3 - A - Self nulle, capacité variable -

L'intensité du courant continu reste fixée à 29 A ; l'intensité de l'étincelle augmente avec la capacité : 1,4 A, 2,2 A, 4,0 A et 5,1 A correspondant respectivement aux capacités 0,0015 µF, 0,003 µF, 0,006 µF et 0,009 µF dont nous disposons.

Les résultats relatifs à des quantités de chlore de 10 à 50 μg sont représentés sur la figure 14 où la différence des logarithmes des intensités, ΔY est portée en fonction de la capacité. On constate que pour les faibles teneurs envisagées la dispersion des mesures augmente avec la capacité, et que la plus grande distance entre les courbes s'observe pour une capacité de 0,003 μF . On choisira donc cette valeur pour tracer la courbe d'étalonnage, la pente de cette dernière, plus forte, conduisant à une meilleure précision.

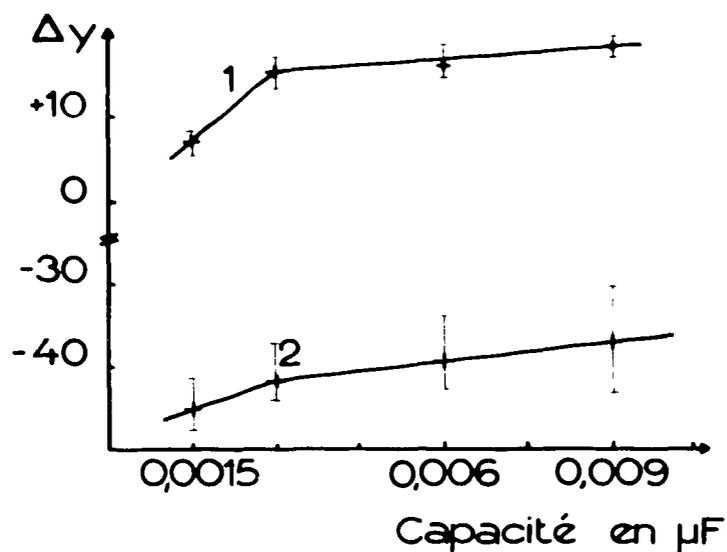


Figure 14 - Influence de la haute fréquence. 1 Chlore : 50 μg . 2 Chlore : 10 μg .

III - 3 - B - Self 80 mH, capacité variable -

On conserve toujours 29 A comme intensité du courant continu, l'intensité de l'étincelle prenant alors les valeurs 1,2 A, 1,8 A, 2,8 A et 3,7 A pour les capacités citées précédemment.

La sensibilité de la méthode est alors bien moins bonne, le caractère de l'excitation haute fréquence se rapprochant de celui de l'arc.

On adoptera donc une self nulle et une capacité de 0,003 μF pour tracer les courbes d'étalonnage.

III - 4 - CONDITIONS OPERATOIRES DEFINITIVES

III - 4 - A - Courbes d'étalonnage avec des pastilles de graphite -

Les courbes sont tracées dans les conditions fixées dans le tableau VIII p. 21 auxquelles on ajoute les suivantes :

TABLEAU X

Tension	21 000 volts avec 100 décharges haute fréquence par seconde
Self	0 mH
Capacité	0,003 μF
Pression d'argon	75 Torr (10 000 P.)
Temps de pose	20 secondes

La figure 15 représente la courbe d'étalonnage ainsi obtenue. On constate bien que la pente de cette courbe est nettement plus forte que celle de la courbe (figure 12) obtenue avec la haute fréquence d'amorçage de 9 000 volts seulement, maintenue pendant l'excitation.

La combinaison "génératrice + source d'étincelle haute fréquence 21 000 volts" permet donc d'améliorer notablement la sensibilité. Il en est de même de la reproductibilité, comme le montre l'évaluation du coefficient de variation que nous donnons ici pour 19 mesures relatives à une teneur en chlore de 50 μg :

$$V = 15 \%$$

Le spectre du chlore et de l'argon obtenu pour cette même teneur en chlore est photographié figure 16.

III- 4 - B - Essais avec des pastilles d'argent -

Elles présentent plusieurs avantages sur les pastilles de graphite :

- 1/ les pastilles sont solides et n'éclatent pas à l'amorçage de l'arc ;
- 2/ l'extraction est plus courte. Le chlore d'une pastille contenant 1 000 µg est extrait en 1 minute 15 secondes au lieu de 2 minutes 30 secondes (figure 17) ;
- 3/ Les pastilles sont plus denses. On pourra donc faire des prises d'essai de 200 à 300 mg et probablement déceler un pourcentage de chlore plus faible.

Un inconvénient est cependant à signaler : le noircissement de la chambre par volatilisation de l'argent.

III - 5 - EXEMPLE D'APPLICATION : DOSAGE DU CHLORE CONTENU DANS DES ALUMINES

On a essayé d'appliquer la méthode qui vient d'être décrite au dosage du chlore dans des alumines diverses : frittées, agglomérées et en poudre. Voici les résultats obtenus :

a) Alumine frittée : l'alumine frittée résiste bien à l'arc électrique et le chlore paraît complètement extrait. On analysera donc directement les échantillons.

b) Alumine agglomérée : des particules sont arrachées et les résultats directs ne sauraient être exacts. Il est donc nécessaire de broyer l'alumine agglomérée pour l'analyser sous forme de poudre à pastiller comme ci-après.

c) Alumine en poudre : l'élaboration de pastilles résistant à l'échauffement produit par l'arc de 29 ampères est assez délicate. Les pastilles formées de 1/3 d'alumine pour 2/3 de graphite gonflent énormément, étant donné que dans ces conditions l'oxygène est également extrait. Il est nécessaire de former des pastilles de 1/10 d'alumine pour 9/10 d'argent qui ne gonflent que légèrement.

Les résultats indiqués dans le tableau XI donnent les valeurs obtenues pour deux alumines frittées.

TABLEAU XI

Nature de l'alumine	Résultats %
Qualité "Triangle RR" Eta-blissement Morgan	0,4
Brique qualité D 426 ($Al_2O_3 \geq 99\%$), Eta-blissement Demarquest	0,7

Il est à noter que ces résultats sont totalement différents de ceux fournis par l'analyse chimique et effectués par pyrohydrolyse à 1 000°C sur les mêmes échantillons. Cette analyse conduit en effet à des teneurs extrêmement faibles (de l'ordre de 100 ppm). Il y a donc lieu de penser que l'extraction du chlore par pyrohydrolyse, dans le cas étudié (alumines calcinées), ne s'effectue qu'avec un très mauvais rendement.

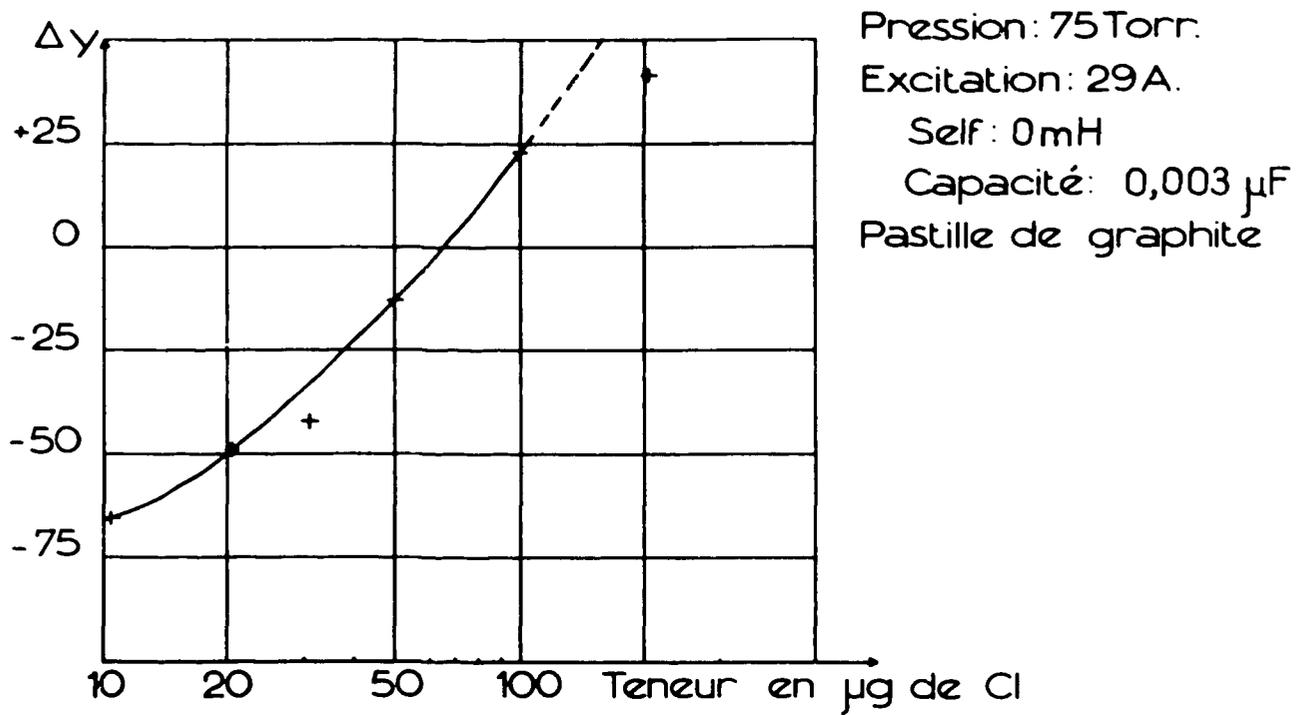


Figure 15 - Dosage du chlore.

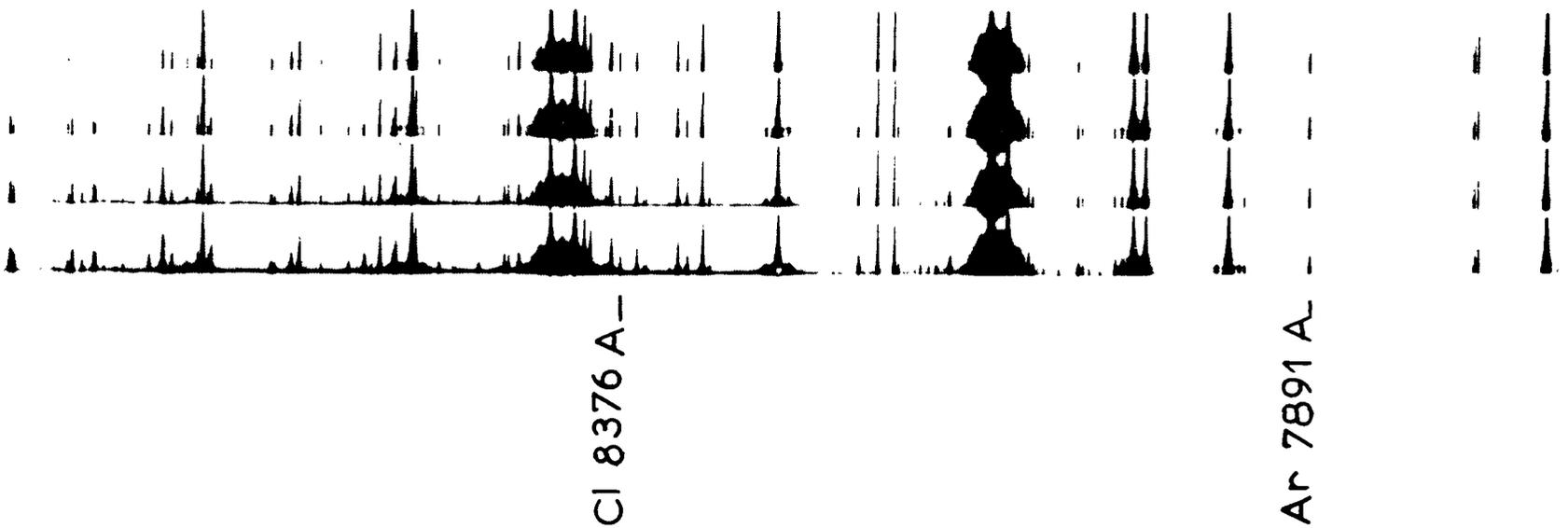


Figure 16 - Spectre du Chlore (50 μ g) et de l'Argon.

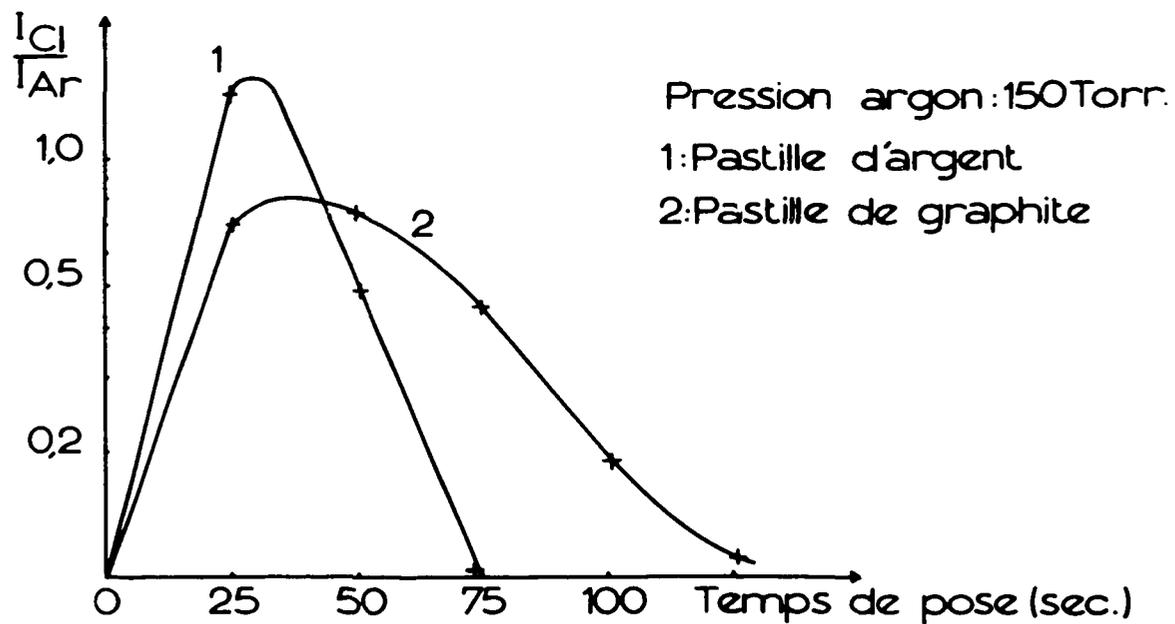


Figure 17 - Comparaison des vitesses d'extraction du chlore, obtenues avec des pastilles de graphite et des pastilles d'argent (chlore : 1 000 μ g.)

CHAPITRE IV

DOSAGE DU FLUOR

Ayant obtenu de bons résultats pour le dosage du chlore en atmosphère d'argon, nous avons essayé d'adapter la méthode au dosage du fluor. Cependant l'importance des difficultés à surmonter ne doit pas être sous-estimée, le potentiel d'excitation du fluor étant particulièrement élevé (cf. tableau VI p. 14).

Pour augmenter la sensibilité de détection du fluor, nous pouvons jouer sur plusieurs paramètres :

1/ La nature de l'atmosphère gazeuse dans la chambre d'excitation -

Nous disposons des gaz rares spectroscopiquement purs suivants :

- argon à 99,998 %
- néon à 99,8 % (impureté principale : hélium)
- hélium à 99,998 %

Les remarques déjà faites au premier chapitre montrent, à priori, que le néon doit donner, les meilleurs résultats ; nous avons cependant essayé les autres atmosphères. En effet, dans le cas de l'argon, nous pouvons espérer un transfert d'excitation par collisions entre atomes d'argon ionisés et atomes de fluor, si toutefois le nombre d'atomes d'argon ionisés est suffisamment élevé ; dans le cas de l'hélium, le potentiel d'excitation très élevé de ce gaz (cf. Tableau VI) doit également être favorable aux transferts d'excitation par collisions entre atomes d'hélium excités et atomes de fluor.

2/ Les conditions d'excitation -

Comme pour doser le chlore, on étudiera l'excitation par :

- arc de forte intensité (8 à 36 A),
- étincelle haute tension (21 000 V) avec 100 décharges haute fréquence par seconde,
- combinaison de ces deux modes d'excitation.

3/ La nature du matériau de pastillage -

Dans les premiers essais, les échantillons seront constitués de pastilles de graphite contenant 10 % de fluor sous forme de fluorure de sodium (10 mg de fluor dans 100 mg du mélange "graphite + Na F"). Mais nous utiliserons également d'autres matériaux de pastillage, tels l'Argent et le Tungstène.

IV - 1 - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE D'EXCITATION

Nous avons réalisé toutes les expériences décrites dans cette première partie en utilisant les conditions d'excitation trouvées comme les meilleures pour le dosage du chlore, c'est-à-dire excitation par combinaison "génératrice de courant continu 29 A + source d'étincelle haute fréquence 21 000 V" (self 0, capacité 0,003 μ F).

IV - 1 - A - Argon -

Comme pour le chlore, nous avons étudié l'influence de la pression de ce gaz dans la chambre.

a) Pression de 75 Torr (10 000 P) -

La raie ultime du fluor 6856 A, n'apparaît que très faiblement sur le premier échelon malgré la forte teneur en fluor de la pastille (10 mg). (Rappelons que nous travaillons avec un filtre à 7 échelons de transparences décroissantes).

On peut penser, que du fait de la faible pression, le nombre d'atomes d'argon ionisés n'est pas suffisant pour qu'il y ait collisions entre atomes de fluor et atomes d'argon ionisés. Une pression plus élevée pourrait donner de meilleurs résultats.

b) Pression 200 ou 400 Torr (26 600 ou 53 200 P) -

En posant 3 minutes, on voit la raie 6856 A sur 3 échelons, ce qui est évidemment dérisoire pour une teneur aussi forte.

Compte tenu des remarques faites plus haut, ce résultat n'a cependant rien de surprenant, en effet :

1/ Il ne peut se produire de transfert d'excitation entre atomes d'argon excités et atomes de fluor car le potentiel d'excitation de l'argon est très inférieur au potentiel d'ionisation du fluor.

2/ Il n'existe probablement pas suffisamment d'atomes d'argon ionisés et métastables susceptibles d'entrer en collision avec les atomes de fluor.

Aussi, avons-nous abandonné l'argon pour travailler en atmosphère d'Hélium.

IV - 1 - B - Hélium -

Aux faibles pressions d'hélium, 75 Torr (10 000 P), 200 Torr (26 600 P) et 400 Torr (53 200 P) la volatilisation du carbone constituant électrodes et pastilles est très importante. Ce phénomène qui provient de la faible densité de l'hélium, provoque très vite l'obscurcissement du regard optique, malgré le refroidissement de la chambre à l'air comprimé ; les raies du fluor ne peuvent pas sortir le faisceau lumineux étant trop atténué.

A 500 Torr (66 500 P) l'expérience est possible mais les résultats ne sont pas améliorés par rapport à ceux obtenus en atmosphère d'argon (la raie 6856 A ne sort que sur 3 échelons également).

IV - 1 - C - Argon + hélium -

Nous avons envisagé d'utiliser une atmosphère argon + hélium pour éviter la forte volatilisation du graphite en atmosphère d'hélium. La densité de l'argon étant 10 fois supérieure à celle de l'hélium, il suffit d'introduire très peu d'argon dans la chambre pour supprimer pratiquement la volatilisation du carbone.

Nous avons réalisé approximativement l'atmosphère argon (10 %) + hélium (90 %) en introduisant simplement l'argon dans la chambre jusqu'à la pression 50 Torr lue au manomètre, puis l'hélium jusqu'à la pression 500 Torr lue au même manomètre.

La sensibilité du dosage du fluor n'est pas améliorée, la raie 6856 A n'apparaissant que sur 3 échelons. Ce résultat n'est pas surprenant puisque, dans ces conditions, le spectre de l'hélium n'est pas excité (raies 6678 A et 7065 A).

IV - 1 - D - Néon -

Comme le tableau VI le laissait prévoir, c'est en atmosphère de néon que nous obtenons les meilleurs résultats :

a) Pression 400 Torr :

La raie 6856 A sort sur 6 échelons.

b) Pression 75 Torr et 200 Torr :

Les raies du néon et du fluor sont nettement atténuées.

IV - 1 - E - Dans le tableau XII nous résumons les résultats obtenus avec les différentes atmosphères d'excitation, dans les conditions expérimentales suivantes :

- pastilles de graphite contenant 10 mg de fluor
- arc 29 A + étincelle haute-fréquence 21 000 V (0,003 μ F - 0mH),
- pose 3 minutes.

TABLEAU XII

Atmosphère	argon			hélium	argon + hélium	néon		
pression Torr	75	200	400	500	50 + 450	75	200	400
nombre d'échelons où apparaît la raie de fluor 6856 A	1	3	3	3	3	3	4	6

IV - 2 - INFLUENCE DE LA SOURCE D'EXCITATION

Dans les précédents essais, nous avons combiné "génératrice de courant continu 29 A + source d'étincelles 21 000 V". Or, même dans le néon sous 400 Torr, la raie 6856 A du fluor est encore bien faible (10 mg apparaissent sur 6 échelons seulement), aussi, nous sommes nous demandé si, à l'intensité utilisée (29 A), la volatilisation du fluor n'était pas trop brutale et ne facilitait pas sa recombinaison avant même son excitation.

Nous avons donc effectué une autre série d'essais en faisant varier l'intensité du courant continu et même en le supprimant complètement.

Toutes les manipulations sont réalisées en atmosphère de néon sous 400 Torr.

IV - 2 - A - Etincelle 21 000 V seule -

Nous avons utilisé l'étincelle la plus forte et la plus caractéristique, soit :

- capacité 0,009 μ F,
- self 0 mH.

Les résultats sont sensiblement améliorés. Pour la même teneur de 10 mg de fluor dans du graphite, la raie 6856 A sort sur 7 échelons.

Nous avons donc recherché la sensibilité de la méthode sur des pastilles contenant des teneurs plus faibles en fluor. La limite de détection se situe dans ces conditions, aux environs de 300 μ g (1 500 ppm).

Remarques

1/ Dans les mêmes conditions, nous avons également utilisé des pastilles d'argent de 200 mg, avec une contre-électrode d'argent et une entrode de 1,5 mm. La limite de détection est un peu améliorée : 200 μ g (1 000 ppm).

2/ Dans les conditions de la remarque précédente, nous avons recherché également la sensibilité des raies du fluor II à 3000 A sur plaques Kodak SA₁ (plaques sensibles entre 2 000 A et 5 000 A environ).

Pour une teneur de 10 mg en fluor, les raies les plus sensibles du fluor II apparaissent. Ces raies sont répertoriées dans le tableau XIII.

On remarque que la sensibilité des raies 3505 A et 3847 A est comparable à celle de la raie 6856 A (mais plutôt inférieure). Nous conserverons donc cette raie 6856 A comme raie d'analyse. C'est d'ailleurs elle qui est généralement donnée comme raie ultime du fluor dans le visible.

3/ La sensibilité des raies du fluor étant très faible, nous ne pouvons pas tracer la courbe de dégazage du fluor comme nous l'avons fait pour le chlore. Nous avons cependant réalisé une descente automatique du chassis toutes les minutes : pour une teneur de 10 mg de fluor, la raie 6856 A apparaît sur 5 échelons pendant la première minute, sur 3 échelons pendant la deuxième minute et sur 1 échelon pendant la troisième minute. Trois minutes de pose convenaient donc bien pour des pastilles contenant 10 mg mais une minute doit suffire pour doser de faibles concentrations.

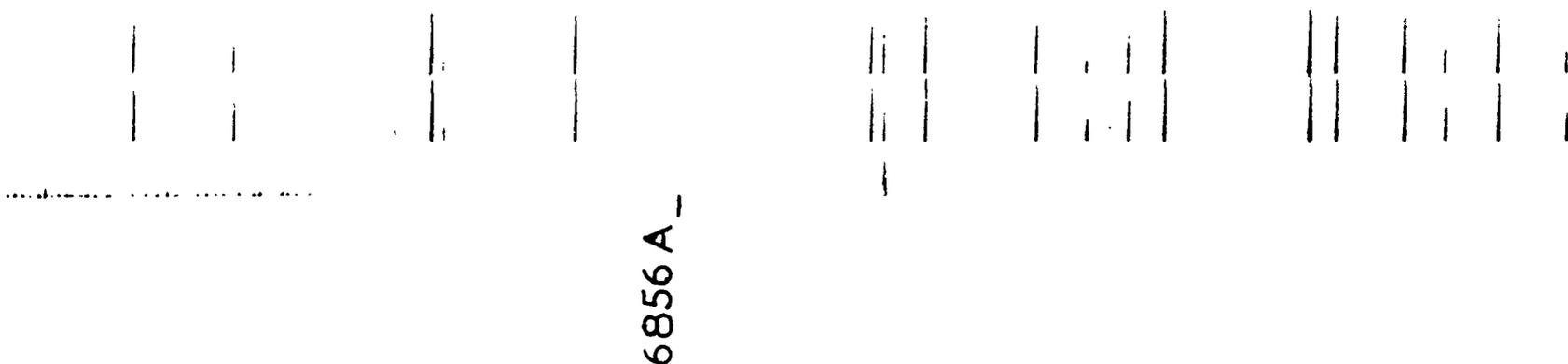
TABLEAU XIII

Raies du fluor	Sensibilité en nombre d'échelons apparus
F I 6856 A	7
F II 3503 A	4
F II 3505 A	6
F II 3847 A	6
F II 3850,5 A	5
F II 3851,7 A	4

IV - 2 - B - Etincelle 21 000 V + Arc 8 A - Pastilles d'argent -

Nous avons maintenu le courant continu en même temps que l'étincelle 0,009 μF , 0 mH en choisissant la plus faible intensité obtenue avec la source dont nous disposons, soit 8 A.

Pour une teneur de 10 mg, la raie 6856 A sort alors fortement sur les 7 échelons. Pour 200 μg , elle sort encore sur 3 échelons et pour 100 μg , sur 1 échelon, ce qui correspond à une sensibilité de 500 ppm. Le spectre obtenu pour 100 μg de fluor est représenté sur la figure 18.

Figure 18 - Spectre du Fluor (100 μg) et du Néon.

Le tableau XIV résume ces résultats :

TABLEAU XIV

Conditions d'excitation	Nombre d'échelons apparaissant pour 10 mg de fluor	Sensibilité avec une fente de 40 μ
21 000 V + 29 A	6	
21 000 V	7	200 μg
21 000 V + 8 A	> 7	100 μg

Cette sensibilité est évidemment faible, cependant, nous pouvons espérer l'améliorer un peu en utilisant une fente de 100 μ au lieu de la fente de 40 μ utilisée jusqu'à présent à cause du fond important dû à l'excitation par arc en atmosphère d'argon. En atmosphère de néon, et dans les conditions résumées ci-après (tableau XV), il n'y a aucun fond, une fente de 100 μ est utilisable : les raies sont en effet beaucoup plus nettes et la limite de détection est abaissée à 80 μg , soit 400 ppm dans une pastille de 200 mg.

IV - 3 - INFLUENCE DE LA NATURE DU MATERIAU DE PASTILLAGE

Il est probable que l'échec de la méthode est dû, au moins en partie, à une fixation rapide du fluor par les parois de la chambre ou par les joints toriques. Nous avons donc envisagé une stabilisation du fluor en phase gazeuse sous forme d'hexafluorure de soufre très stable, ou d'hexafluorure de métaux de transition, comme le tungstène [39].

Nous avons donc réalisé les essais suivants :

IV - 3 - A - Fluorure de sodium pastillé avec du graphite contenant 1 % de soufre -

Dans les conditions du tableau XV, les vapeurs de soufre sont assez denses et les raies du néon et du fluor n'apparaissent que faiblement.

IV - 3 - B - Fluorure de sodium pastillé avec de la poudre de tungstène -

Pour 10 mg de fluor dans une pastille de tungstène, la raie 6856 Å sort à peine sur 7 échelons. On trouve alors comme limite de détection 750 µg (1 500 ppm dans une pastille de 500 mg).

Ces résultats sont nettement moins bons que ceux obtenus avec les pastilles d'argent.

IV - 4 - CONDITIONS OPERATOIRES DEFINITIVES

Les conditions qui conduisent à la meilleure sensibilité pour le fluor sont résumées dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Intensité de l'arc à courant continu	8 A
Etincelle 21 000 V	
- capacité	0,009 µF
- self	0 mH
Temps de pose	1 mn
Pression de néon	400 Torr (53 200 P)
Poids de l'échantillon	200 mg sous forme de pastille d'argent
Electrode inférieure (cathode) en graphite contenant l'échantillon	Creuset United Carbon type 5 640
Electrode supérieure (anode) en graphite	baguette de 6 mm en contre-électrode
Entrode	3 mm
Emulsion	Kodak 1 N
Durée de pompage entre 2 poses	10 mn jusqu'à pression intérieure à 10^{-5} Torr ($1,33 \cdot 10^{-3}$ P)
Refroidissement des parois de la chambre	air comprimé
Fente	100 µ

La limite de détection de 80 µg que l'on atteint est évidemment encore très élevée et la méthode Fassel, dans les conditions étudiées, ne semble pas à recommander. Cet échec, que ne laissaient pas prévoir les données du tableau V, provient peut-être de la fixation trop rapide du fluor par les matériaux constituant la chambre.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons recherché quelles étaient les conditions permettant d'obtenir la meilleure sensibilité dans le dosage spectrographique du chlore et du fluor par la méthode d'excitation en atmosphère inerte (méthode de Fassel).

Nous avons étudié l'influence de l'atmosphère gazeuse, des conditions de la décharge et du matériau de pastillage.

Les points suivants ont été établis :

1/ Le dosage du chlore est possible : une courbe de dosage a été tracée entre 10 μg et 100 μg et la limite de détection est de l'ordre de 5 μg ;

2/ Le dosage du fluor n'est pas satisfaisant : la limite de détection obtenue étant encore de l'ordre de 80 μg .

Les conditions opératoires ont été précisées pour ces deux éléments.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. PFEILSTICKER - Z. Metallkunde 33, 1941, p. 267.
- [2] H. DINGLE - Practical application of spectrum analysis, London 1950, p. 75.
- [3] E.C.Y. INN - Spectrochimica Acta, 7, 1955, p. 65.
- [4] G.R. HARRISON - Wavelength Tables, J. Wiley & Sons, Inc. N.Y., 1956.
- [5] J. PAPISH, E. HOAG et W.E. SNEE - Ind. Eng. Chem. Anal. 2, 1930, p. 263.
- [6] L.H. ARHENS - J.S. Afr. Chem. Inst. 25, 1942, p. 18 ; "Spectrochemical Analysis" Addison - Wesley, Cambridge, 1954, p. 176.
- [7] B. de la ROCHE - Bull. Soc. Chim. 23, 1929, p. 992.
- [8] H.W. JAFFE - Am. Mineral 32, 1947, p. 322.
- [9] M.J. PETERSON, A.J. KAUFFMANN et H.W. JAFFE - Am. Mineral 32, 1947, p. 322.
- [10] J.W. RYDE et D.E. YATES - J. Soc. Glass. Techn. 10, 1926, p. 247.
- [11] A.W. PETREY - Ind. Eng. Chem. Anal. 6, 1934, p. 343.
- [12] K.M. BURROWS et J.F. HORWOOD - Spectrochim. Acta, 19, 1963, p. 17.
- [13] S. TAKAGI et T. NAKAMURA - Spectrochim. Acta, 18, 1962, p. 389.
- [14] P.E. LEMIEUX et R.H. BLACK - Analyt. Chem. 32, 1960, p. 246.
- [15] W.A. JOHNSON et D.P. NORMAN - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 1943, p. 119.
- [16] N.S. SWIENCICKIJ - E. Techn. Fiz. 14, 1944, p. 605.
- [17] G.I. KIBISOV - Z. Anal. Chem. 5, 1950, p. 51.
- [18] I.I. LEVINTOV - Izv. Ak. Nauk. SSSR, Ser. Fiz. 9, 1945, p. 693.
- [19] W. PAUL - Angew. Chem. 49, 1936, p. 901.
- [20] B.I. KODYMOV, V.I. MALININA et V.P. VARLAMOV - Zavodsk. Lab. SSSR, 25, 5, 1959, p. 583.
- [21] J. FIJALKOWSKI et A. ZELLE - Polska Akademia Nauk, Instytut Badan Jadrowych 1960, Report n° 176 - XIII.
- [22] A. GATTERER - Spectroch. Acta, 3, 1948, p. 214 ; Coll. Spectr. Intern. Strasbourg, 1950, p. 173 ; Mikrochim. Acta, 1, 1951, p. 476.
- [23] R.E. KELLER et L. SMITH - Anal. Chem. 24, 1952, p. 796.
- [24] H. SCHULER et H. GOLLNOW - Z. Physik, 93, 1935, p. 611.
- [25] J. RAND Mc NALLY, G.R. HARRISON et E. ROWE - J. Opt. Soc. Am. 37, 1947, p. 93.
- [26] J. MELAMED - Rapport CEA n° 1999, 1961.
- [27] G. BALLOFFET et J. ROMAND - J. Phys. Rad. 15, 1955, p. 489.
- [28] N. ASTOIN et B. VODAR - J. Phys. Rad. 14, 1953, p. 494.
- [29] V.A. FASSEL et R.A. TABELING - Spectrochim. Acta, 8, 1956, p. 2.

- [30] V. A. FASSEL, W. A. GORDON et R. A. TABELING - ASTM, Sympos. on Spectrochim. Anal. for Trace Elements, 1957, p. 3.
- [31] M. A. BIONDI - Appl. Spectr. USA, 11, 1957, p. 119.
- [32] G. HERZBERG - "Atomic Spectra & Atomic Structure", Dover Publications, N. Y., 1944, p. 232.
- [33] R. F. JARREL - J. Opt. Soc. Am. 45, 1955, p. 259.
- [34] G. BAUDIN, G. CONTAMIN et J. C. SCHMITT - Note CEA n° 475, 1964.
- [35] J. ARTAUD et Ch. BERTHELOT - Rapport CEA n° 525, 1958.
- [36] J. ARTAUD et Ch. BERTHELOT - Mémoires Scientifiques Rev. Metal. LVII - 5, 1960, p. 338.
- [37] R. BRECKPOT - Spectrochimica Acta, 1, 1939, p. 137.
- [38] Methods For Emission Spectrochemical Analysis, ed. ASTM. Philadelphia, 1957, p. 26.
- [39] B. WEINSTOCK - Chemical and Engeniring News, 42, 1964, p. 92.

Manuscrit reçu le 24.5.1965

FIN