

CEA 1677 - BAUDIN G.

**METHODS ET APPLICATIONS NOUVELLES EN SPECTROSCOPIE  
D'EMISSION (1960).**

Sommaire. - La spectroscopie d'émission, technique analytique instrumentale déjà ancienne, a pris, depuis quelques années, une extension notable.

Deux facteurs principaux ont contribué à ce succès : d'une part, l'exigence de la métallurgie en matériaux de plus en plus purs ou en alliages de plus en plus complexes, difficiles à analyser chimiquement, d'autre part, les progrès réalisés en optique, principalement dans la fabrication des réseaux, et en électronique dans le domaine des tubes photomultiplicateurs.

Nous ne ferons pas ici le recensement de toutes les applications ou méthodes nouvelles, mais nous en choisirons quelques unes des plus représentatives hors du domaine classique.

CEA 1677 - BAUDIN G.

**NEW METHODS AND APPLICATIONS IN EMISSION SPECTROSCOPY  
(1960).**

Summary. - Emission spectroscopy, already well-established instrumental analytical technique, has in recent years known important developments.

Two main factors are responsible : firstly the demands of metallurgy for purer and purer materials or alloys which are increasingly complex and difficult to analyse by chemical means ; secondly, progress in-optics, especially in the production of gratings, and in electronics in the field of photomultiplier tubes.

We will not here catalogue all the new applications and methods, but we will consider a few amongst the most representative outside the conventional field.

**PREMIER MINISTRE**  
**COMMISSARIAT A**  
**L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

**METHODES ET APPLICATIONS NOUVELLES**  
**EN SPECTROSCOPIE D'EMISSION**

par

**G. BAUDIN**

**Rapport CEA N° 1677**

**CENTRE D'ÉTUDES**  
**NUCLÉAIRES DE SACLAY**  
**SERVICE DE DOCUMENTATION**  
**Boite postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)**

- Rapport C.E.A. n° 1677 -

Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE  
Section de Métallurgie

METHODES ET APPLICATIONS NOUVELLES  
EN SPECTROSCOPIE D' EMISSION

par

G. BAUDIN

- 1960 -

## METHODES ET APPLICATIONS NOUVELLES EN SPECTROSCOPIE D'EMISSION

La spectroscopie d'émission, technique analytique instrumentale déjà ancienne, a pris, depuis quelques années, une extension notable.

Deux facteurs principaux ont contribué à ce succès : d'une part, l'exigence de la métallurgie en matériaux de plus en plus purs ou en alliages de plus en plus complexes, difficiles à analyser chimiquement, d'autre part, les progrès réalisés en optique, principalement dans la fabrication des réseaux, et en électronique dans le domaine des tubes photomultiplicateurs.

Nous ne ferons pas ici le recensement de toutes les applications ou méthodes nouvelles, mais nous en choisirons quelques-unes des plus représentatives hors du domaine classique.

### 1° L'ANALYSE DES GAZ -

Les métallurgistes attachent une importance de plus en plus grande à la présence de gaz : ainsi, quelques parties pour millions (p.p.m.) d' $O_2$  dans le titane augmente notablement sa dureté, des traces d'azote diminuent la résistance à la corrosion du zirconium. Jusqu'alors, chloruration, bromuration ou mieux, fusion sous vide ou en atmosphère inerte, étaient les

seules méthodes utilisées. Toutefois, elles sont longues et le souci de réduire le temps d'analyse a contribué à la recherche d'un dosage par spectroscopie.

La difficulté principale réside dans le haut potentiel d'excitation de l'oxygène (14eV), contre 1 à 5 pour les métaux, de plus, les raies d'analyse les plus sensibles se situent dans l'ultra violet lointain.

Parmi les 4 méthodes proposées, soit :

- a) FALKOVA MANDELSTHAM : étincelle d'énergie très élevée,
- b) ROSEN : excitation en cathode creuse sous argon et mesure du rapport CO/A,
- c) VODAR, ROMAND, BALLOFET : étincelle sous vide,
- d) V.A. FASSEL.: arc en atmosphère d'argon.

Les 2 dernières sont les plus prometteuses, en particulier la méthode de FASSEL, facile à mettre en oeuvre, et dont l'emploi se développe aux U.S.A.

a) Spectre d'arc en atmosphère d'argon -

La méthode consiste à dégazer l'échantillon par une fusion en atmosphère d'argon et à mesurer le rapport  $\frac{O}{A}$ .

L'échantillon d'un poids de 100 mg est placé sur un disque de platine, lui-même posé sur une électrode de forme spéciale.

Cette électrode, introduite dans une chambre étanche, est soumise, en atmosphère d'argon à la pression de 400 torr, à un arc de 15 ampères pendant 20 s, puis de 30 A pendant 30 s, l'utilisation brutale de 30 A entraîne trop de projections, voire l'éjection de l'échantillon.

FASSEL enregistre les raies de l'oxygène excitées lors de la fusion, alors qu'ARTAUD et BERTHELOT opèrent en deux temps, après dégazage. L'excitation de l'oxygène contenue dans l'argon est produite par un arc entre électrode et graphite ; on a ainsi l'avantage de supprimer le spectre du matériau de base.

Si l'on considère que plusieurs électrodes sont contenues dans la cellule et que le passage d'un échantillon à l'autre ne nécessite qu'un passage de 10 à 15 minutes, on imagine la rapidité de la méthode.

Après l'ouverture de la cellule pour introduire une nouvelle série d'échantillons, on réalisera un dégazage soigné en créant un vide de  $10^{-6}$ , les parois étant fortement chauffées par un arc entre électrode de graphite.

On utilise, pour le dosage, les couples de raies :

O	<u>7772</u>
A	7891
CN	<u>3883</u>
A	7891

Jusqu'alors la méthode a été utilisée avec succès dans le cas du dosage de  $O_2$  dans les aciers, le vanadium, tantale et niobium ainsi que dans les matériaux nucléaires, tels qu'uranium, zirconium et zircalloys.

Si la précision est inférieure à celle des méthodes par fusion sous vide, la température très élevée, atteinte lors du dégazage, permet d'obtenir une extraction beaucoup plus certaine de  $O_2$  ; ainsi, dans le cas de carbure d'uranium, nous avons constaté que les méthodes par fusion sous vide donnaient des résultats

trop faibles, les oxycarbures présents étant stables jusqu'à environ 2500° C, alors que la méthode FASSEL permettait leur destruction.

b) L'étincelage sous vide -

Les raies de dosage des métalloïdes sont situées dans l'ultraviolet lointain (835 Å pour O III), aussi est-il nécessaire, pour les enregistrer, d'opérer dans le vide.

Le Pr. VODAR a mis au point un spectrographe permettant de travailler dans ces conditions, mais le potentiel disruptif étant élevé, il était nécessaire de trouver un dispositif auxiliaire permettant l'étincelage à des potentiels acceptables.

Dans les premiers essais, l'étincelle glissante a donné d'excellents résultats, malheureusement les supports étant tous à base de produits oxygénés, un tel système ne saurait convenir.

Actuellement un dispositif à trois électrodes dont deux très proches produisant, lors d'une première étincelle, une ionisation suffisante pour permettre le passage de l'étincelle entre l'électrode du matériau à analyser et la contre électrode, permet d'éviter la présence d'un support.

M. VODAR a ainsi dosé l'oxygène dans le titane et ses alliages.

2° LE DOSAGE ISOTOPIQUE -

La spectrométrie de masse est la méthode communément employée pour les dosages isotopiques. La construction de spectrographes de plus en plus dispersifs permet, à la spectrographie

d'émission de s'imposer rapidement dans ce nouveau domaine ; nous n'en voulons pour preuve que les laboratoires de l'A.E.C. à Oak Ridge qui font largement appel à la méthode.

Les déplacements isotopiques observés dans les spectres d'émission sont particulièrement faibles et nécessitent un pouvoir de résolution élevé ; ainsi, dans le cas très favorable de l'uranium 235 et 238, l'ordre de grandeur du déplacement est de  $0,20 \text{ \AA}$ . La séparation des deux raies n'est possible qu'avec un pouvoir de résolution effectif d'environ 70.000. Les bons réseaux actuels permettent, avec les appareils à grande focale, d'obtenir un tel pouvoir de résolution, ce qui explique le développement de cette méthode.

Dans le cas, par exemple, de l'uranium 235/238, on charge une électrode avec quelques milligrammes d'oxyde  $U_3O_8$  et on réalise l'excitation avec un arc de 6 ampères : les rapports d'intensité de raies 
$$\frac{U_{235} \ 4244,12}{U_{238} \ 4244,371 + U_{235} \ 4244,12}$$
 permettent le dosage de 0,75 à 95 pour cent. La méthode, au prix d'une standardisation rigoureuse, fait espérer une précision de l'ordre de 4 pour cent (laboratoire WESTINGHOUSE de Pittsburg).

Toutefois, une amélioration de cette précision est facilement obtenue en substituant un enregistrement par cellule photoélectrique à celui par plaque.

L'inconvénient de l'arc étant de donner des raies dont la longueur naturelle est appréciable, on réalise une excitation du spectre en cathode creuse, en présence d'un gaz rare : les raies obtenues sont particulièrement fines, l'effet Doppler étant réduit grâce au refroidissement énergétique de la cathode.

Même en utilisant les meilleurs réseaux, les seuls



isotopes dosables sont : l'uranium 235, 238 et 236 par des astuces de montages de cellules, les isotopes 233 et 234 présentent un effet isotopique trop faible.

Le disperseur utilisé est alors l'interféromètre de Fabry Perrot, son pouvoir de résolution est tel que le dosage de tous les isotopes est possible ; cet appareil, mais d'un type commercial, l'I.P.E.A.C., est d'ailleurs en construction actuellement sous la direction du Pr. JACQUINOT à Bellevue.

L'avantage des méthodes optiques, sur la spectrométrie de masse, réside dans la rapidité et l'absence d'effet de mémoire, sans compter le prix de revient.

### 3° DOSAGE DE C.S.P. DANS LES ACIERS -

Dans les aciéries, grâce à des systèmes tels que envoi des échantillons par pneumatique, transmission directe des résultats par télétype, le résultat de l'analyse est connu 3 minutes après l'expédition de l'échantillon, ce qui permet les corrections avant coulée.

Toutefois, le dosage du C.S.P. n'était pas réalisable avec la même rapidité, les raies sensibles d'analyse de ces éléments étant situées dans l'U.V. lointain. L'apparition, sur le marché, des spectrographes fonctionnant sous vide (le Quartzovac d'A.R.L. permettant d'obtenir, avec une seule pose, tous les éléments des aciers), ou d'appareils plus simples, comme celui d'HILGER, conçus simplement pour le dosage de ces 3 éléments.

Deux types d'appareils sont plus particulièrement utilisés : les appareils à réseau en incidence normale ou rasante et les appareils à prisme de fluorine.

#### 4° L'ASSOCIATION DES METHODES DE SEPARATION ET DE LA SPECTROGRAPHIE -

Les métallurgistes exigeant des matériaux de plus en plus purs, la notion des traces a sensiblement évolué depuis quelques années, la recherche de la partie par millions est devenue chose courante.

La mise au point d'une méthode très sensible "La COPPER SPARK" par FRED, TOMKINS et BRODY, permet d'atteindre des sensibilités voisines des méthodes par activation.

Dans cette méthode, on dépose sur 2 électrodes de cuivre imprégnées d'apiezon, 1 goutte de solution chlorhydrique; après séchage on obtient une pellicule de sel adhérente au cuivre, on réalise l'étincelage entre les 2 électrodes.

Pour obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire d'avoir une pellicule adhérente, c'est-à-dire que la quantité de sels déposée ne doit pas excéder une centaine de microgrammes. Ainsi, la méthode particulièrement valable dans le cas de dosages de traces dans les eaux, les acides ou autres matières volatils, ne convient pas pour les dosages d'impuretés dans les métaux ou les sels.

Il est alors nécessaire de séparer les matériaux de base des impuretés, l'utilisation des résines échangeuses d'ions ou les extractions par solvants, permettent fréquemment d'obtenir d'excellents résultats.

#### CONCLUSION

Les quelques exemples cités montrent que la spectrographie a étendu notablement son domaine, tout en maintenant

solidement la position acquise.

Nous n'avons d'ailleurs pas envisagé ici le domaine, très spécialisé, des recherches théoriques où la construction de spectrographes, tels que celui d'Argonne (9m de focale), et l'utilisation intensive du "FABRY PERROT", conduit à la détermination des spins, des moments magnétiques nucléaires, etc...; Ces méthodes interférentielles ayant encore largement reculé les horizons de la spectroscopie.

Manuscrit reçu le 25 Juillet 1960

**FIN**