

La spectrochimie : son histoire, son développement et ses applications

Autor(en): **Gillis, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **127 (1947)**

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90456>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

La spectrochimie

Son histoire, son développement et ses applications

Par

J. GILLIS, Gand

La chimie analytique est une discipline dont les débuts remontent à un lointain passé, mais il y a trois siècles à peine que Robert Boyle l'a guidée sur sa juste voie. Pendant plus de deux siècles elle a conservé le caractère d'un art, et jusqu'au temps de WILHELM OSTWALD¹ son empirisme l'avait relégué au rang d'une humble servante.

S'il est vrai qu'elle ne rencontre pas encore partout une estime égale, on peut dire que — signe du temps — elle est aujourd'hui affranchie et qu'elle occupe une place honorable parmi les autres sciences. De plus elle peut se prévaloir d'une belle tradition en matière scientifique et des maîtres éminents lui ont servi de guides, tout particulièrement en Suisse.

Son intérêt inlassable pour une foule de sciences connexes l'enrichit de jour en jour. Pour n'en citer qu'un exemple, signalons que c'est par l'application des techniques raffinées de l'analyse qu'il a été possible de séparer et de purifier les nouveaux éléments transuraniens. Le neptunium et le plutonium ont pu être isolés ainsi, d'abord à l'échelle du microgramme, et ces études ont servi de base à leur préparation ultérieure à l'échelle du milligramme pour finir à l'échelle industrielle. De telles réalisations sont devenues possibles grâce au développement, au cours des dernières décades, des méthodes microanalytiques et ultramicroanalytiques. D'autre part l'analyse spectrochimique s'est rendue utile, au cours du même travail d'équipe qui avait pour but la recherche des impuretés accompagnant le plutonium. Je reviendrai sur ce point au cours de mon exposé ultérieur.

La chimie analytique comprend de nos jours toutes les méthodes qui nous renseignent sur la composition et la structure de la

matière, exprimées par la nature, la quantité et le groupement des atomes constituants. L'une des méthodes par excellence ayant permis l'investigation de la matière est l'analyse spectrale. C'est l'effet de la lumière sur les atomes, les ions et les molécules qui a contribué à faire connaître leur nature, leur nombre et leur mode de groupement. Réciproquement les signaux lumineux émis par la matière révèlent l'identité et le nombre des constituants émetteurs. C'est sur cette interaction que repose le principe de la spectrochimie qualitative et quantitative.

J'ai choisi comme sujet de cette conférence la spectrochimie, qui forme un chapitre, hautement évolué, de la chimie analytique. Je me propose de vous exposer quelques-uns de ses aspects, depuis sa naissance jusqu'à son épanouissement brusque des dernières années.

Rappelons qu'en l'année 1666 NEWTON fit l'acquisition expresse d'un prisme de verre, pour entreprendre l'étude de la lumière, ou, comme il l'écrit lui-même: « to try therewith the phenomena of colours ». Ses belles expériences sur la dispersion sont suffisamment connues: elles prouvèrent que la lumière solaire se décompose en un spectre coloré et que les rayons rouges sont moins réfractés que les violets.

En projetant le spectre sur un écran, NEWTON avait déjà réalisé un spectroscopie très grossier, ne fournissant pas un spectre très pur, la lumière analysée provenant d'un orifice circulaire ou d'une fente relativement large pratiquée dans les volets de sa chambre.

Dès cette époque, une controverse s'ouvre concernant la nature de la lumière: NEWTON lui attribue des propriétés corpusculaires, tandis que HUYGENS la rapporte à une vibration de l'éther. Cette controverse s'accentuera encore plus tard et dominera la physique pendant plus de deux siècles.

Il se passa longtemps avant que ne furent observées des manifestations spectrales, extérieures au spectre visible. Les radiations calorifiques, dites infra-rouges, ne furent découvertes qu'en l'année 1800, par Sir FREDERICK-WILLIAM HERSCHEL, à l'aide d'une technique rappelant en tous points celle de NEWTON, mais avec des thermomètres comme indicateurs. Peu de temps après, en 1803 notamment, RITTER observa d'une manière analogue les radiations ultra-violettes ou chimiques, par le noircissement du chlorure d'argent dans la région du spectre située au delà de l'extrémité violette.

Ce n'est qu'en 1814 qu'on peut signaler de véritables progrès en matière de spectroscopie, grâce aux travaux de FRAUNHOFER. A l'aide d'un meilleur spectroscope, muni cette fois d'une lunette astronomique et en faisant usage d'une fente étroite, il fut à même de reconnaître la présence, dans le spectre solaire, d'une foule de raies obscures qu'il décrivit avec soin et qui portent son nom. On lui doit aussi la construction des premiers réseaux à fines ouvertures et des réseaux par transparence, gravés sur verre, qui lui ont permis de faire les premières mesures de longueurs d'onde et qui ont fourni une base scientifique à la description objective des couleurs et des radiations spectrales.

Le phénomène important du renversement des raies fut découvert par FOUCAULT en 1848. Il observa que la flamme d'une lampe à alcool, colorée en jaune par du sel de cuisine et émettant la raie D du sodium, absorbe cette même raie lorsqu'elle est traversée par la lumière d'une lampe à arc.

Dix ans après, KIRCHHOFF put formuler la loi qui porte son nom et qui relie pour un même corps, à température donnée, l'absorption et l'émission de la lumière. Il s'attaqua alors, avec BUNSEN, à l'analyse spectrale de l'atmosphère solaire et, ayant saisi l'explication des raies de FRAUNHOFER, il fournit la preuve de l'existence dans la chromosphère, d'un certain nombre d'éléments connus sur terre, à savoir le Na, Ca, Fe, Mn, l'hydrogène et l'oxygène.

Le spectroscope construit par KIRCHHOFF et BUNSEN repose sur le même principe que celui de FRAUNHOFER. Le premier modèle était encore très rudimentaire, mais il fournit déjà l'occasion à BUNSEN d'isoler deux éléments nouveaux: le rubidium et le coesium. En 1860, BUNSEN et KIRCHHOFF décrivaient le spectroscope de modèle plus perfectionné et resté classique pendant de longues années. D'autres s'en servirent à la découverte de plusieurs autres éléments, à savoir le thallium, l'indium et l'hélium.

C'est l'époque héroïque de l'analyse spectroscopique qualitative. Grâce à BUNSEN et KIRCHHOFF, l'analyse chimique disposa d'un moyen simple pour reconnaître et pour distinguer entre eux un certain nombre d'éléments, parmi lesquels les métaux alcalins et alcalino-terreux. Mais leur plus grand mérite consiste à avoir été les premiers à reconnaître et à exprimer clairement que le spectre d'émission est une propriété atomique et que chaque élément émet,

dans des conditions bien déterminées, un spectre bien défini et caractéristique de l'élément en question².

Ce n'est qu'à partir de 1880 environ que HARTLEY à Dublin et LECOQ DE BOISBAUDRAN à Cognac commencèrent à appliquer systématiquement la photographie à l'étude des spectres. Peu à peu la *spectrographie* se substitua à la *spectroscopie* et accumula une profusion telle de raies spectrales que cette richesse exagérée fit grand tort à l'analyse proprement dite. Les coïncidences des raies de divers éléments devenaient de plus en plus nombreuses et on observait des spectres différents pour le même élément, suivant qu'on l'introduisait dans des sources d'émission différentes. Aussi la spectrographie ne fut-elle, au début, que l'apanage d'un nombre très limité de chercheurs. Elle amena, il est vrai, la découverte de quelques éléments nouveaux: le germanium, le gallium, le samarium et d'autres terres rares.

Cette période descriptive s'étendit jusqu'en 1907, qui est l'année à laquelle le Comte ARNAUD DE GRAMONT³ rendit à l'analyse qualitative par voie spectrale le caractère de sûreté que BUNSEN et KIRCHHOFF lui avaient conféré par l'étude des flammes. Il le fit en publiant la table des « raies ultimes », qui réduisait à 300 raies au maximum le nombre de longueurs d'onde caractéristiques nécessaires à l'identification de presque tous les éléments connus jusqu'alors. Il montra nettement lui-même, au cours de la première guerre mondiale, l'utilité de la spectrographie pour l'identification rapide de matériaux intéressant la défense nationale. La table des raies ultimes de DE GRAMONT réunit en quelque sorte les empreintes digitales de chacun des éléments. On peut dire que grâce à elle la spectrographie s'est introduite dans les laboratoires de chimie analytique et que cette dernière est devenue une méthode générale et sûre permettant de caractériser presque tous les éléments du système périodique.

Comme je l'ai déjà signalé au début, la recherche des impuretés du plutonium a fait l'objet d'un travail d'équipe au cours de la seconde guerre mondiale. A ce propos, FRED, NACHTRIEB et TOMKINS⁴ viennent de décrire le procédé qu'ils ont employé pour rechercher des quantités de l'ordre du millimicrogramme de la plupart des métaux, dans une goutte de solution chlorhydrique. Il suffit de faire jaillir, pendant quinze secondes, des étincelles entre deux électrodes de cuivre dont l'une porte le résidu d'évaporation

de la goutte en question. Le diagramme du système périodique, qu'ils publient à ce sujet, montre combien la méthode est sensible.

La plupart des raies ultimes utilisées en spectrographie courante sont situées dans l'ultra-violet de 2000 à 4000 Å, région où la plaque photographique ordinaire présente sa sensibilité normale. Dans la partie visible du spectre, de 4000 à 8000 Å, le nombre de raies atomiques sensibles va en diminuant, tandis qu'il augmente notablement dans la région ultra-violette étudiée en premier lieu par SCHUMANN avec des plaques sans gélatine et une optique en fluorite et qui s'étend jusqu'à 1200 Å. Il en est de même pour la portion du spectre allant jusqu'à 500 Å étudiée spécialement par LYMAN, ainsi que pour la région allant jusque 30 Å et qui fut l'objet des travaux de SIEGBAHN.

De si petites longueurs d'onde peuvent déjà être réalisées par la technique des rayons X. Le spectre électromagnétique se prolonge d'ailleurs du côté des petites longueurs d'onde par la région des rayons X, puis celle des rayons γ issus des substances radioactives, en se terminant par les rayons cosmiques.

Dans l'autre sens, fait suite au spectre visible la portion de l'infra-rouge allant de 8000 à 20 000 Å, accessible à l'aide de plaques photographiques sensibilisées. Puis vient l'infra-rouge étudié principalement par PASCHEN et par RUBENS à l'aide de bolomètres et qui s'étend jusqu'à 3 000 000 Å, soit des longueurs d'onde de 0,3 mm.

Les ondes ultra-courtes de la T. S. F. s'étendent déjà à cette région. Puis viennent les ondes du rayonnement hertzien émis et capté par nos antennes radiophoniques allant de 1 cm. à 100 m. pour les ondes courtes, et enfin les grandes ondes de plusieurs kilomètres.

Lorsque ces antennes sont parcourues de courants alternatifs de haute ou de basse fréquence, elles émettent des ondes associées à la vibration des électrons de ces antennes. L'émission de la lumière par les sources lumineuses est liée, par analogie, aux vibrations des électrons dans les petits oscillateurs de HERTZ que constituent les atomes, avec leurs noyaux et leurs enveloppes d'électrons.

Ainsi que l'a exprimé, de façon géniale, en 1923, le Comte LOUIS DE BROGLIE : « A tout point matériel en mouvement s'associe une onde ⁵. » D'un bout à l'autre du spectre électromagnétique, la

mécanique broglienne se vérifie et le rayonnement peut être conçu de manière unitaire quels que soient les mouvements particuliers d'où il peut provenir, soit du noyau de l'atome (rayons γ), soit des électrons centraux (rayons X), soit des électrons périphériques (rayons ultra-violet ou rayons visibles), soit des groupements d'atomes ou de molécules (rayons infra-rouges), soit d'une masse compacte d'atomes métalliques (rayonnement des antennes).

L'antithèse entre la conception corpusculaire de la lumière d'après NEWTON et la théorie ondulatoire de HUYGENS-FRESNEL s'est dissipée ainsi et on comprend maintenant que l'analyse spectrale, étendue à la totalité du spectre électromagnétique, ait pu révéler, au cours des dernières années, tant de faits nouveaux du domaine atomique. WILLIAM MEGGERS ⁶ a fait l'an dernier aux membres de la Optical Society of America un exposé détaillé des acquisitions récentes déduites de l'étude physique des spectres.

Je me bornerai ici au développement de la spectrochimie tel qu'il a pu se produire grâce à une meilleure compréhension de l'origine des spectres.

Voyons d'abord comment l'*atome* peut absorber et émettre des rayonnements qui portent son empreinte et peuvent servir à le caractériser.

Le phénomène du renversement des raies, observé en premier lieu par FOUCAULT et qui cadre avec la loi générale de KIRCHHOFF, trouve une interprétation fort simple à l'échelle atomique.

Si E_1 et E_2 représentent deux niveaux énergétiques des électrons d'un atome, il pourra y avoir absorption ou émission d'une raie de fréquence ν , d'après la relation de PLANCK-EINSTEIN, lorsque $h\nu = E_1 - E_2$.

Ainsi la raie ultime du mercure, de 2537 Å, correspond à la différence de niveaux $6^3P_1 - 6^1S_0$. Par l'émission de cette raie, l'atome de mercure reprend son état normal. Eclairons-le par des photons de la même longueur d'onde; l'un d'eux pourra être capté et l'atome passera, par résonance, à l'état activé 6^3P_1 .

Même phénomène pour la raie voisine de 1850 Å, moins employée en spectrographie parce qu'elle est située dans la région ultra-violette de SCHUMANN, quoiqu'elle soit la plus sensible ou, si on préfère, la plus intense des « raies ultimes » du mercure. Cela tient au fait que la vie moyenne d'un atome dans un état excité

est d'autant plus courte que cet état excité possède une énergie plus éloignée de celle de l'état fondamental.

Ce mécanisme où l'absorption est rigoureusement réciproque du phénomène d'émission est le cas le plus simple possible; la grande majorité des raies sensibles des éléments sont des raies de résonance.

On conçoit le parti que la spectrochimie pourra en tirer, d'une part pour l'analyse qualitative, l'atome de mercure par exemple étant seul capable d'absorber ou d'émettre les raies 1850 ou 2537; d'autre part pour l'analyse quantitative, l'intensité absolue de ces raies étant en rapport immédiat avec la concentration des atomes de mercure dans la source d'émission ou dans la couche absorbante.

Un exemple simple de dosage du mercure consiste à vaporiser la solution à analyser sous forme d'un aérosol dans un brûleur oxy-acétylénique d'après LUNDEGARDH⁷. On répète la même opération dans des conditions strictement égales avec des solutions de teneurs connues et par exemple décroissantes de mercure. On photographie les différents spectres toujours dans les mêmes conditions sur la même plaque et on mesure au microphotomètre le noircissement de la raie 2537. En dressant une courbe d'étalonnage, il est aisé d'en déduire la concentration de la solution inconnue.

Rien n'empêche d'utiliser l'absorption par résonance de la même raie pour établir par exemple la teneur de l'air en vapeur de mercure. Prenons une lampe à vapeur de mercure et isolons, à l'aide d'un filtre optique approprié, les radiations de 2537 Å. Dirigeons-les à travers une colonne de l'air à analyser. Les atomes de mercure qui y sont répartis à l'état de vapeur les absorberont (renversement de la raie) et la diminution d'intensité du rayonnement à la sortie sera fonction de leur concentration. Des appareils sont sur le marché permettant la lecture directe de la teneur de l'air en vapeur de mercure, la réduction d'intensité de la raie 2537 étant appréciée à l'aide d'une cellule photoélectrique⁸.

Ce que nous venons de dire de l'atome, pourra se répéter pour le ou les ions correspondants issus du précédent par perte d'électrons. Ces ions prendront naissance dans les sources lumineuses riches en énergie, en outre dans les étincelles condensées. C'est pourquoi les expressions: spectres d'étincelles et spectres d'ions sont devenues équivalentes. Les spectres d'ions sont très analogues

aux spectres d'atomes, dits encore spectres d'arc, du moment que la disposition des électrons extérieurs se ressemble. C'est ainsi que les spectres des ions Mg^+ , Al^{++} , Si^{+++} , qui ne portent plus qu'un électron périphérique, ont une analogie frappante avec celui de l'atome neutre de sodium; ils comportent tous les quatre des combinaisons de termes doubles (doublets). L'usage des spectres d'ions en spectrographie sera en principe le même que celui des spectres d'atomes, tant pour l'analyse qualitative que quantitative.

Dès que nous avons affaire à des *groupes d'atomes* ou à des *molécules entières*, les spectres deviennent des spectres de bandes. Les spectres d'émission ne seront généralement pas ceux des molécules elles-mêmes, mais plutôt de leurs produits de dissociation. Les spectres d'absorption, au contraire, faciles à obtenir en intercalant la substance à analyser entre une source de radiations continue et la fente du spectrographe, fourniront en sombre ce que le spectre d'émission aurait donné en lumière. Rappelons ici les travaux magistraux de VICTOR HENRI⁹ sur les spectres d'absorption ultra-violet et ses études sur les spectres de dissociation et de prédissociation des molécules. La même technique spectrographique a été fréquemment employée pour reconnaître certains groupes atomiques dans les molécules, par exemple le groupe CO des aldéhydes et des cétones, qui donne lieu à une absorption sélective vers 2700 Å (soit 270 $m\mu$).

Outre l'excitation électronique de certaines liaisons d'atomes, qui comporte un système de bandes situées dans l'ultra-violet et la partie visible du spectre, la molécule peut donner lieu, dans l'infrarouge proche (1 à 10 μ) à des bandes de vibration-rotation et enfin dans l'infrarouge lointain (10 à 100 μ) à des raies de rotation pure, caractéristiques encore des divers états de rotation.

Nous devons au mathématicien et astronome suisse JOHANN-HEINRICH LAMBERT, fondateur de la photométrie, les premières relations entre l'intensité de la lumière incidente et de la lumière transmise après son passage par une succession de couches de même épaisseur. Elles figurent dans sa « Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae », paru en 1760.

Ce n'est qu'un siècle plus tard que BEER, et simultanément BERNARD, s'intéressèrent à la relation entre l'intensité lumineuse et la concentration des solutions colorées. Depuis 1857, la loi dite

de LAMBERT-BEER fut mise par BUNSEN et ROSCOE, sous la forme combinée, bien connue des chimistes:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc},$$

où l est l'épaisseur de la couche traversée, c la concentration de la solution et ϵ le coefficient d'extinction molaire, une constante pour un dissolvant et un corps dissous donnés.

Cette loi est applicable quelle que soit la radiation employée (lumière visible, ultra-violette, infra-rouge ou autre) et sert de base à la spectrophotométrie. Le principe est le même partout: on mesure la diminution d'intensité que subissent des radiations monochromatiques par leur passage à travers la solution absorbante. Dans l'infra-rouge on opère à l'aide de bolomètres, de thermocouples ou de la plaque photographique sensibilisée; dans le visible et l'ultra-violet à l'aide de la plaque photographique ou de cellules photoélectriques à couche d'arrêt, dans la région des rayons X à l'aide de la plaque photographique ou de tubes de GEIGER-MÜLLER. Signalons ici, à titre d'exemple, le dosage du plomb-tétraéthyle dans l'essence pour moteurs ¹⁰.

Citons encore, pour aller à l'extrême, la microanalyse, par absorption, à l'aide de faisceaux monochromatiques d'électrons. Cette méthode, décrite récemment par HILLIER et BAKER ¹¹, permet d'observer, au microscope électronique, une portion d'une bactérie par exemple et d'y doser les éléments présents, d'après leur pouvoir absorbant spécifique vis-à-vis des électrons.

* * *

Les possibilités de l'analyse spectrochimique par émission n'en sont pas moins grandes. En moins d'un quart de siècle, la spectrographie quantitative s'est développée de façon telle qu'elle est devenue une méthode d'analyse d'application courante, en métallurgie par exemple.

Nous avons déjà exposé en principe comment LUNDEGARDH s'en est servi, depuis 1929, pour l'analyse des cendres végétales. En alimentant son brûleur, toujours de la même manière, en acétylène pur, en air et en aérosol de la solution à analyser, il a réalisé la première source lumineuse émettant dans des conditions reproductibles. C'est là en effet l'une des premières conditions de l'analyse spectrochimique quantitative.

Grâce à cela, la méthode de LUNDEGARDH permet, en principe, de relier directement l'intensité de la raie émise à la concentration de l'élément à doser. C'est ainsi qu'il put montrer, en 1934, que le dosage des métaux alcalins, alcalino-terreux et du cuivre est directement possible en mesurant l'intensité absolue de chaque raie à l'aide d'une cellule photoélectrique au coesium.

Ce qui le prouve encore, c'est que le même principe a été appliqué en Allemagne, à partir de 1940, au dosage du potassium, pour évaluer les besoins potassiques de la terre arable, en combinaison avec la méthode de NEUBAUER¹². Le dosage du sodium et du potassium, dans le sérum sanguin par exemple, est effectué couramment, suivant le même principe, dans les cliniques américaines, par la photométrie de flammes¹³.

La flamme oxy-acétylénique permet le dosage spectrographique de plus de 30 éléments du système périodique, d'après le procédé photographique des courbes d'étalonnage. L'excitation supplémentaire d'une région de la flamme à l'aide d'une étincelle condensée (spark-in-flame¹⁴) permet globalement le dosage d'une cinquantaine d'éléments.

Les autres sources d'émission les plus employées, à savoir l'arc et l'étincelle, ont l'avantage de permettre le dosage de tous les métaux, mais l'inconvénient de n'être pas reproductibles aussi bien que la flamme. Il en résulte l'impossibilité de déduire la concentration d'un élément d'une mesure absolue d'intensité de la raie.

La difficulté a été surmontée néanmoins par GERLACH¹⁵, qui a décrit en 1924 la méthode dite interne, qui a servi de base à la spectrographie quantitative. Elle consiste à établir le rapport de l'intensité de la raie de l'élément à doser et de celle d'un autre élément présent dans la même source en quantité prépondérante, qu'il s'agisse soit d'un élément-tampon ajouté intentionnellement (par exemple CuO ou Al_2O_3), soit, dans le cas de métaux industriels, de l'élément de base.

Les méthodes qui ont été décrites depuis lors et qui reposent sur la mesure de l'intensité relative de deux raies, sont particulièrement nombreuses. Elles ont toutes en commun que le logarithme du rapport de ces intensités est généralement une fonction linéaire du logarithme de la concentration de l'élément à doser. Cette circonstance est très utile pour les calculs ou pour l'utilisation de graphiques.

L'intensité lumineuse des raies est déduite le plus souvent du noircissement qu'elles fournissent sur la plaque photographique, en tenant compte du facteur de contraste de l'émulsion. C'est la méthode la plus usitée de nos jours.

Rien n'empêche d'établir le même rapport d'intensité des raies à l'aide de cellules photoélectriques, ce qui supprime l'emploi de la plaque photographique.

Les deux procédés ont leurs avantages et leurs inconvénients; la nouveauté et le gain de temps donnent une certaine faveur aux méthodes électriques.

Je n'ai pas l'intention de faire ici un exposé, même succinct, des méthodes spectrographiques les plus usitées; il a été fait ailleurs¹⁶ et il fait l'objet des traités¹⁷, déjà nombreux, de spectrochimie.

Je me bornerai à vous esquisser comment l'analyse spectrographique est pratiquée de nos jours dans l'industrie métallurgique, pour vous faire saisir le rôle capital qu'elle y joue et qui a permis de pousser la pureté de bien des métaux industriels: le zinc, le cuivre, le magnésium, l'aluminium, à un degré inconnu il y a peu de temps encore. Dans les aciéries, les applications de la spectrographie sont tout aussi importantes.

En Europe, les réalisations en matière d'analyse spectrochimique avaient atteint un niveau très élevé, avant 1939, tant au point de vue des méthodes employées que de leur rapidité d'exécution. Les appareils étaient et sont encore surtout des spectrographes à prisme et optique en quartz photographiant la région ultra-violette du spectre.

L'immense effort de guerre américain a eu pour résultat de promouvoir l'emploi des méthodes spectrochimiques dans des proportions inouïes. Le rapport¹⁸ de la Mission d'Information Scientifique effectuée aux Etats-Unis d'Amérique, en 1946, pour le Fonds national belge de la Recherche scientifique fait ressortir l'envolée considérable et presque révolutionnaire prise par ces méthodes au cours et depuis la guerre. Ce qui frappe surtout, c'est la richesse de l'équipement et l'organisation rationnelle du travail.

Mon collègue BRECKPOT qui a visité le laboratoire spectrographique principal de la Bethlehem Steel Company en Pennsylvanie y a vu le travail organisé de la manière suivante: « Deux

hommes reçoivent les échantillons, les façonnent à la meule dans un dispositif qui leur donne automatiquement le profil désiré, les fixent dans le support et font jaillir l'étincelle. Ils alimentent ainsi deux spectrographes montés en parallèle et dont la fente seule se situe dans la chambre n° 1. La chambre n° 2 est équipée en chambre noire; un seul homme y alimente en plaques les deux spectrographes et les retire après enregistrement. La commande du déplacement des châssis est automatique ainsi que les modifications de réglage pour passer d'une gamme spectrale à l'autre (spectrographe Littrow). Les commandes se trouvent dans la salle d'émission. Après développement, fixage, rinçage et séchage, le tout réalisé à grande vitesse, la plaque est transportée dans une troisième salle où se trouvent côte à côte trois opérateurs: le premier fait les lectures au photomètre, le second transforme ces données en pourcentage en se servant de calculateurs appropriés, et le troisième, qui est le chef de l'équipe, transmet les résultats par téléscripteur.»

Trois équipes de six hommes se relayent ainsi par jour, la fréquence des analyses étant de dix à douze échantillons à l'heure. Les dosages portent sur non moins de 13 constituants de l'acier, soit éléments additionnels, soit éléments mineurs: B, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Sn, W. Le C, le S et le P sont dosés par les méthodes chimiques rapides, les raies les plus sensibles de ces métalloïdes étant situées dans l'ultra-violet de SCHUMANN, inaccessibles aux plaques ordinaires.

D'autre part des spectrographes à réseaux concaves d'après ROWLAND ont été mis sur le marché et tendent à se substituer aux spectrographes à prismes. Enfin l'usage de dispositifs électriques pour l'appréciation de l'intensité des raies (cellules photoélectriques du type tube multiplicateur d'électrons, tubes de GEIGER-MÜLLER, oscillographes ou autres), confère une rapidité et des possibilités d'automatisation, jadis inconnues, aux équipements spectrométriques.

Je voudrais vous exposer brièvement le principe de deux appareils automatiques très voisins où il est fait usage de tubes multiplicateurs d'électrons.

Le premier, dû à SAUNDERSON, CALDECOURT et PETERSEN, est le « Dow's direct-reading spectrometer » permettant la lecture, en moins de 60 secondes, du pourcentage de dix éléments mineurs du magnésium industriel ¹⁹.

Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse du dosage du zinc dans le magnésium. Deux raies convenables, l'une de Zn et l'autre de Mg, seront projetées, isolées des autres par des fentes appropriées, sur la cathode de deux tubes multiplicateurs d'électrons. Elles y provoquent la mise en liberté d'électrons en quantité exactement proportionnelle à celle de la lumière incidente. Ceux-ci

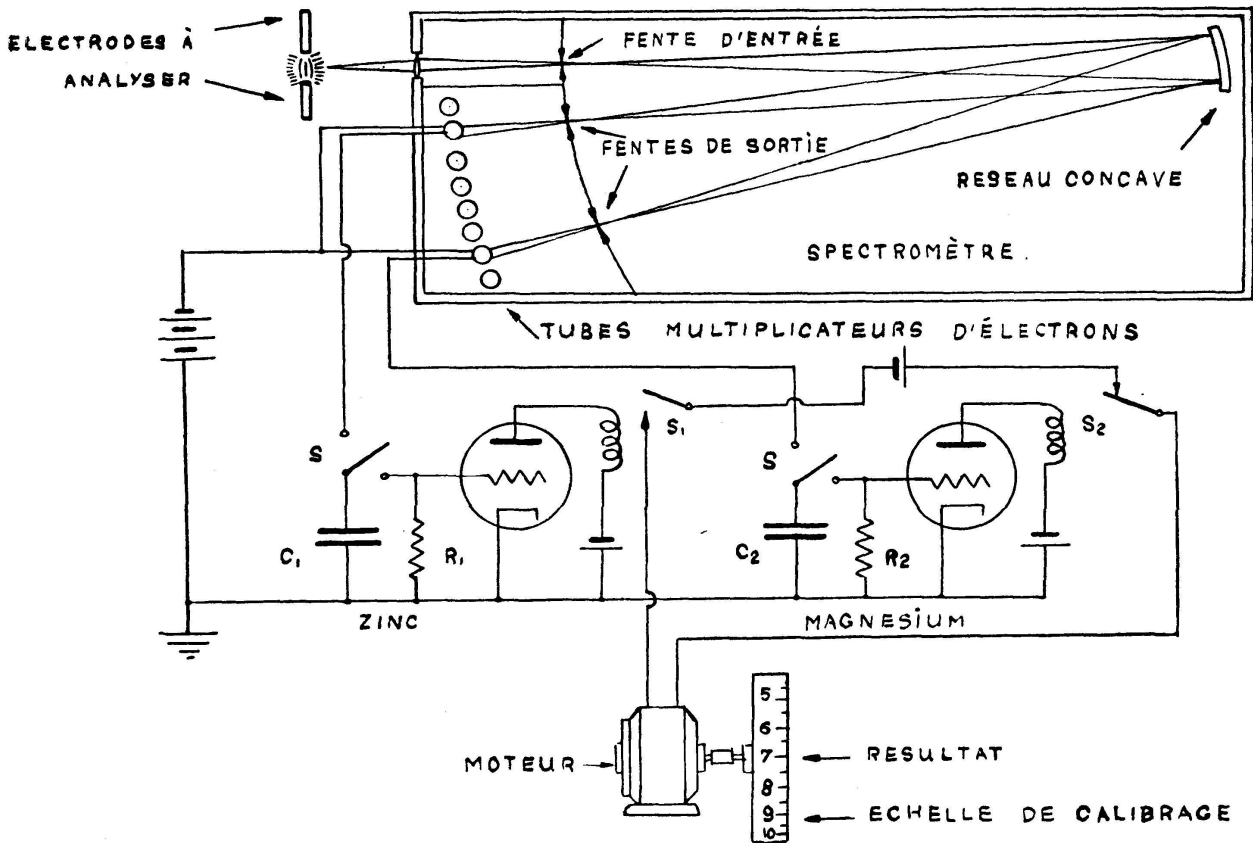


Fig. 1

alimenteront deux condensateurs, pendant une trentaine de secondes, et leur charge électrique sera une mesure de l'intensité relative des deux raies. Après cela, la fente du spectromètre se ferme et les deux condensateurs se déchargent sur une résistance appropriée.

On peut démontrer par le calcul — et l'expérience le confirme — que la différence de durée de décharge des condensateurs est une fonction linéaire du logarithme du rapport des potentiels initiaux ou, ce qui revient au même, du rapport des intensités lumineuses des deux raies.

Un simple jeu d'interrupteurs, actionnés par des relais, met en marche un moteur à la fin de la décharge du condensateur — le moins chargé — du zinc et arrête ce moteur quand la décharge du condensateur du magnésium est terminée. L'angle de rotation de l'axe du moteur exprimera ainsi la différence de durée de décharge, de sorte qu'un tambour, porté par le même axe, fournira aussi bien

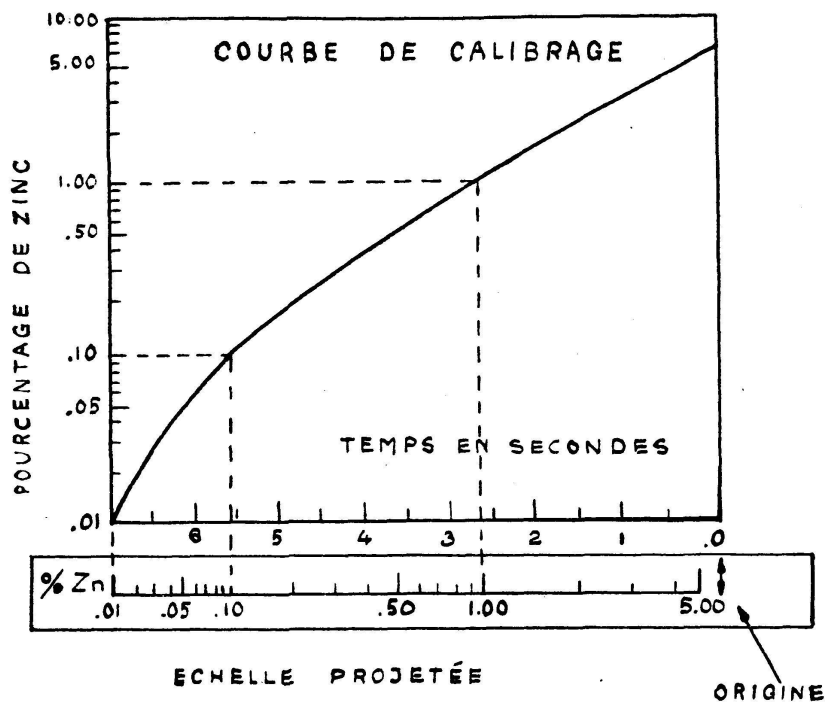


Fig. 2

une échelle en temps que, par un calibrage convenable, l'échelle en pour-cents de zinc. Pour un échantillon de teneur inconnue, on pourra lire ainsi, directement sur le tambour, vis-à-vis d'un repère, la teneur cherchée en zinc.

Le contrôle des résultats analytiques est facile à opérer à l'aide d'échantillons de teneur connue.

Le second appareil automatique, dû à HASLER et DIETERT, est le fameux « Quantomètre », qui a été utilisé d'abord dans l'industrie de l'aluminium, dont les spectres ne sont pas trop riches en raies, mais qui est utilisable également en sidérurgie, grâce à l'emploi d'un réseau plus dispersif ²⁰.

Les deux condensateurs que nous avons pris comme exemples dans l'appareil précédent sont raccordés chacun à une petite lampe au néon qui assure leur décharge à des potentiels bien déterminés et constants. Le nombre de ces décharges, en un temps donné, sera proportionnel à l'intensité de la raie correspondante. C'est pourquoi le nombre de décharges est totalisé automatiquement à l'aide d'un ensemble de transformateurs et d'amplificateurs à lampes actionnant les compteurs. Après cinq cents décharges par exemple du condensateur relié à la raie de l'élément de base (ce qui a lieu après une trentaine de secondes), tous les compteurs s'arrêtent et l'on peut lire alors, vis-à-vis d'un repère, la teneur en pour-cents des éléments à doser.

Si j'ai tenu à mentionner ici ces appareils automatiques, c'est que j'ai voulu vous montrer la marche parcourue, au point de vue instrumental, depuis l'époque de BUNSEN et KIRCHHOFF. Je ne prétends pas que le « nec plus ultra » en matière d'analyse automatique soit déjà atteint et que d'autres possibilités plus simples ne soient réalisables; il n'en est pas moins vrai que les deux appareils pour lesquels j'ai demandé votre attention ont une énorme signification pour les fonderies qui deviennent à même ainsi de corriger la composition des alliages avant la coulée. La rapidité avec laquelle les données analytiques sont obtenues, fait que l'on peut prévoir que la spectrochimie ouvre de nouvelles perspectives à la conduite des opérations métallurgiques elles-mêmes ²¹.

Pour finir, je voudrais signaler une dernière application importante; notamment l'analyse quantitative des ségrégations et des inclusions des aciers par micro-spectrographie. Cette analyse locale s'effectue à l'aide d'une micro-étincelle qui se déplace à la surface de l'échantillon sur le trajet de quelques millimètres pendant que le châssis de la plaque photographique s'abaisse simultanément. Les spectrogrammes obtenues permettent de suivre la composition de point en point le long du trajet parcouru. CONVEY et OLDFIELD ²² ont réalisé ainsi, en Angleterre, de fort beaux travaux pour le Comité d'études sur l'hétérogénéité des lingots d'acier. C'est ici que la spectrochimie rivalise avantageusement avec les méthodes de la microchimie et de l'ultra-microchimie et ne le cède en rien à celles-ci en matière de rapidité, d'exactitude et de précision.

Remarquons qu'en analyse spectrale il y a toujours lieu de craindre, comme d'ailleurs partout en chimie analytique, l'influence

de substances étrangères dans l'échantillon à analyser²³. D'autres constituants, présents même en faible concentration, ou des teneurs fortement différentes de celles des échantillons-étalons, peuvent fausser les résultats de façon inattendue. Seules des conditions d'émission exactement comparables garantissent des rapports constants de l'intensité des raies. C'est pourquoi on pourra espérer les meilleurs résultats là où l'alliage ou le mélange inconnus se rapprochent le plus possible, tant au point de vue qualitatif que quantitatif, des échantillons standards ayant servis au calibrage.

* * *

Je n'ai choisi que quelques exemples pour illustrer l'application de la spectrographie en chimie analytique. Je me suis borné également aux phénomènes simples, mais fondamentaux, de l'absorption de radiations par résonance et de l'émission des spectres.

L'importance des résultats acquis par l'utilisation des spectres d'absorption et d'émission, au cours des dernières décades, explique l'intérêt croissant de la part de l'industrie pour ces méthodes rapides qui se prêtent si bien au contrôle automatique et même continu d'une foule de processus de fabrication.

Est-ce à dire que l'analyse chimique sera supplantée par elles pour reposer bientôt sur ses lauriers? Ce serait une erreur de le croire. Comment pourrions-nous connaître la composition exacte des substances-étalons et des mélanges standards, si ce n'est par les bonnes méthodes de la chimie analytique classique.

Nous serions ingrats, en dépit de l'attrait des choses nouvelles, et même aurions-nous tort de vouloir renier le passé ou de nous écarter de la bonne tradition, pour les beautés parfois troublantes du progrès.

Notes bibliographiques

¹ *W. Ostwald* : Grundlagen der analytischen Chemie, 1894.

² *G. Kirchhoff* und *R. Bunsen* : Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Pogg. Ann. **110**, 161—169 (1860), **113**, 337—381 (1861); *G. Kirchhoff*: On the history of spectrum analysis. Phil. Mag. **25**, 250 (1863); *W. Gerlach*, *E. Riedl* und *W. Rollwagen* : Die chemische Spektralanalyse 1860 und 1935. Metallwirtschaft **14**, 125—132 (1935).

³ *A. de Gramont* : Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minérale (Texte et Atlas), Paris, Hermann, 1923.

- ⁴ *M. Fred, N. H. Nachtrieb and F. S. Tomkins* : Spectrochemical Analysis by the Copper Spark Method. *J. Opt. Soc. Amer.* **37**, 279—288 (1947).
- ⁵ *Louis de Broglie* : Matière et lumière, Paris. Albin Michel, P. et R. Daudel: Atomes, molécules et lumière, Paris. La jeune Parque, 1946.
- ⁶ *W. F. Meggers*: Spectroscopy, Past, Present and Future. *J. Opt. Soc. Amer.* **36**, 431—448 (1946).
- ⁷ *H. Lundegårdh* : Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena. H. Fischer I (1929), II (1934).
- ⁸ *Jacobs* : The analytical chemistry of industrial poisons, hazards and solvents, New York. Interscience Publishers, 1944, p. 374.
- ⁹ *V. Henri* : Etudes de photochimie, Paris. Gauthier-Villars, 1919. Matière et Energie, Paris. Hermann, 1933.
H. Mohler : Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, Jena. G. Fischer, 1943.
- ¹⁰ *M. V. Sullivan and H. Friedman* : Determination of tetraethyllead in gasoline by X-ray absorption. *Ind. and Eng. Chem. A. E.* **18**, 304—306 (1946).
E. Brandenberger : Röntgenographische analytische Chemie, Basel. Birkhäuser, 1945.
- ¹¹ *J. Hillier and R. F. Baker* : Microanalysis by means of electrons. *J. Applied Phys.* **15**, 663-675 (1944).
- ¹² *Schuhknecht* : *Angew. Chem.* **50**, 299 (1937) ; *Waibel* : *Z. techn. Phys.* 394 (1938) ; *Rautenberg und Knippenberg* : *Z. angew. Chem.* **53**, 477 (1940).
- ¹³ *R. B. Barnes, D. Richardson, J. W. Berry and R. L. Hood* : Flame Photometry. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17**, 605-611, (1945).
- ¹⁴ *H. Lundegårdh and T. Philipson* : The Spark-in-Flame method for spectral analysis. *Annals Agric. College of Sweden* **5**, 249—260 (1938).
- ¹⁵ *W. Gerlach* : Zur Frage der richtigen Ausführung und Deutung der quantitativen Spektralanalyse. *Z. anorg. und all. Chem.* **142**, 383 (1925).
- ¹⁶ *J. Gillis* : L'analyse spectrale quantitative. Paris. Hermann 1947. *Actualités Scientifiques et Industrielles* N° 1023.
J. Gillis : General review of the present position of quantitative spectrographic analysis. *Anal. Chim. Acta.* **I**, 38—49 (1947).
- ¹⁷ *W. Gerlach und E. Schweitzer* : Die chemische Emissions-Spektralanalyse. Leipzig. L. Voss. 1930.
W. Gerlach und W. Gerlach. II. Teil. 1933.
W. Gerlach und E. Riedl : III. Teil. Leipzig. A. Barth. 1942.
R. A. Sawyer : Experimental Spectroscopy. New York. Prentice-Hall, Inc. 1946.
W. R. Brode : Chemical Spectroscopy. New York. J. Wiley and Sons. 1943.
W. Seith und K. Ruthardt : Chemische Spektralanalyse. Berlin. J. Springer. 1941.
P. Swings : La spectroscopie appliquée. Liège. G. Thone. 1935.
- ¹⁸ Rapport de Monsieur *R. Breckpot*, Professeur à l'Université de Louvain, sur la Mission d'Information Scientifique effectuée aux Etats-Unis d'Amérique. 1946. Fonds National de la Recherche Scientifique, rue d'Egmont, 11, Bruxelles.
- ¹⁹ *J. L. Saunderson, V. Caldecourt and E. W. Petersen* : *J. Opt. Soc. Amer.* **35**, 681—697 (1945).
J. L. Saunderson and T. M. Hess : *Metal Progress.* May 1946, p. 947.
E. R. Vance : Rapid steel Analysis. *Steel*, Sept. 22, 1947.

- ²⁰ *M. F. Hasler* and *H. W. Dietert*: Direct-reading Instrument for Spectrochemical Analysis. *J. Opt. Soc. Amer.* **34**, 751—758 (1944).
R. W. Lindhurst, *M. F. Hasler* and *H. W. Dietert*: The Quantometer. A complete, direct-reading instrument for spectrochemical analysis. *J. Opt. Soc. Amer.* **36**, 358 (1946).
M. F. Hasler, *J. W. Kemp* and *H. W. Dietert*: Spectrochemical Analysis of steels with a direct-reading Instrument. *A. S. T. M. Bulletin* N° 139, March 1946, p. 22—25.
- ²¹ *Gaskin* écrit sous ce rapport dans les Annual Reports of the Chem. Soc. London 1943: « It has been remarked that the laboratory is regarded as the bottleneck of production in metallurgical work. The removal of this bottleneck has been achieved by the application of the spectrograph and the photoelectric absorptiometer. »
- ²² *J. Convey* and *J. H. Oldfield*: A micro-spectrographic method for the quantitative analysis of steel segregates. *J. Iron and Steel Instit.* N° 11 (1945), 473—507.
- ²³ *J. Gillis*: Influence des ions étrangers sur la sensibilité des réactions. *Bull. Soc. Chim. France*, 5^me Sér., T. **13**, p. 177—187 (1946).
J. Gillis and *J. Eeckhout*: Het spectrochemische onderzoek aan de Universiteit te Gent. *Chem. Weekbl.* **43**, 388—393 (1947).