

Préface

La très belle technique connue sous le nom d'analyse spectrale a fait, dans ces dernières années, de grands progrès, dus d'une part aux progrès dans la théorie et l'interprétation des spectres, d'autre part aux progrès incessants dans la construction des instruments et dans la technique photographique. Malheureusement, aucun ouvrage récent en langue française ne donnait de cette science un exposé didactique, directement destiné aux applicateurs ; il fallait recourir aux ouvrages anglais ou allemands, ou encore aux mémoires originaux disséminés dans un grand nombre de périodiques.

C'est cette lacune que vient très heureusement combler le livre de M. Swings. Sans complications inutiles, mais sans oublier que toute bonne pratique doit reposer sur une solide base théorique, l'auteur donne toutes les indications nécessaires pour mener à bien des analyses chimiques au moyen des spectres. En particulier, la question difficile de l'analyse quantitative par les spectres, qui est si longtemps restée dans le domaine des espoirs, est exposée d'après les recherches les plus récentes.

Le livre de M. Swings sera grandement apprécié dans tous les pays de langue française ; il est à

souhaiter qu'il y suscite un nouvel intérêt vers des méthodes qui méritent d'être mieux connues et plus souvent utilisées.

Ch. FABRY,

*Directeur de l'Institut d'Optique
de Paris*

Avertissement

Depuis décembre 1933, il existe à la Faculté Technique de l'Université de Liège, un cours libre de Spectroscopie. La création de ce cours, destiné aux futurs ingénieurs, était d'une urgente nécessité. A l'heure actuelle, dans la plupart des pays, (Allemagne, Angleterre, Etats-Unis, France, Italie, Pologne, Suède, U.R.S.S., etc.) l'analyse spectrale est appliquée dans de nombreuses usines pour l'essai courant des matériaux. La Belgique est en retard dans ce domaine; très rares sont les usines belges équipées en personnel et en instruments pour faire convenablement de la spectrographie.

Et pourtant, l'analyse spectrale n'est pas particulièrement difficile. A l'heure actuelle, dans le monde des ingénieurs belges, on émet encore souvent, contre la méthode spectroscopique, l'objection qu'elle nécessite un grand nombre de connaissances scientifiques préliminaires. Certes, le développement d'un cliché spectral non usuel exige du soin et de la réflexion; mais grâce aux directives qu'on trouve dans certains bons traités anglais ou allemands récents, on peut pourtant résoudre la plupart des problèmes sans trop de peine. On peut naturellement regretter que, dans les dernières années — et c'est depuis cinq ans que la spectrochimie a fait les progrès les plus impor-

12 LA SPECTROSCOPIE APPLIQUÉE

tants — il n'a paru aucun traité en langue française (1). Ce petit volume a précisément pour but de combler en partie cette lacune. Il n'y a aucune raison pour que la méthode ne se répande pas en Belgique comme ailleurs ; pour des problèmes courants, un employé subalterne suffira ; pour des problèmes nouveaux ou à discuter, il faut que l'ingénieur ou le chercheur de laboratoire étudie lui-même le problème, prenne les clichés et les analyse.

On objecte parfois aussi qu'on n'obtient par spectroanalyse que des renseignements qualitatifs. C'est là une grossière erreur ; le lecteur aura l'occasion de constater que l'analyse spectroscopique quantitative est également possible dans de nombreux cas.

Ce qui prouve bien l'intérêt et l'actualité de la spectrographie appliquée, c'est le fait que, rien que durant l'année 1933, quatre ouvrages importants sont parus sur la question, pleins d'aspects originaux et de documents utiles : ce sont les traités de Wa. et We. Gerlach, de S. J. Lewis, de F. Löwe et de G. Scheibe ; au début de 1934, paraissait un autre traité du spectroscopiste suédois, H. Lundegårdh. Simultanément, un très grand nombre d'articles étaient publiés dans des revues spécialisées.

(1) Il existe un bon exposé de R. BRECKPOT, dans la *Revue des Ov. Scient.*, 1934. Cet exposé est très court, comme c'était naturellement imposé dans une revue. Il y a aussi la thèse de doctorat de T. NEGRESCO, mais celle-ci est déjà plus ancienne (1927) et beaucoup de travaux importants lui sont postérieurs.

Le petit volume que nous présentons n'a, en aucune façon, la prétention de donner un exposé complet de la question ; cela sortirait du cadre de la collection de la Bibliothèque Scientifique Belge et, d'autre part, nous aurions besoin, pour cela, d'un nombre de pages beaucoup plus élevé que celui dont nous pouvons disposer. Aussi, le lecteur désireux d'approfondir complètement la question sera-t-il tenu de consulter des traités spécialisés.

Nous avons surtout développé les applications techniques ou chimiques ; nous avons toutefois cru utile de donner aussi quelques exemples d'applications à la biologie ou à d'autres sciences.

Notre exposé est fortement inspiré du cours que nous donnons à la Faculté Technique. Nous avons gardé strictement le même point de vue pratique. Le lecteur ne trouvera pas ici des développements théoriques sur l'interprétation atomique ou moléculaire des spectres ; tout au plus rencontrera-t-il, au chapitre VIII, quelques indications sur l'importance de la spectroscopie en physique.

Par souci de brièveté, nous avons évité de reproduire des tables de raies ultimes, de raies sensibles, de couples homologues, etc. ; le lecteur se reportera, pour ces tables, aux ouvrages indiqués dans la Bibliographie.

Nous remercions très vivement M. le Professeur Charles Fabry, Directeur de l'Institut d'Optique de Paris, non seulement pour l'honneur qu'il nous a fait en voulant bien rédiger une préface à notre modeste ouvrage, mais encore pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée par ses judicieuses suggestions et remarques.

Introduction

§ 1. Historique

Pour trouver l'origine de l'analyse spectrale, il faut remonter aux travaux de Fraunhofer, J. F. W. Herschel, Kirchhoff-Bunsen, Angström et Wheatstone. C'est en 1672 qu'Isaac Newton découvrit la dispersion de la lumière; mais il fallut attendre jusqu'en 1800 pour que l'on trouve les propriétés calorifiques des différentes régions du spectre et, en particulier, la présence en deçà du rouge, d'un domaine (l'« infra-rouge ») échauffant également les corps (W. Herschel). En 1801, Ritter découvrait que la lumière a la propriété de noircir le chlorure d'argent et que cette propriété appartient aussi à une région invisible au delà du violet, l'« ultra-violet ». En 1802, T. Young faisait, au moyen des anneaux de Newton, les premières déterminations des longueurs d'onde de diverses couleurs. La même année, Wollaston constatait, dans le spectre solaire, la présence de régions d'absorption; il observait aussi des spectres d'émission discontinus.

La construction du premier spectroscopie et son emploi pour la première observation de raies d'émission métalliques (doublet du sodium) sont dus à Fraunhofer (1817); c'est à ce même physi-

rien qu'on doit la première observation du spectre d'une étoile et les premières observations du spectre de l'étincelle électrique ; c'est encore à lui que revient (1821) l'invention du réseau de diffraction comme moyen de produire des spectres ; avec cet instrument, il mesura les longueurs d'onde de certaines raies solaires (« raies de Fraunhofer »). En 1823, J. F. W. Herschel observe systématiquement les spectres d'émission métalliques et essaye de codifier graphiquement leurs positions ; ces travaux sont continués par Wheatstone qui, en 1835, donne des dessins des spectres d'étincelle de Na, Hg, Zn, Cd, Bi, Sn, Pb.

En 1855, Angström montre que le spectre d'une étincelle entre électrodes métalliques est caractéristique d'un métal déterminé ; il publie des dessins des spectres d'étincelles de nombreux métaux et de quelques alliages. En 1861, G. Kirchhoff et R. W. Bunsen trouvent que la vapeur d'un métal peut absorber certaines raies, identiques en position avec les raies d'émission du spectre de flamme ; ils construisent aussi le premier spectromètre à collimateur du type actuel.

Les premiers pionniers de l'analyse spectrale quantitative, employaient le spectre produit en plaçant la substance dans la flamme et se basaient sur le fait que les intensités et le nombre de raies d'un métal vont en diminuant lorsque la proportion du métal correspondant dans l'alliage diminue (Travaux de J. Janssen en 1870 ; de P. Champion, H. Pellet et M. Grenier en 1873).

En 1873 et 1874, paraissent les travaux de Lockyer (*Researches in Spectrum Analysis in Con-*

nection with the *Spectrum of the Sun*). Lockyer, en étudiant le spectre des alliages constituant les pièces de monnaies anglaises, avait constaté que les longueurs des raies des métaux peu abondants dans les alliages, vont en diminuant lorsque la proportion de ces métaux décroît. Cette méthode, (« méthode des raies longues et courtes ») n'a guère eu d'applications pratiques à cause du rôle considérable joué par la nature intime de la source de lumière.

W. N. Hartley, en 1884, commence à appliquer systématiquement la photographie (1) dans son laboratoire de Dublin. Au nom de Hartley, doivent être associés ceux de ses continuuateurs : J. H. Pollock et A. G. G. Leonard (publications principales vers 1907-1908). Les spectroscopistes de l'École de Dublin ont surtout étudié, du point de vue quantitatif, les spectres de solutions salines ; ils ont fait de longues et belles recherches au sujet de l'influence des modifications de la composition chimique de la solution sur le nombre et l'intensité des raies. Notamment, ils montrèrent que si on maintient bien constante l'étincelle de décharge (c'est-à-dire l'intensité du courant primaire, l'écartement des électrodes, leur forme, le temps de pose, etc.), les spectres des solutions contenant un même pourcentage d'un métal sont identiques, quelle que soit la solution employée : chlorure, nitrate, carbonate et sulfate. Ils étudièrent notam-

(1) Les premières photographies d'un spectre (spectre solaire) avaient été faites indépendamment par Becquerel et Draper en 1842.

ment les solutions de Mg, Zn, Cd, Al, In, Tl, Hg, Pb, Te, Cu, Ag, Sn, Sb, Bi, As (une partie de métal dans 100, 1.000..., 1.000.000 parties de liquide).

Les recherches faites en France par A. de Gramont et publiées depuis 1907, sont d'une importance au moins égale à celle des travaux de l'Ecole de Dublin. A. de Gramont a surtout étudié les corps solides et notamment les minéraux qu'il amenait, après pulvérisation, à l'état de fusion dans un mélange de carbonates alcalins; nous aurons l'occasion de revenir sur ces recherches. Disons seulement que de Gramont a déterminé, pour la plupart des éléments, quelles sont les raies les plus persistantes alors que la proportion de l'élément considéré tend vers zéro (« raies ultimes »).

Le laboratoire du Professeur Urbain, au Collège de France, a également produit d'intéressants travaux spectrographiques; c'est encore, à l'heure actuelle, un centre important de Spectrochimie. Il en est de même du laboratoire de Spectroscopie de l'Institut d'Optique de Paris, où travaille M. Du-reuil qui était l'assistant d'A. de Gramont. En Allemagne, plusieurs centres très actifs et productifs se sont constitués: à Munich (Gerlach, Schweitzer, Scheibe), Göttingen (Ecole de Goldschmidt), à Freiberg en Brisgau (Schneiderhöhn, Cissarz, Moritz), à Iéna (Löwe)... En Suède, l'Ecole de Stockholm (Lundegårdh) est réputée. En Angleterre (S. J. Lewis...), aux Etats-Unis, en Pologne, en U.R.S.S., partout, la Spectrochimie s'impose à l'attention des hommes de l'industrie et de la médecine, aussi bien qu'aux chercheurs purs.

On peut dire que c'est dans le courant des cinq dernières années que l'analyse spectrographique a surtout manifesté toute sa formidable puissance.

§ 2. Les avantages de la méthode spectroscopique

Les avantages principaux de la spectroanalyse sont :

1° *Sa simplicité* : la préparation de l'échantillon est d'habitude très réduite et la technique généralement aisée; pour des essais courants systématiques (p. ex. l'étude systématique d'aciers) on peut laisser préparer les échantillons et prendre les spectres par un adjoint suffisamment intelligent; parfois même, un adjoint pourra interpréter les documents photographiques;

2° *Sa rapidité*: cette caractéristique est particulièrement importante pour les fonderies, ateliers métallurgiques, etc. Nous avons fait de nombreuses analyses de métaux; avec de l'expérience, une demi-heure suffit généralement pour prendre le cliché et l'interpréter⁽¹⁾; dans le cas de séries d'analyses analogues, on peut prendre de nombreux spectres sur la même plaque (jusqu'à 40), ce qui réduit encore la durée du travail. Il y a des exemples frappants montrant que, dans l'industrie, la spectroscopie est le moyen idéal d'études des matériaux: dans une grosse usine allemande, on a

(1) Naturellement, lorsqu'il s'agit d'un cas compliqué ou non usuel, l'analyse peut demander beaucoup plus de temps.

fait l'étude complète, au point de vue teneur en nickel, de 150 fers profilés, à la fois par la méthode chimique ordinaire et par spectroanalyse ; la méthode spectrale a demandé dix fois moins de temps (1).

3° *Le peu de substance nécessaire* (parfois moins de 1 centigramme) : on peut donc examiner de très petits échantillons, faire des études « locales » ; de petites occlusions peuvent être analysées individuellement ; on peut mettre en évidence la répartition irrégulière de certaines impuretés ; comme une prise de spectre n'exige que quelques minutes, les séries de clichés nécessaires ne demandent pas beaucoup de temps ;

4° *La sensibilité extrême* : par exemple, on peut détecter dans du zinc : 10^{-4} % de Cu, $5 \cdot 10^{-4}$ % de Pb, 10^{-4} à 10^{-5} % de Cd, 10^{-3} % de Fe ou de Mn ; on obtient des résultats analogues pour un grand nombre d'éléments. Pour se manifester spectroscopiquement, il faut, pour les métaux, des quantités de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-10} gramme (voir plus loin) ;

5° *Tous les éléments sont détectés simultanément*, sans qu'on ait besoin, comme dans l'analyse chimique, de diriger le travail d'une façon déterminée pour trouver un élément déterminé ;

6° *Il reste un document photographique* : ce qui peut être très important, par exemple en cas de contestation.

Il est peut-être utile de comparer la méthode ana-

(1) G. HEMHAUSEN, *Mitt. Forsch. Anst. Gutehoffnungs-hütte*, vol. 2, p. 62, 1932.

lytique ordinaire et la spectroanalyse ; cette comparaison ressort clairement du tableau ci-après :

SUITE DES OPÉRATIONS :

A) *Dans la méthode chimique* :

- a) La substance à analyser est portée à un état où elle peut réagir ;
- b) Séparation de la substance fondamentale. Application de différentes réactions spécifiques permettant de reconnaître les éléments ;
- c) Détermination quantitative éventuelle des éléments trouvés.

B) *Dans la méthode spectroscopique* :

- a) La substance à analyser est rendue lumineuse dans une source adéquate ;
- b) Le spectre donne automatiquement la séparation des différents éléments constitutifs ;
- c) Détermination quantitative éventuelle des éléments trouvés.

Remarquons bien d'ailleurs que, dans le spectre, des éléments tout à fait inattendus sont reconnus d'une manière aussi spécifique et aussi univoque que les substances auxquelles on s'attend ; et ceci aussi constitue un des gros avantages de la méthode spectrale.

En faisant la comparaison entre les deux méthodes, notre but n'est naturellement pas de les opposer comme deux ennemies. En fait, les deux techniques peuvent et doivent se compléter. Dans le cas où l'on désire une analyse complète d'un échantillon suffisamment volumineux, la méthode chimique doit être préférée pour l'examen des constituants abondants, alors que la spectroanalyse

servira pour l'étude des constituants peu abondants. On peut aussi suggérer que, lors des analyses chimiques, on fasse de temps à autre — comme cela se fait au laboratoire du Professeur Urbain et dans de nombreux autres instituts — un examen spectroscopique. Si on fait tout d'abord un spectre de la substance, on connaîtra, d'un coup, les éléments présents dans l'échantillon et, avec un peu d'expérience, on aura même une idée de l'ordre de grandeur de leurs proportions : ceci permettra de diriger les opérations chimiques. Dans le courant de l'analyse chimique, quelques clichés spectraux pourront également être utiles pour indiquer, par exemple, quelles substances sont entraînées dans une réaction. On pourra vérifier, spectroscopiquement, les méthodes de purification, examiner l'effet de cristallisations successives, etc. Comparé à la durée habituelle des opérations chimiques, le temps passé à prendre et à examiner les spectres peut être considéré comme insignifiant. Ce temps sera d'ailleurs loin d'être perdu : il aura donné une meilleure orientation au travail et beaucoup plus de sécurité aux résultats.

§ 3. Court rappel de notions élémentaires d'optique physique

La spectroscopie a pour objet l'analyse de la lumière émise ou absorbée par les corps.

Nous sommes, à l'heure actuelle, bien habitués à l'idée que la lumière se propage par ondes à par-

tir des corps émetteurs; d'ailleurs, nous admettons, depuis Maxwell, que ces ondes consistent en des oscillations de l'état électromagnétique du milieu où elles se propagent.

Considérons une radiation simple, c'est-à-dire qu'on ne puisse décomposer par un appareil dispersif, quelque puissant qu'il soit. Cette radiation simple correspond à la propagation d'une vibration sinusoidale; celle-ci est naturellement caractérisée par trois facteurs :

- a) Sa période T (ou sa fréquence $N = \frac{1}{T}$);
- b) Son amplitude A ;
- c) Son orientation autour de sa direction de propagation.

Aux facteurs b et c , correspondent respectivement l'« intensité » et la « polarisation ».

Définition de la longueur d'onde λ_0 dans le vide: c'est la distance parcourue par l'onde simple, dans le vide, pendant une période T . Dans le vide, les radiations de toutes fréquences se propagent dans toutes les directions avec la même vitesse :

$c = 2,998 \cdot 10^{10}$ cm. sec.⁻¹ (environ 300.000 km/sec.).

On a donc :

$$\lambda_0 = cT = \frac{c}{N}.$$

On utilise fréquemment le concept de nombre d'ondes ν : ν est l'inverse de λ_0 exprimé en cm :

$$\nu = \frac{1}{\lambda_0} \text{ (}\lambda_0 \text{ en cm).}$$

24 LA SPECTROSCOPIE APPLIQUÉE

Définition de la longueur d'onde λ dans un milieu homogène et isotrope : c est le trajet parcouru par l'onde simple, dans le milieu considéré, pendant une période T .

Si V est la vitesse de propagation de la radiation considérée, dans le milieu considéré, on a :

$$\lambda = VT = \frac{V}{N}$$

Pour un milieu déterminé, V n'est plus une constante ; V devient de plus en plus petit au fur et à mesure que T diminue. Le rapport $\frac{c}{V}$ s'appelle indice absolu n_0 du milieu considéré pour la radiation envisagée :

$$n_0 = \frac{c}{V} \text{ (indice de réfraction)}$$

On passe de λ_0 à λ par la formule :

$$\lambda_0 = n_0 \lambda$$

Pratiquement, les expériences de spectroscopie se font dans l'air ; il est donc logique d'exprimer les radiations par leurs longueurs d'onde dans l'air sec à une température et à une pression déterminées ($T=15^\circ \text{ C}$, pression normale). Comme l'indice de l'air vaut environ 1,0003, les longueurs d'onde dans l'air diffèrent relativement peu des longueurs d'onde dans le vide.

Toutes les tables utilisées actuellement dans la pratique donnent les longueurs d'ondes rapportées à l'air sec à 15° C et pression normale. On passe

d'ailleurs aisément des λ aux λ_0 au moyen de tables de réduction (1).

Nous n'emploierons jamais, dans la suite, que les longueurs d'onde λ dans l'air et nous prendrons comme unité pour les mesurer :

$$1 \text{ Ångström} = 10^{-8} \text{ cm (ou } 10^{-10} \text{ m)} \text{ (2)}$$

Certains auteurs emploient encore le μ ou le $m\mu$:

$$1 \mu \text{ (micron)} = 10^4 \text{ Å ; } 1 m\mu = 10 \text{ Å}$$

Étalons de longueurs d'onde. — On a d'abord mesuré, avec une très grande précision, par des procédés interférentiels, la λ de la raie rouge du cadmium (raie très fine) ; on a trouvé

$$\lambda = 6438,4696 \text{ Å}$$

C'est l'*étalon primaire de longueurs d'onde*. Cette valeur est admise internationalement ; ce qui correspond à une nouvelle définition du mètre :

$$1 \text{ mètre} = 10^{10} \times \frac{\lambda \text{ de la raie rouge du Cd, dans l'air sec, à } 15^\circ \text{C, } 760 \text{ mm, } g = 980,67}{6438,4696}$$

On a alors établi des étalons secondaires : raies de l'arc au fer et du tube au néon, choisies de façon à couvrir tout le spectre visible et une partie du spectre ultra-violet, avec des intervalles inférieurs

(1) Voir par exemple: TWYMAN, *Wavelength Tables*, 1928, p. 6.

(2) Introduit par le physicien suédois Ångström, en 1869.

à 50 Å ; les mesures ont été faites avec une très grande précision.

Actuellement, on possède, dans tous les domaines spectraux, un ensemble de raies-étalons mesurées avec une précision amplement suffisante pour toutes les applications.

Domaines spectraux. — Dans l'échelle des longueurs d'onde, le domaine visible occupe à peu près l'intervalle 4.000 Å — 8.000 Å ; les limites peuvent être très différentes d'un individu à l'autre ; souvent, l'œil perçoit des longueurs d'onde nettement inférieures à 4.000 Å (jusqu'à 3.000 Å) ou supérieures à 8.000 Å (jusqu'à 9.000 Å). Les impressions de couleur produites sur un œil normal sont les suivantes :

Intervalle :	8000 - 6200	6200 - 5950	5950 - 5650
couleur :	rouge	orange	jaune
Intervalle :	5650 - 4900	4900 - 4400	4400 - 4000
couleur :	vert	bleu	violet

Au delà de $\lambda = 8.000$ Å, se trouve le spectre « infra-rouge », se manifestant particulièrement par ses propriétés calorifiques et qui se prolonge vers les grandes λ , en se superposant aux ondes hertziennes.

Pour $\lambda < 4.000$ Å, on a le spectre ultra-violet, à propriétés chimiques (notamment : action photographique) ; on distingue les subdivisions suivantes :

U.V. ordinaire : $4.000 > \lambda > 2.000$;
 U.V. lointain : $\lambda < 2.000$;

on peut aller ainsi jusqu'aux très courtes longueurs d'onde (quelques Å) et superposer les spectres lu-

mineux aux spectres de rayons X. Ceux-ci vont d'environ 200 Å à environ 0,005 Å ; les rayons γ des corps radioactifs ont des λ analogues, de 4 à 0,02 Å.

Types de spectres : suivant la façon de produire les spectres on distinguera :

- Les spectres d'émission ;
- Les spectres d'absorption ;
- Les spectres de réflexion, de diffusion, etc...

Seuls, les spectres ordinaires d'émission et d'absorption nous intéresseront dans ce qui suit.

L'aspect des spectres d'émission ou d'absorption peut être très divers ; on rencontre :

- 1° Des spectres continus (corps solide ou liquide incandescent ; gaz ou vapeur à haute pression...);
- 2° Des spectres discontinus (gaz ou vapeur à faible pression).

Parmi ces spectres discontinus, il faut encore distinguer deux aspects :

- a) Les spectres de raies (ou de lignes) : lignes nettes et discrètes ;
- b) Les spectres de bandes : arêtes avec dégradés dans une direction.

Nous dirons, au chapitre VIII quelques mots de la signification profonde de ces deux types de spectres. Contentons-nous, en ce moment, d'admettre que les spectres de raies ont leur origine dans les atomes ou ions, les spectres de bandes dans les molécules.

Cette simple distinction entre spectres de raies (dus aux atomes) et de bandes (dus aux molécules) conduit déjà à des résultats très intéressants. De

nombreuses molécules ont été décelées ainsi ; par exemple : Bi_2 , Sb_2 , Pb_2 ; le groupe Zn_2 , Cd_2 , Hg_2 ; les combinaisons de Hg et des gaz nobles ; etc... Certaines molécules sont trop instables pour se manifester chimiquement, mais se montrent très bien par leur spectre.

CHAPITRE PREMIER

Les instruments

§ 1. Le spectrographe

En principe, un spectroscopie comprend deux parties essentielles :

- a) Partie optique : qui sépare les différentes radiations (prisme, réseau, ...);
- b) Partie réceptrice : qui enregistre ces radiations (œil, plaque photographique, pile thermoélectrique, cellule photoélectrique...).

Une des caractéristiques fondamentales d'un spectroscopie est son pouvoir séparateur ou pouvoir de résolution, défini par :

$$p = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$$

$\delta\lambda$ étant la limite pour que deux radiations voisines λ et $\lambda + \delta\lambda$ soient séparées par l'appareil. Si, par exemple, pour $\lambda = 5.000 \text{ \AA}$, un instrument sépare deux raies distantes de $0,5 \text{ \AA}$, son pouvoir séparateur est : $p = 10.000$.

L'aspect d'un spectre dépend fortement du pouvoir séparateur de l'instrument dispersif. Naturellement, si un spectre est effectivement continu, la continuité subsistera quel que soit le pouvoir séparateur. Mais, dans le cas de bandes (composées

d'ensembles de raies extrêmement rapprochées) ou dans le cas de spectres à raies très nombreuses, un instrument peu séparateur pourra donner une idée complètement fautive du spectre réel. Des bandes pourraient même, à faible dispersion, être si « piquées » qu'un opérateur inexpérimenté les confondrait aisément avec des raies.

D'ailleurs, lorsque la dispersion est faible, les coïncidences de raies sont nombreuses et une spectroanalyse devient très difficile.

Pour les applications pratiques, on n'examine guère que le domaine spectral compris entre 8.000 et 2.000 Å ; c'est la région la plus commode parce qu'on peut travailler dans l'air (pour $\lambda < 2.000$ Å, il faut opérer dans le vide), parce qu'on a de bonnes plaques photographiques sensibles à toute cette région et enfin parce qu'on peut disposer d'appareils commodes, pas trop coûteux. Nous ne considérerons que les appareils à plaques photographiques (et, occasionnellement, à observation visuelle directe) ; au chapitre VII, nous dirons quelques mots des instruments à pile thermoélectrique ou cellule photoélectrique.

Dans le domaine de 8.000 à 2.000 Å, on emploie des spectrographes à prisme ou à réseau de diffraction ; le spectrographe à prisme est à préférer parce qu'il est plus lumineux et qu'il ne présente pas les raies fantômes fâcheuses (« ghosts ») des réseaux. Une optique en verre permet d'étudier les longueurs d'onde supérieures à λ 3.800 ; pour $\lambda < 3.800$, il faut une optique en quartz (1) (le verre

(1) Ou en verre spécial (uviolet, p. ex.) ; aucun verre spécial ne permet d'atteindre des λ aussi courtes que le quartz.

ordinaire ne laissant pas passer les rayons ultra-violet). Les constructeurs ont mis sur le marché des types très divers d'instruments (1) ; leur principe commun est le suivant (fig. 1) :

a) Un objectif collimateur rend parallèle le fai-

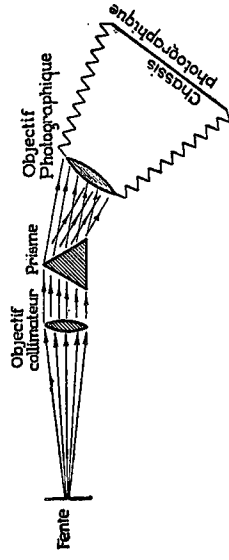
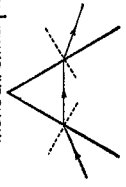


Fig. 1.

Prisme en lumière monochromatique



Prisme en lumière complexe

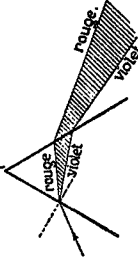


Fig. 2.

sceau issu de la fente éclairée par la source lumineuse ;

b) Le prisme disperse ce faisceau parallèle (fig. 2) (2) ;

(1) Quelques constructeurs connus : Angleterre : Hilger ; France : Société générale d'Optique (Huet), Jobin, Bouty, Beaudouin, Pellin ; Allemagne : Zeiss, Leiss, Krüss, Schmidt u. Haensch, Askania, Steinheil, Fuess ; Hollande : Kipp en Zonen.

(2) Dans les spectrographes en quartz le prisme est toujours composé de deux demi-prismes : l'un en quartz

tre part, on se contente presque toujours d'un spectrographe en quartz et nous considérons que c'est une erreur ; certains éléments se manifestent bien mieux dans le visible et, dans cette région, la dispersion d'un spectrographe en quartz est habituellement insuffisante. Une installation complète doit comprendre, à notre avis, également un spectrographe en verre (dispersion : de l'ordre de 12 cm de 4.000 à 8.000).

Eclairage de la fente. — Deux techniques sont possibles :

a) La source lumineuse est placée directement devant la fente ;

b) La source lumineuse est concentrée sur la fente au moyen d'un objectif de projection.

On a parfois l'habitude — erronée ! — de dire qu'on peut augmenter la quantité de lumière venant d'une source de lumière et pénétrant dans un spectrographe, en faisant une image de la source sur la fente. Ceci n'est vrai que si la source est si petite et si éloignée de la fente, que la lentille collimatrice n'est plus remplie de lumière.

Si la source est éloignée de la fente, ou lorsqu'on désire examiner la répartition des éléments au sein de la source lumineuse, on fera, au moyen d'un objectif, une image de la source sur la fente ; une bonne solution consiste à employer un objectif de projection de puissance double du collimateur (fig. 4).

Le spectrographe étant un instrument stigmatique du fer (Fe, Ni, Co) ainsi que pour Cr, V, Mo, Tu, Ti, Mn, Zr, il faut une dispersion d'au moins 20-25 centimètres.

c) L'objectif de la chambre photographique concentre sur la plaque les faisceaux des différentes longueurs d'onde sortant du prisme (fig. 3).

Nous pensons que, pour qu'un spectrographe soit réellement utile, il faut que l'ouverture de l'objectif de chambre soit supérieure à $1/20$ de la distance focale ; sinon, l'instrument est vraiment trop peu lumineux et exige des poses trop lon-

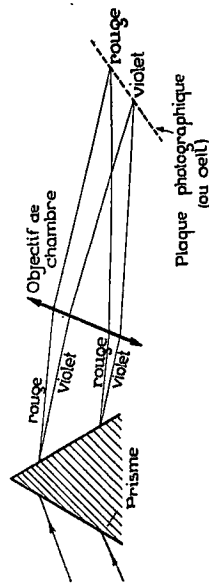


FIG. 3.

gues. La dispersion d'un spectrographe en quartz ne doit absolument pas être inférieure à 30 Å/mm vers 3.000 Å ; cette dispersion est même souvent insuffisante et nous conseillons plutôt, comme dispersion minimum 20 Å/mm en λ 3.000 Å ; sinon, les confusions entre raies sont trop aisées⁽¹⁾. D'au-

droit, l'autre en quartz gauche (prisme de Cornu), il faut veiller à ce que le contact des deux demi-prismes soit parfait.

(¹) Tout cela dépend évidemment des types d'analyses qu'on est amené à effectuer. Ce n'est que dans de rares cas qu'une dispersion inférieure à 12 cm pour le domaine 2.000-4.000 Å sera suffisante. Pour les éléments du

que, le spectre montrera — dans le cas où on a une image stigmatique de la source sur la fente — la localisation des différents centres d'émission dans la source, et les raies auront une intensité irrégulière suivant leur hauteur. Ceci peut être très utile pour l'analyse qualitative, en montrant des relations entre certaines raies et en conduisant ainsi à des identifications parfois délicates.

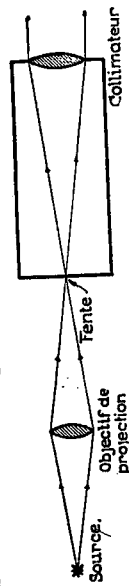


FIG. 4.

Naturellement, il faut bien veiller à ce que la source soit bien dans l'axe du spectrographe ; on vérifiera ce point en enlevant l'objectif de projection et en ouvrant largement la fente : en plaçant l'œil au centre du châssis photographique, on devra alors voir la source au centre de l'objectif (1).

En revanche, la focalisation de la source sur la fente doit, lorsque c'est possible, être proscrite pour

(1) Pour toujours bien replacer la source dans la même position (une fois le réglage fait), on peut :

a) Former, sur un écran, l'image de la source au moyen d'une lentille auxiliaire quelconque, de distance focale assez grande et placer la source de façon que son image se fasse toujours en un point bien fixé de l'écran, ou bien :

b) Caler le support d'arc ou d'étincelle et le munir d'un repère indiquant, avec précision, la position que doit occuper la source ; ou bien :

c) Observer sur deux écrans, les ombres de la source éclairée par deux lampes convenablement placées.

les analyses quantitatives et cela se comprend aisément. Une analyse quantitative est basée sur des mesures d'intensité des raies ; il est donc nécessaire que les raies aient une intensité la plus uniforme possible suivant leur hauteur, ce qui n'est pas possible avec les clichés à focalisation sur la fente. D'ailleurs, dans les spectres à focalisation, il peut y avoir de légères différences de définition pour les différentes raies (si elles ont leur origine en des points de la source différemment placés par rapport à l'objectif de projection). Au point de vue esthétique, les spectres non focalisés sont préférables parce que beaucoup plus réguliers.

Lorsque la source est placée près de la fente, il est à conseiller de protéger celle-ci par une lame plan-parallèle (en verre ou en quartz, suivant l'optique de l'instrument).

Largeur de la fente. — Il y a toujours avantage à employer une fente très étroite ; on pourra, de cette façon, séparer plus aisément les composantes des bandes et il arrivera fréquemment de déceler ainsi la présence d'impuretés en proportions très faibles, comme l'ont montré notamment les expériences de Wa. Gerlach.

Variation de la dispersion avec la température.

— Il faut prendre des précautions lorsqu'on compare des clichés pris à des moments différents (tout au moins pour ce qui concerne les positions des raies). L'indice de réfraction des pièces d'optique (surtout dans le cas du verre) varie avec la température ; il y a aussi des variations des pièces métalliques du spectrographe.

Photographie des raies dans l'ultra-violet, au delà

de λ 2.300 Å ($1.900 < \lambda < 2.300$). — Certains atomes montrent leurs raies les plus sensibles dans le domaine des longueurs d'onde inférieures à λ 2.300 Å ; c'est le cas notamment du zinc (λ 2.139) et du cadmium (λ 2.288). Or, dans cette région, les plaques photographiques ne sont plus guère sensibles (¹). On peut encore obtenir de bons résultats qualitatifs en recouvrant la plaque (dans la partie atteinte par les courtes λ) d'une très mince couche d'huile de vaseline; celle-ci, sous l'action des U. V., fluorise; la lumière de fluorescence impressionne la plaque (²), de sorte qu'on peut ainsi photographier aisément les $\lambda < 2.300$.

Wa. Gerlach a montré que le Cd se trouve toujours beaucoup mieux par sa raie λ 2.288 (en employant des plaques huilées) qu'avec ses autres raies; on atteint ainsi des teneurs beaucoup plus faibles.

Naturellement, on ne peut pas essayer d'atteindre des résultats quantitatifs, lorsqu'on emploie des plaques huilées.

Réglage d'un spectographe à prisme. — a) La fente : doit avoir des bords bien parallèles; elle doit s'ouvrir en vissant, être perpendiculaire à l'axe du collimateur, parallèle à l'arête réfringente du prisme et bien centrée. L'intérieur des bords de la fente et des tubes doit être bien noirci (³).

(¹) Ou, plutôt : pour $\lambda < 2300$, l'absorption de la lumière par la couche de gélatine devient très grande.

(²) Bien enlever l'huile avec de l'éther de pétrole avant le développement. Ne sensibiliser que la partie de courte λ de la plaque, car l'huile peut diminuer la sensibilité de la plaque pour les λ où l'émulsion est très sensible.

(³) Si l'on veut juxtaposer sur la plaque plusieurs

b) *Réglage du collimateur* : dans certains instruments, l'objectif collimateur est achromatisé; dans le visible, c'est un doublet crown-flint, et dans l'ultra-violet, un doublet quartz-fluorine ou un miroir adéquatement métallisé (aluminium, platine; l'argent ne convient pas). On amènera alors la fente rigoureusement dans le plan focal. Le réglage pourra par exemple se faire au moyen d'une lunette auxiliaire réglée sur l'infini (une lunette de théodolite par exemple, mise au point en visant un astre ou un objet très éloigné), par la méthode d'autocollimation. Dans le cas où le collimateur n'est pas achromatisé, on compensera ce chromatisme par l'inclinaison du châssis photographique. On a parfois été amené à sacrifier la condition d'achromatisme parfait pour en rechercher d'autres, par exemple pour obtenir un champ plan, ce qui est une condition essentielle et primordiale (¹).

c) *Réglage du prisme* : celui-ci doit être placé dans une position voisine du minimum de la déviation (²), ce qu'on obtient assez aisément par rotation lente du prisme autour d'un axe vertical. On ne peut évidemment réaliser cette condition que pour une seule longueur d'onde; on choisira une λ

spectres à comparer, on éclairera seulement l'une ou l'autre partie de la fente; il y a, pour cela, des diaphragmes très divers.

(¹) Dans certains instruments, on est obligé de courber les plaques et de leur faire épouser une certaine forme; il faut alors employer des plaques extra-minces, ce qui constitue un ennui sérieux.

(²) Afin de n'avoir ni incidence, ni émergence trop rasante.

correspondant au milieu de la plaque photographique.

d) *Réglage du tirage de la chambre photographique* : l'objectif de chambre n'a pas besoin d'être achromatique (on peut compenser le chromatisme par l'inclinaison de la plaque photographique); en revanche, il doit être bien corrigé de l'aberration sphérique et ne pas présenter d'aberration zonale. On prendra, sur une plaque, une gamme de spectres (l'arc au fer, par exemple) en faisant varier le tirage de l'objectif (par ex. de $\frac{1}{2}$ en $\frac{1}{2}$ mm); on examine à la loupe la partie *centrale* des spectres. On cale l'objectif à la position donnant la meilleure définition de la région centrale du spectre (1).

e) *Réglage de l'inclinaison du châssis photographique* : on prend une gamme de clichés correspondant à différentes inclinaisons (par ex. de degré en degré en première approximation; puis de $\frac{1}{4}$ en $\frac{1}{4}$ de degré). On examine à la loupe les parties *latérales* des spectres (la partie centrale est déjà au point par l'opération d).

f) Eventuellement, après le réglage e), on recommencera celui du tirage de la chambre, car l'axe de rotation du réglage e) peut ne pas être parfaitement sur l'axe optique;

g) Lorsqu'on possède deux bons objectifs et un prisme de bonne qualité (c'est-à-dire bien taillé et

(1) Dans les appareils autocolimateurs, le collimateur sert en même temps d'objectif photographique.

Il existe aussi des instruments du type Féry, assez répandus, dans lesquels les faces du prisme sont taillées sphériquement de façon que le prisme joue aussi le rôle de collimateur et d'objectif photographique.

bien homogène) on peut fabriquer soi-même un excellent spectroscopie de prix relativement réduit.

Nous indiquerons ici quelques raies d'absorption du spectre solaire qui sont souvent utilisées pour exprimer des domaines de longueurs d'onde :

Symboles	Longueurs d'ondes	Origines
C	6.562,8	H (H _α)
D ₁	5.896	Na
D ₂	5.890	Na
E	5.269,5	Fe
b ₁	5.183,6	Mg
b ₄	5.167,3	Mg
F	4.861,3	H (H _β)
G	4.307,9	Fe
g	4.226,7	Ca
h	4.101,75	H (H _γ)
H	3.968,5	Ca ⁺
K	3.933,7	Ca ⁺

§ 2. Les sources lumineuses employées dans la spectrographie par émission (1)

A. LA FLAMME

Les flammes ordinaires, non lumineuses, résultant de la combustion de carbone et d'hydrogène, donnent très peu de lumière et leur spectre (raies de C, OH, CN, C₂...) est relativement faible. D'ail-

(1) Seules seront décrites ici les sources lumineuses employées dans les applications pratiques; pour les autres, nous reportons aux traités de physique (excitation par électrons monocinétiques, four à haute température, etc...).

leurs, leur température est suffisamment élevée pour pouvoir volatiliser certains éléments et en donner les raies caractéristiques; qu'il suffise de dire à ce sujet que, en certains points d'un bec Bunsen, la température est d'environ 1.500° C et qu'elle atteint 3.000° C dans la flamme oxyacétylénique.

La technique pourra être assez simple. On introduira la substance dans la flamme, soit par pulvérisation, soit au moyen d'une coupelle de platine ou d'amiante. Si on introduit un sel de sodium, on voit une forte coloration jaune, due à l'émission des deux raies D, et D₂ de Na (λ 5.896 et 5.890 Å); un sel de potassium donne une teinte lavande (raies vers 7.699, 7.655, 6.938, 6.911, 5.802, 5.782, 4.047, 4.044...). De même:

sel de thallium \rightarrow vert;

sel de lithium \rightarrow rouge;

sel de calcium \rightarrow rouge brique, etc.

Dans la technique rudimentaire consistant à introduire la substance sur une coupelle, il est parfois difficile de maintenir la lumière caractéristique de l'élément pendant un temps suffisamment long pour qu'on puisse prendre une photographie du spectre; on doit alors souvent se contenter de la « scopie » (observation visuelle). La « scopie » est d'ailleurs parfois bien utile, comme il sera indiqué plus loin, à propos de l'arc.

D'après S. J. Lewis, on a pu repérer, dans une flamme Bunsen ordinaire, les quantités limites suivantes (1):

(1) Voir, page 52, les résultats photographiques de Lundegårdh.

Li : 1/60.000 mg;

Na : 1/14.000.000;

K : 1/3.000;

Ca : 1/50.000;

Sr : 1/30.000;

Ba : 1/2.000.

Evidemment, ces limites ne constituent que des ordres de grandeur; elles dépendent de la luminosité du spectroscope employé et aussi de l'habileté de l'observateur et de la valeur de son œil.

Pour étudier les spectres de flamme de certains métaux, Hemsalech et de Watteville (1907) ont employé la méthode suivante, reprise ensuite par Negresco (1927): sur le trajet du courant d'air alimentant un bec Mecker, est installé un ballon, où jaillit une étincelle condensée entre électrodes du métal à étudier. L'air entraîne vers le brûleur, la poussière métallique produite par l'étincelle.

Une autre technique a été suivie par R. Bossuet (1933-1934) pour l'étude des métaux alcalins dans les minéraux et les eaux naturelles, en employant la flamme oxyacétylénique. Le principe consiste à imprégner, avec la solution à étudier, un bâtonnet de substance inerte; Bossuet choisit le pyrophosphate de magnésium. Pour rechercher les métaux alcalins dans les minéraux (où ils sont le plus souvent engagés dans des combinaisons silicatées), Bossuet met les métaux alcalins en solution par la méthode de Lawrence Smith (1); avec

(1) On attaque au rouge le minéral au moyen d'un mélange de carbonate de calcium et de chlorure d'ammonium.

la solution obtenue ainsi, on imprègne le bâtonnet de pyrophosphate de magnésium. La méthode conduit à des résultats intéressants (1) : il semble bien que les métaux alcalins rares se concentrent dans les feldspaths potassiques et les micas; les minéraux de formation secondaire, tels que les zéolites, les silicates sodiques et calcosodiques, n'en renferment pas. Pour l'étude des eaux, Bossuet, dont l'intérêt se porte surtout sur les alcalins rares (Rb, Cs) emploie toute une préparation préliminaire de ses échantillons d'eaux. Ses travaux montrent que la recherche du Cs dans les eaux, peut aider à connaître la véritable origine des sources et permettre d'établir une distinction entre les eaux d'origine profonde et les eaux d'origine superficielle; quant au Rb, il a été décelé dans toutes les eaux (sources, rivières, fleuves).

C'est toutefois aux recherches du Professeur H. Lundegårdh, de Stockholm, qu'on doit le plus de progrès dans l'analyse spectrale au moyen des flammes. En fait, la méthode des flammes est très peu employée, sauf par l'Ecole de Spectrochimie de Stockholm et, dans son bel ouvrage récent : *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente* (1934), Lundegårdh a défendu, avec énergie, cette méthode.

Lundegårdh est bien connu par ses travaux sur la chimie agricole; depuis plus de six ans, il emploie constamment — après beaucoup d'essais —

(1) Il faut naturellement bien vérifier — spectroscopiquement — que les opérations chimiques n'ont pas pu vicier les résultats.

la méthode de la flamme air-acétylène, pour toutes ses recherches sur les substances contenues dans le sol, la nutrition des plantes, le déplacement des cations dans les plantes, les concentrations en cations dans les mers, lacs et fleuves, sur les organismes animaux, etc...

Lundegårdh emploie, comme source lumineuse, la flamme air-acétylène; il contrôle manométriquement, avec soin, la pression du gaz et de l'air; de cette façon, la source brûle d'une manière bien constante pendant des heures. La solution est amenée dans la flamme par pulvérisation (1); un courant d'air est envoyé dans une chambre en verre où se trouve un récipient contenant quelques centimètres cubes de la solution dont on veut prendre le spectre; le courant d'air donne une vaporisation très fine et uniforme qui est amenée au chalumeau (en verre, avec pointe de quartz); la solution, en brûlant dans l'acétylène, donne un spectre très intense, contenant beaucoup plus de raies que dans le bec Bunsen (2). On peut contrôler chaque détail de manière à obtenir de bons résultats compara-

(1) Une pulvérisation de ce genre avait déjà été employée par Gouy en 1879.

(2) Pour encore augmenter l'excitation, Hultgren (1932) fait passer, à travers la flamme, une décharge condensée entre électrodes de tungstène; les bandes de OH et CN, désagréables dans la flamme, sont ainsi fortement affaiblies; d'autre part, les raies à potentiel d'excitation élevé et les raies des ions augmentent en intensité. En 1930, Bouchetal de la Roche avait d'ailleurs déjà employé un procédé analogue, l'étincelle jaillissant entre électrodes de carbone; voir aussi les travaux analogues de Fox et Ramage en 1931.

il peut notamment détecter ainsi de très faibles te-
neurs en cuivre dans du gravier sulfureux.

B. L'ARC ORDINAIRE (1)

Pour réaliser un arc entre électrodes de charbon
ou d'un métal quelconque, on relie les électrodes
métalliques, par l'intermédiaire d'un résisteur ré-
glable (fig. 5) à une différence de potentiel conti-

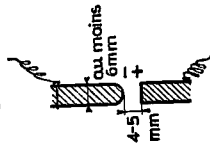


Fig. 5.

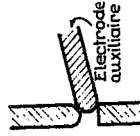


Fig. 6.

nue ; 120 volts suffisent généralement ; parfois, une
tension plus élevée, vers 200 v., est préférable. On
allume l'arc directement par contact ou, de pré-
férence, en employant une troisième électrode auxi-
liaire du même métal (fig. 6).

L'arc électrique, grâce à sa température plus éle-
vée (de l'ordre de 3.000°), grâce aussi au flux
d'électrons que constitue le passage du courant,
donne une excitation beaucoup plus grande que la
flamme et permet d'étudier un plus grand nombre
d'éléments que la flamme.

(1) Par arc ordinaire, nous voulons désigner l'arc non
intermittent qui sera décrit plus loin. Nous ne considérons
pas non plus les arcs spéciaux utilisés comme sources de
raies (arcs au mercure, au cadmium).

bles. Le pulvérisateur construit par Lundegårdh est
très perfectionné et possède tous les réglages dési-
rables. Les éléments suivants peuvent être décelés
dans la flamme air-acétylène :

- Ag, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Fe, Ga,
- Gd, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pd,
- Pr, Rb, Rh, Ru, Sr, Tl, Y, Zn ; parmi ces éléments
se trouvent la plupart des cations intéressant la
biologie.

La flamme présente certains avantages :

- a) Le spectre fondamental de la flamme est bien
constant et pauvre en raies ;
- b) On obtient des spectres très simples des ca-
tions (ce qui permet donc l'emploi de dispersions
assez faibles) ;
- c) La méthode est simple et sûre.

D'après Lundegårdh, pour tous les éléments qui
se manifestent dans la flamme, la méthode devrait
être adoptée et il faut toujours, quand c'est possi-
ble, ramener les éléments à l'état de solution. Cer-
taines substances peuvent être étudiées telles
quelles : lait, jus de fruits ou de betteraves, sé-
rums sanguins ; quant aux morceaux de plantes
ou d'organes, on les réduit en cendres (1) que l'on
dissout ensuite. Lundegårdh a aussi employé sa
méthode pour l'étude des substances en poudre ;

(1) Dans le cas des analyses de plantes, on laisse sécher
l'échantillon assez longtemps dans une étuve ventilée, à
environ 100° C ; après découpage, on laisse à nouveau
sécher quelques heures. Puis, la calcination se fait dans
un four électrique dont on augmente progressivement la
température jusqu'au rouge sombre.

L'arc présente des avantages :

- a) Sa simplicité (une source de courant continu, un rhéostat et un support d'arc suffisent) ;
- b) La substance peut être étudiée à l'état solide et, souvent, n'exige aucune préparation ou bien simplement une préparation sommaire ;
- c) Très peu de substance suffit (environ 10 milligrammes).

En revanche, il présente quelques désavantages, notamment :

- a) L'arc est souvent très « mobile » ;
- b) Il ne peut s'appliquer, tel quel, aux solutions (voir paragraphe suivant : arc intermittent) ;
- c) Il présente des phénomènes de distillation fractionnée (1).

La mobilité de l'arc peut être réduite en employant une énergie électrique adéquate. Quant aux phénomènes de distillation fractionnée, s'ils peuvent être néfastes en analyse quantitative, en revanche ils peuvent être très utiles en analyse qualitative ; nous y reviendrons plus loin dans ce même paragraphe.

Comment préparons-nous les électrodes ? Si nous avons affaire à un alliage suffisamment peu fusible, nous prendrons des électrodes de l'alliage à étudier (2). Si nous avons un composé non orga-

(1) On préfère généralement l'arc à la flamme parce qu'il donne une excitation plus intense et atteint plus d'éléments ; l'arc a également de gros avantages sur l'électrode (beaucoup moins de raies, donc beaucoup plus de simplicité et de sécurité, etc. ; voir plus loin).

(2) Il faut prendre beaucoup de soins pour préparer ces électrodes (éviter que les scies, limes, etc., n'apportent des impuretés étrangères).

nique (verre, poudre métallique, résidu d'eau minérale, etc.) nous le placerons sur l'électrode inférieure d'un arc (1). Comme électrodes, on a beaucoup employé le carbone ou le graphite (Goldschmidt, Breckpot) ou bien le cuivre (Lewis, Goldschmidt, Peters). Gerlach et d'autres auteurs désignent fortement l'emploi du charbon ; malgré toutes les précautions prises pour le purifier, il reste toujours des impuretés locales ; il se peut que celles-ci n'apparaissent pas dans toute la colonne gazeuse de l'arc, mais seulement dans la couche incandescente de la cathode (travaux de Mannkopff et Peters). Dans un charbon soi-disant spectroscopiquement pur, Mannkopff et Peters trouvent dans la « Kathodenglimmschicht » (couche incandescente de la cathode) les raies des 16 éléments suivants : Ag, B, Ba, Be, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Pb, Sr, Se, Si, Ti, V, Zn. Ce qui est plus grave c'est que les teneurs en impuretés varient irrégulièrement d'un point à l'autre des électrodes ; on devra donc toujours craindre, lorsqu'on emploie comme support de l'échantillon, une électrode en carbone, qu'on ne prenne pour un constituant de la substance à étudier, une impureté locale de l'électrode.

On a essayé de nombreux procédés de purification (2). Un procédé chimique consiste à laisser tremper les électrodes pendant une semaine dans de l'acide chlorhydrique concentré, puis une se-

(1) Suivant les auteurs, cette électrode est anode ou cathode.

(2) H. Moritz emploie les procédés suivants :

1° Il plonge les électrodes pendant 24 heures dans de l'acide fluorhydrique, puis les chauffe au blanc pendant

maine dans une partie de HCl et une partie d'eau distillée, puis une semaine dans l'eau distillée ; cette purification est nettement insuffisante. On a essayé de chauffer les électrodes dans un four de Tammann, à 2.800° C, dans un courant d'hydrogène et d'azote ; il reste encore presque toujours, au moins B, Ca, Fe, Mg, Si, Ti. Bref, autant que possible, il faut éviter les électrodes en carbone.

On a essayé les électrodes en cuivre (1) ; le cuivre présente aussi des impuretés, mais elles sont moins locales et peuvent être moins abondantes que dans le carbone (2). En tous cas, tous les beaux travaux faits par S. J. Lewis sont basés sur l'emploi d'électrodes en cuivre de haute pureté. Les clichés 7, 8, 9, 10 ont été obtenus de cette façon.

On peut aussi employer avec succès des électrodes en magnésium (Dureuil, C. R. 182, 1020, 1926) ou en aluminium (Scheibe). Le magnésium peut être obtenu très pur ; il a aussi l'avantage d'être un puissant réducteur, ce qui est un avantage pour l'analyse de certains minéraux. Ce métal est souvent employé par M. Dureuil, au Laboratoire de Spectroscopie de l'Institut d'Optique ; on utilise un courant d'environ un ampère.

3 h. dans du NaCl fondu ; il les met enfin dans une solution faible de HCl ;

2° Le meilleur procédé, selon Moritz, consiste à chauffer les électrodes par 30 ampères durant 30 secondes (seuls, Mg, B et Fe subsisteraient alors à l'état de traces).

(1) De préférence, l'électrode inférieure doit être limée bien horizontale et l'électrode supérieure arrondie ; allumer l'arc au moyen d'une électrode auxiliaire en cuivre.

(2) Naturellement, si on recherche le cuivre dans une substance, on ne peut pas employer une électrode en cuivre !

Il faut encore examiner le cas où l'on désire étudier, par spectres d'arc, les composés organiques. Nous aurons l'occasion d'indiquer, plus loin, une méthode qui, pour ce cas, est mieux adaptée que l'arc parce qu'elle n'exige aucune préparation chimique préalable de la substance (étincelle de haute fréquence). Néanmoins, la technique de l'arc a pu, dans beaucoup de problèmes, donner de très bons résultats (notamment chez S. J. Lewis) ; elle présente l'ennui d'exiger toute une préparation chimique pour la substance et il est évident qu'il faudra veiller spectroscopiquement, à ce que cette préparation n'introduise pas, elle-même, des impuretés. Lewis procède comme suit (1). Il humecte la substance avec de l'acide nitrique concentré, spectroscopiquement pur ; la substance organique se consume ; de temps à autre, on refroidit et on renitrate le résidu. Quand la combustion est complètement terminée, on ajoute de l'acide sulfurique de manière à réduire tous les métaux à l'état de sulfates. La poussière résultante est alors mêlée à un poids égal de sulfate d'ammonium spectroscopiquement pur (2). Dans tous les cas, le mieux est d'amener, par un procédé quelconque, la substance organique à

(1) Il faut éviter la volatilisation de certains éléments tels que P, As, Sn, et éliminer tout carbone qui donnerait un spectre continu et des bandes désagréables.

(2) S. J. Lewis a montré que l'emploi de H₂SO₄ donne un arc relativement stable ; les acides nitrique, acétique, etc. donnent de piètres résultats. Pour les étincelles, en revanche, nous verrons que Lewis utilise l'acide chlorhydrique.

analyser à l'état de poudre sulfatée, de compléter la réaction en humectant avec un peu d'acide sulfurique dilué et de sécher par un chauffage très doux ; le produit est alors pulvérisé et mêlé à un poids égal de sulfate d'ammonium spectroscopiquement pur. On pèse alors des portions de dix milligrammes de ce mélange ; on les comprime et on les place sur l'électrode inférieure de l'arc.

Quelle partie de l'arc lumineux faudra-t-il observer ? Pour l'analyse quantitative ordinaire, sans lentille de projection, on observera l'ensemble de l'arc (la majeure partie étant la colonne gazeuse). Mais, Mannkopff et Peters ont constaté⁽¹⁾ que si l'on mettait bien au point sur la fente du spectrographe, la couche incandescente de la cathode, on y observait des raies d'impuretés pour des teneurs auxquelles l'arc gazeux ne décele plus rien. Dans cette région de la cathode, les bandes moléculaires sont également moins intenses, de sorte que les possibilités de superpositions acciden-

(1) Une expérience typique de Mannkopff-Peters consistait en ceci : sur la cathode d'un arc au carbone, ils déposent 12 mg de substance (minéraux) et forment une image stigmatique nette de la source lumineuse sur la fente. Ils constatent près de la cathode : l'accentuation forte des raies de Mn, Si, Ni, Sn, Pb, Bi, Co, Fe, Se et les alcalins ; une accentuation plus faible de Cd, Cu, Zn, et pas d'accentuation de Hg, C et B. Leur étude physique a montré que l'effet observé, c'est-à-dire la concentration plus grande au voisinage de la cathode, provenait de la dissociation des sels dans l'arc pendant le passage du courant ; les ions métalliques positifs se dirigent vers la cathode et ont là une concentration plus grande que dans la colonne gazeuse.

telles sont moins grandes ; la méthode donne une très grande sensibilité. Dans les essais avec la méthode de Mannkopff-Peters (« *Glowing layer method* », « *Glimmschichtverfahren* »), la substance à étudier est placée dans un trou creusé dans la cathode ; la profondeur du trou dépend du point d'ébullition des éléments en question ; pour des silicates ou oxydes difficiles à fondre, un trou de 1 ou 2 mm suffit ; pour des éléments aisément fusibles (Hg, Ga...) 20 ou 30 mm sont requis pour les faire s'évaporer à température assez basse. L'intensité du courant, dans ces essais, est de 10-12 ampères.

En fait, il se produit, dans l'arc, d'importants phénomènes de distillation fractionnée ; ces phénomènes ont été étudiés par Mannkopff-Peters en 1931, par Goldschmidt-Peters en 1932 et leur investigation a été poursuivie par R. Breckpot depuis 1933. Pour les analyses quantitatives, la distillation fractionnée peut être cause d'erreurs, à moins que les clichés d'étalonnage n'aient été obtenus dans des conditions électriques exactement pareilles. Dans certains problèmes quantitatifs, il faudra l'éviter, c'est-à-dire essayer de réduire le plus possible la température de la substance. R. Breckpot y arrive en plaçant la substance sur l'électrode négative (au lieu de la positive) en graphite pur et en utilisant un faible ampérage. Pour certains problèmes, on réduit également fortement les phénomènes de distillation fractionnée, en employant un arc intermittent (voir paragraphe suivant).

Il arrive d'ailleurs, pour les analyses qualitatives, qu'on puisse augmenter considérablement la sensibilité de l'analyse spectrale en utilisant la distillation fractionnée. Supposons que, dans une substance fondamentale, on recherche une impureté ayant une tension de vapeur plus grande que celle de la substance fondamentale; par exemple, supposons qu'on désire déceler du plomb dans l'or ou le platine. On prend un ampérage suffisamment élevé pour que les extrémités des électrodes soient très incandescentes; l'impureté va se vaporiser d'une manière privilégiée; la vapeur incandescente a une composition tout à fait différente de celle du corps étudié. Gerlach a pu multiplier ainsi, par le facteur 100, la sensibilité de la méthode de détection de Pb dans Au ou Pt; de même, le cuivre se détecte mieux dans le platine.

Il peut arriver que l'oxydabilité du métal des électrodes (1) (ou d'un des constituants) diminue la conductivité, rende l'arc irrégulier et donne lieu à l'apparition de bandes caractéristiques d'oxydes dans le spectre. Dans un travail récent sur l'analyse spectrale de l'étain, Hitchen dirige constamment sur l'arc, une petite flamme réductrice; il parvient ainsi à réduire fortement l'oxydation. On peut encore opérer dans le vide ou dans un gaz inerte; il existe, dans le commerce, différents types d'arc dans le vide ou dans un gaz inerte.

(1) Pour certaines industries, l'étude spectroscopique des phénomènes d'oxydation dans le chalumeau, le four ou l'arc, pourrait être très précieuse.

C. L'ARC INTERMITTENT

Cette source, bien connue des spectroscopistes purs, a surtout été appliquée à la spectroanalyse par Wa. Gerlach. L'arc est produit en séparant et rapprochant deux électrodes qui ferment le circuit en se touchant; une des électrodes est fixe (munie d'un ressort); l'autre est mue par un moteur à vitesse réglable. On s'arrange pour qu'il y ait — suivant la nature des électrodes — cinq à dix contacts par seconde; suivant les électrodes, on emploie des courants de 2 à 12 ampères; une forte self (variable si possible) sera placée en série avec l'arc. Dans certains problèmes métallurgiques, on emploiera deux électrodes de l'alliage à étudier; ou bien l'alliage constituera l'électrode fixe, une petite tige en métal pur (Au, Pt) formant l'électrode mobile; dans ce cas, l'électrode fixe devra être le pôle négatif (Scheibe).

La méthode s'applique parfaitement aux métaux fusibles. On peut aussi l'employer pour l'étude des solutions; dans ce cas, cependant, il peut se présenter des phénomènes d'électrolyse pendant que l'électrode mobile plonge dans le liquide; pour éviter cette source d'erreur, Lundegårdh a disposé un interrupteur à mercure, adapté de façon que la tension ne soit appliquée aux électrodes qu'au moment précis où l'électrode mobile sort du liquide.

L'arc intermittent constitue la technique idéale pour l'étude des alliages aisément fusibles; nous y reviendrons dans la comparaison des différentes sources lumineuses. Disons pourtant déjà ici que, d'après les travaux de Wa. Gerlach et de ses colla-

borateurs, l'arc intermittent est, pour une consommation déterminée de matériel, cent fois plus sensible que l'étincelle condensée (habituelle aux spectrochimistes). On constate d'ailleurs une évolution caractéristique de l'opinion de Wa. Gerlach à ce sujet ; dans la première partie de son traité de spectroanalyse, publiée en 1930, en collaboration avec Schweitzer, Gerlach emploie systématiquement l'étincelle condensée ; après avoir appliqué l'arc intermittent, il a presque complètement abandonné l'étincelle condensée, comme l'indiquent la deuxième partie de son traité (publiée en 1933, en collaboration avec We. Gerlach) ainsi que divers articles publiés depuis 1934. L'arc fournit des spectres beaucoup plus simples que l'étincelle, pauvres en raies et presque dépourvus de bandes moléculaires ; les identifications sont ainsi plus aisées et la sensibilité est considérablement accrue.

On peut, avec ce système, employer de toutes petites électrodes ; l'échauffement local et instantané est intense et permet de vaporiser les éléments peu fusibles, mais l'échauffement total est faible. Les clichés 1, 2, 3, 4, 5 ont été obtenus avec ce type de source lumineuse.

D. L'ÉTINCELLE SOUS SES DIFFÉRENTES FORMES

I. L'étincelle condensée

On utilise, dans ce cas, l'étincelle de décharge d'un condensateur chargé à un haut potentiel par une bobine d'induction ou par un transformateur alimenté en courant alternatif. La figure 7 donne

un schéma correspondant à l'alimentation en courant alternatif. Avant d'entrer dans le détail du rôle des différents constituants du générateur d'étincelle, nous voudrions donner quelques considérations intuitives au sujet du mécanisme physique ; nous considérerons, pour cela, le cas de la tension alternative, le cas du courant continu interrompu étant d'ailleurs identique.

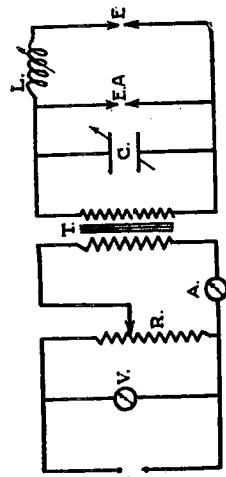


Fig. 7.
Schéma d'un générateur d'étincelle
(cas du courant alternatif)

V = voltmètre ; T = transformateur ; L = self réglable ; R = résistance ; C = capacité réglable ; E = étincelle finale ; A = ampèremètre ; EA = éclateur auxiliaire (évitant le percement de l'isolant de la capacité)

Supposons donc le transformateur T branché sur un réseau alternatif à, par exemple, 50 périodes par seconde. Dans le transformateur, la tension monte et retombe 50 fois par seconde, en phase avec le secteur. Lorsque la tension monte au secondaire, le condensateur C se charge jusqu'à une certaine limite, correspondant au voltage pour lequel l'air entre les électrodes E est traversé ; le condensateur se décharge alors ⁽¹⁾ dans l'intervalle séparant les

(1) Par la décharge, il y a arrachement de petites par-

électrodes E. Dès que la première étincelle s'est produite, l'air devient conducteur par ionisation ; à cause de l'inertie de la self-induction L, il apparaît encore quelques étincelles ; autrement dit, nous avons une décharge oscillante. Ceci est vrai, même si l'on n'introduit pas une bobine spéciale de self L, les conducteurs ayant déjà, eux-mêmes, une self-induction (quelque petite qu'elle soit) ; en introduisant une bobine de self L, on ralentit simplement les décharges. Naturellement, la résistance du circuit oscillant rend les décharges successives de plus en plus faibles ; il en résulte une diminution progressive de l'ionisation de l'air ; sa résistance augmente jusqu'à ce que la décharge ne passe plus du tout ; le condensateur pourra alors se recharger à nouveau et un deuxième cycle d'étincelles pourra recommencer. On peut, par des raisonnements intuitifs simples de ce genre, examiner l'effet d'une modification de la capacité ou de la self.

Comme nous le disions au début de ce paragraphe, il y a deux types possibles d'installation : celle à voltage primaire continu, interrompu ou bien celle à voltage alternatif. Chacun des deux types présente de l'intérêt.

Dans l'installation à tension constante, les interruptions peuvent se faire par le marteau de Wagner ou par l'interrupteur électrolytique (de Wehnelt ou de Simon) ; de préférence pourtant, on emploiera un interrupteur rotatif à mercure (dans du ticules métalliques que le courant vaporise (la température y est de 5.000 à 10.000°). Par chocs des ions et électrons, les électrodes s'échauffent également et émettent la vapeur métallique.

gaz d'éclairage ou du pétrole) ⁽¹⁾. Ce modèle convient bien à l'étude des métaux à bas point de fusion ; on peut, en effet, en agissant sur le moteur qui commande l'interrupteur rotatif, diminuer l'échauffement des électrodes par simple réduction du nombre d'interruptions par seconde ; on peut ainsi avoir des poses suffisamment longues entre les étincelles successives et, d'ailleurs, la tension aux bornes de l'éclateur est restée la même.

Dans l'installation à courant alternatif, on peut, sans difficulté, disposer d'énergies plus grandes que dans le type précédent et on peut réaliser une assez grande régularité.

Remarquons que le courant instantané passant entre les électrodes lors d'une étincelle, peut être très élevé. Ainsi, par exemple, pour le cas courant suivant :

Tension au secondaire 5.000 volts ; longueur d'étincelle 5 mm ; self de 2.10^{-6} henry, condensateur de 5.10^{-3} microfarad ⁽²⁾ ; l'intensité maximum instantanée du courant est de 250 ampères.

Cette excitation intense provoque l'émission des raies des électrodes et aussi de l'air (raies de N, C, bandes diverses).

Au fur et à mesure que la capacité C augmente, l'intensité globale et le bruit de l'étincelle augmentent ; on ne peut d'ailleurs dépasser une certaine

⁽¹⁾ Si l'on veut avoir une étincelle régulière, il faudra de temps à autre nettoyer convenablement l'interrupteur à mercure.

⁽²⁾ Il faut naturellement bien isoler la capacité, la self et les conducteurs à haute tension.

valeur, au-dessus de laquelle la décharge devient irrégulière.

Il y a naturellement avantage à réduire le plus possible le spectre atmosphérique qui peut causer des superpositions de raies viciant les résultats. Ce spectre est réduit fortement par la self-induction (recherches de Hemsalech, Néculcéa, etc...). Remarquons encore que la grandeur de la self est très importante; d'elle dépend l'ionisation dans l'étincelle, c'est-à-dire le rapport du nombre d'ions au nombre d'atomes neutres, donc le rapport des intensités des raies d'ions aux raies d'atomes normaux; en d'autres termes, une variation de la self peut produire des variations importantes des intensités relatives de certains couples de raies du spectre (une raie d'ion et une raie d'atome normal).

Dans certains cas d'analyses spectrales délicates, il est utile de prendre des spectres avec selfs différentes (par exemple, en cas d'identifications douteuses par suite de superpositions de raies). Comme type de self, on emploiera environ 2 à 300 spires de gros fil enroulé sur un cylindre de diamètre de 10 cm⁽¹⁾.

On comprend immédiatement que, lorsque nous aurons à faire une analyse spectrale quantitative, il sera nécessaire de maintenir bien constantes les conditions d'excitation. On se figure déjà aisément comment on peut, par l'examen du spectre lui-même, constater si l'étincelle lumineuse ne s'est

(¹) On fait généralement varier la self de 0 à quelques centaines de millihenrys et la capacité de 0,001 à 0,01 microfarad.

pas modifiée: on examinera, pour cela, un couple de raies voisines, l'une due à l'atome neutre, l'autre à l'ion + d'un élément; si l'intensité relative des deux raies n'a pas changé, c'est que l'ionisation ne s'est pas modifiée dans l'étincelle. Ainsi, par exemple, si nous faisons des analyses d'étain, nous prendrons le couple de raies λ 3330.6 et 3352,3 dues respectivement à l'atome Sn et à l'ion Sn⁺ (¹). Nous aurons l'occasion de revenir à cette question dans la suite lorsque, à propos des méthodes d'analyse quantitative, nous parlerons du procédé des paires de raies homologues de Wa. Gerlach et ses collaborateurs.

En fait, ce n'est pas tellement aisé de maintenir des conditions bien définies dans une étincelle condensée; dans l'étincelle condensée ordinaire (fig. 7), le nombre de décharges d'une demi-période n'est pas bien défini et ceci peut causer des difficultés en analyse quantitative, puisqu'on ne conservera pas aisément les mêmes conditions physiques. Il vaut mieux essayer d'obtenir, au secondaire, résonance avec le primaire (un passage d'étincelle oscillante par demi-période). On trouve déjà maintenant, dans le commerce, des générateurs à résonance de ce type (modèle Scheibe-Gerlach).

Une très bonne constance des conditions est aussi réalisée dans un type de générateur dû à O. Feuss-

(¹) D'après Scheibe, si on fait varier la self de 1 à 12 spires, le rapport d'intensité de ces deux raies varie de 400%. On peut donc bien attribuer à ce couple le rôle de « paire de fixation ».

ner (1). Avec ces générateurs, on obtient une intensité presque aussi grande de l'étincelle et l'échauffement des électrodes est réduit sensiblement (permettant donc l'étude d'échantillons minces ou de substances plus fusibles).

On peut encore augmenter la constance de l'étincelle en l'illuminant au moyen d'une lampe à mercure en quartz, dont on concentre la lumière sur les électrodes avec une lentille en quartz; ce procédé s'est manifesté utile pour l'examen des aciers, des alliages de Pb et Al et des solutions.

Support. — Comme support d'électrodes, il y a de nombreux modèles, tous ressemblant au support de Gramont; on les réalise assez aisément à l'atelier; il faut seulement veiller à ce que le support soit bien stable et les électrodes parfaitement isolées; il faut aussi que l'on puisse faire un changement rapide et commode des électrodes sans modifier la mise au point. La remarque en bas de la page 14 peut s'appliquer particulièrement ici; en fait, tous les supports que nous employons (arcs, étincelles ordinaires, solutions) sont munis

(1) O. Feussner a été le premier à faire de réelles recherches systématiques afin de voir combien le rapport $\frac{\text{capacité C}}{\text{self L}}$ est caractéristique de la décharge. A tension

constante, en faisant varier C et L, on modifie la fréquence de la décharge; pour une plus grande fréquence, à capacité constante (donc pour L plus petit), l'intensité du courant augmente, donc aussi la température. En revanche, une grande self L donne une faible intensité de courant, donc le spectre du type de l'arc est privilégié. Ces recherches devraient être continuées d'une façon plus approfondie.

de repères nous permettant de toujours placer la source lumineuse dans la même position, une fois le réglage fait.

Remarquons qu'on peut réaliser une étincelle intermittente (H. Lundegårdh), comme on l'a fait pour l'arc.

Cas des électrodes solides. — Pour préparer les électrodes solides, il faut veiller aux deux points suivants :

a) L'étincelle ne doit, autant que possible, être mobile que suivant l'axe optique du collimateur du spectrographe;

b) Les surfaces des électrodes ne doivent pas être exagérément chauffées en certains points; par conséquent, il faudra éviter que l'étincelle ne jaillisse toujours au même endroit; on évitera donc les formes trop pointues;

c) Pour l'analyse quantitative, il y a avantage à ce que l'étincelle ne se cantonne pas exactement en un point (« Analyse non locale »); on devra donner aux électrodes une forme convenable à cet effet ou bien on donnera à une des électrodes un mouvement oscillant (Scheibe).

La forme des électrodes solides dépendra naturellement des problèmes; en général, des électrodes de quelques millimètres de longueur suffisent; la longueur habituelle de l'étincelle est de 2 à 3 millimètres. Les échantillons très petits seront enchassés dans un fil d'or pur de quelques millimètres de diamètre et l'électrode supérieure sera un autre fil d'or (1). Pour de très petites quantités de poudre

(1) On emploie comme corps auxiliaire, l'or, parce que

Le disque inférieure est en laiton ; il présente un creux d'environ 2-3 mm ; ce creux est platiné ou aurifié ; on remplit la coupelle complètement avec la solution à étudier, de sorte que le niveau maximum du liquide dépasse de 1 à 2 mm environ la hauteur du support. L'électrode supérieure est un fil d'or. On peut ainsi obtenir de bons spectres

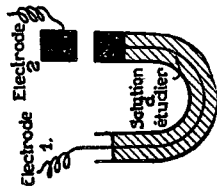


FIG. 8.

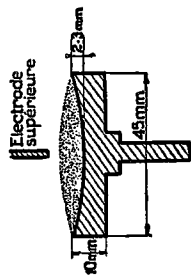


FIG. 9.

avec des expositions assez courtes et sans superposition trop gênante des bandes ⁽¹⁾.

Gerlach a aussi examiné, avec son modèle d'électrodes pour étincelle condensée, des solutions colorées de métaux ou de sels métalliques. Les résultats sont parfois bons (par ex. pour les solutions très diluées de chlorure d'argent) ; parfois, ils laissent à désirer. Cela dépend certainement des dimensions des particules qui, suivant leur diamètre, sont plus ou moins bien transportées et vaporisées dans l'étincelle. Il y aurait lieu de continuer ces recherches.

D'autres types d'électrodes pour solutions existent ⁽¹⁾ Gerlach augmente encore l'intensité lumineuse de l'étincelle, en dirigeant, entre l'électrode supérieure et la solution, une petite flamme (« flamme de Lenard »).

métallique, on peut les humecter (d'eau légèrement chargée de NaCl, afin d'augmenter la conductibilité) ; on placera ensuite la petite boule forcée, dans un tube étroit en verre que l'on bouchera, par exemple au cadmium, et qui servira d'électrode inférieure ; on peut encore fondre cette petite quantité de poudre sur du cadmium spectroscopiquement pur.

Dans certains cas, il y a avantage à faire éclater l'étincelle, non dans l'air, mais dans une atmosphère de gaz neutre. L'opérateur réalisera aisément alors un appareil adéquat en verre, avec fenêtre de quartz.

Cas des solutions. — Comme dans le cas précédent, l'opérateur choisira le type d'électrode qui lui paraît correspondre le mieux au problème qu'il a à résoudre ⁽¹⁾.

Certains auteurs (Löwe, par exemple) se contentent de prendre des électrodes en graphite et de mettre, sur l'électrode inférieure, une goutte de la solution (au moyen d'une pipette). D'autres (par exemple Hartley) emploient des électrodes du type représenté par la figure 8.

Gerlach préconise plutôt, pour l'emploi avec l'étincelle condensée, le type d'électrode représenté par la figure 9.

sa tension de vapeur est très faible ; il y a avantage évident à ce que, dans l'étincelle, la tension de vapeur de la substance à étudier soit prédominante.

⁽¹⁾ Certains auteurs conseillent d'ajouter à la solution, lorsque les conditions chimiques le permettent, un peu d'acide nitrique (du moins pour l'étincelle condensée, Ruthardt) ; d'autres ajoutent un peu de HCl (Lewis).

polies. Souvent, on peut amener l'échantillon à l'état de solution ; comme la plupart des minerais sont solubles dans les acides, la préparation est simple. Lorsque l'échantillon ne peut pas être dissous directement dans l'acide, on lui fera subir un traitement préliminaire (par exemple, la réduction de SnO_2 dans un courant d'hydrogène). D'autres méthodes ont été indiquées par H. Moritz et A. Cissarz pour les silicates (1934).

Au laboratoire de Fribourg, la technique suivante est aussi fréquemment employée⁽¹⁾ : on fond le minéral, dans un creuset en nickel⁽²⁾, avec du carbonate sodique (avec, éventuellement, adjonction de peroxyde de sodium) ; après dissolution dans l'eau bouillante, on évapore, on traite à l'acide chlorhydrique et on concentre de façon que, pour 100 cm^3 de solution, il y ait 10 gr de minéral. Lors de ces opérations, il faut naturellement veiller à ce que des particules métalliques ne soient pas entraînées. On emploie alors une électrode pour solution du type de Gerlach. Lorsqu'on a extrêmement peu de substance, on la place dans le creux d'une électrode en carbone, en or ou en platine.

Ruthardt, à Munich, a fait également des analyses de verres par étincelle condensée. Après avoir réduit l'échantillon en poudre fine, il le mélange à une quantité 5 ou 10 fois plus grande de l'eutectique de $\text{K}_2\text{CO}_3 + 28 \%$ (en poids) de Li_2CO_3 , avec adjonction de KNO_3 dans le rapport de 1 à 10. Le

⁽¹⁾ Lorsque le traitement direct par un acide n'est pas applicable.

⁽²⁾ Ce qui introduit toujours un peu de nickel dans la substance.

tent : modèle de Twyman et Hitchen (1931), de Lomakin (1927), de Gromann (1929), etc...⁽¹⁾.

K. Kellerman (1929) emploie la méthode « de la pastille ». Une quantité déterminée du liquide est mêlée à du graphite ou du carbone⁽²⁾ en poudre ; le mélange est séché et pressé en forme de pastille qui sert d'électrode pour l'étincelle condensée, l'autre électrode étant un petit fil d'or. Cette méthode combine les avantages des électrodes solides à l'homogénéité des solutions ; elle utilise malheureusement du carbone dont on ne peut jamais être absolument sûr.

Cas des sels et poudres. — A. de Gramont (Paris) traite les poudres de minéraux ou de roches, de la façon suivante : après séchage soigneux, il fond l'échantillon de poudre avec une quantité environ cinq fois plus grande d'un fondant, dans un creuset de platine (au bec Mecker) ; il fait cette opération directement sur le statif de l'étincelle, de sorte que l'étincelle jaillit de la substance en fusion à une électrode filiforme placée immédiatement au-dessus.

H. Moritz, au laboratoire de Fribourg en Brisgau, a étudié, dans l'étincelle condensée, de nombreuses poudres d'intérêt géochimique. Il y a naturellement nécessité que la substance à étudier soit bien isolée ; Moritz préfère, avec un outil suffisamment fin, — une espèce de foreuse de dentiste — des portions bien déterminées de sections

⁽¹⁾ Le choix de l'électrode — ou même de la méthode — dépendra d'ailleurs de la quantité de solution dont on dispose.

⁽²⁾ On a donc le trouble des impuretés du carbone.

point de fusion est bas (env. 500° C); le KNO_3 diminue la viscosité et augmente l'intensité de l'étincelle. On placera la substance fondue sur une électrode en fer du type Gerlach; l'autre électrode est un fil d'or ou de cuivre. En chauffant légèrement pendant l'étincelle, le mélange reste liquide; d'ailleurs, la solution est maintenue chaude et turbulente par l'étincelle.

Ruthardt a étudié ainsi de nombreux verres colorés.

Cas des gaz. — En faisant jaillir l'étincelle de haute capacité, sans self-induction (ou avec une self très faible), dans une enceinte contenant seulement le gaz à étudier, on peut déceler certains des composants (voir H. Lundegårdh). Par exemple, avec des électrodes en or ou en platine, la raie λ 2478.6 du carbone normal apparaît encore pour une concentration en CO_2 égale à 0,03 % (concentration de l'air) mais la sensibilité est très diverse (*).

En général, toutefois, pour faire une analyse d'un mélange gazeux, par spectre d'émission, on excitera la vapeur à basse pression au moyen d'une décharge avec ou sans électrode; l'excitation par ondes courtes entretenues (20-30 mètres) est particulièrement recommandable.

(*) L'azote ne se manifeste par sa raie λ 5179.5 que pour les teneurs supérieures à 1 %. En fait, la raie λ 2478.6 du carbone normal apparaît sur presque tous les clichés pris avec étincelle condensée dans l'air (le carbone provient du CO_2); c'est ce qui rend difficile l'analyse du carbone dans le fer.

II. L'étincelle non condensée (*)

Il s'agit ici de l'étincelle obtenue en reliant directement les électrodes aux pôles d'un inducteur ou d'un transformateur, sans capacité ni self.

Cas des électrodes solides. — Si, d'une part, ce type d'étincelle présente une très grande sensibilité (les raies principales sortent avec beaucoup plus d'intensité), en revanche, il présente deux gros désavantages :

1° L'échauffement considérable des électrodes ;

2° La grande intensité des bandes.

On ne l'emploie donc que pour des problèmes très spéciaux.

Cas des solutions. — On emploiera une électrode du type de Gerlach qu'on entourera d'un manchon réfrigérant (par exemple, eau et glace) (**). Gerlach a montré que ce mode d'excitation est particulièrement sensible et convient très bien pour l'analyse des solutions; sa sensibilité est supérieure à celle de l'étincelle condensée et le spectre de l'électrode métallique est relativement faible. Si on fait, sur la fente, une image bien stigmatique de la source lumineuse, on constatera aussi que les bandes moléculaires existent surtout au voisinage de l'électrode solide.

La méthode a été employée avec grand succès par Gerlach, par exemple pour déceler des traces de mercure et d'or dans des urines. Elle doit aussi

(*) Ou arc à haute tension; en allemand: *Hochspannungslichtbogen, Funkenflamme*, etc.

(**) Nous employons des électrodes avec refroidissement par un courant d'eau.

être préférée pour vérifier la pureté des acides ou autres réactifs employés pour la préparation des substances à examiner par voie spectroscopique.

Cas des sels fondus. — Les sels sont mis à la place de la solution ; on les chauffe au bec Bunsen jusqu'à commencement de fusion ; l'arc à haute tension suffit à maintenir la température.

La technique a été utilisée, notamment par Rut- hardt, pour l'étude des minéraux et des verres.

III. L'étincelle de haute fréquence (Tesla)

Le schéma d'un générateur d'étincelles de haute fréquence est donné dans la figure 10. Le principe

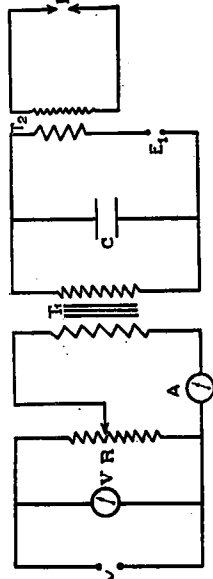


FIG. 10. Schéma d'un transformateur de Tesla (haute fréquence) (cas du courant alternatif)

V, R, A, T₁, C voir fig. 7.

E₁ = électrode agissant sur le transformateur T₂.

E₂ = étincelle finale de H. F.

est le suivant : la décharge d'un condensateur C se fait dans l'éclateur E₁ ; les oscillations produites sont transformées dans un transformateur de Tesla T₂.

Cette méthode donne des résultats merveil-

LA SPECTROSCOPIE APPLIQUÉE

leux (1) pour l'examen des substances organiques ou inorganiques non conductrices (2), des précipités, etc... comme l'ont montré surtout les travaux de Wa. et We. Gerlach. Une des électrodes de E₂ est constituée par un disque de laiton ou d'aluminium (d'environ 8×6 cm) couvert d'une mince lame de verre (on sait que les oscillations de haute fréquence passent presque sans perte d'énergie à travers une capacité) ; sur le verre, est déposée la substance à étudier placée sur un papier-filtre. L'autre électrode est un fil d'or ou de platine (de 0,2 à 0,3 mm de diamètre). La substance à étudier est vaporisée dans l'étincelle.

Dans cette technique, l'électrode métallique manifeste très peu ses raies, ce qui constitue naturellement un sérieux avantage ; d'autre part, la substance ne subit aucune préparation chimique.

L'étincelle de haute fréquence est également d'importance capitale pour l'analyse locale des échantillons métalliques. Nous aurons l'occasion de développer ce point au chapitre IV (p. 79). Elle ressemble à l'arc beaucoup plus que l'étincelle condensée à self normale, mais son aspect dépend fortement de la tension de vapeur de la substance soumise à l'étincelle.

Quelques détails expérimentaux sur l'analyse par haute fréquence (HF) des préparations biologiques.

(1) Le seul désagrément est que cette source n'est pas très lumineuse.

(2) L'examen des poudres est commode par H.F. ; on y ajoute simplement un peu de HCl. Il n'y a ainsi aucune contamination à craindre.

Le gros avantage de la technique par HF est de réduire les préparations chimiques au minimum ; on ne craint donc pas ainsi d'introduire des impuretés.

Pour les tissus animaux ou végétaux, on peut utiliser indifféremment un échantillon frais ou un échantillon conservé dans l'alcool ou toute autre substance. Dans le cas d'organes fixés et durcis dans l'alcool, il est nécessaire de faire évaporer l'alcool afin d'éviter que, dans l'étincelle de HF, la préparation ne s'enflamme immédiatement.

Wa. et We. Gerlach emploient — quand ils disposent de quantités assez grandes — un échantillon d'environ 1 cm² de surface et de 2-3 mm d'épaisseur. Après séchage, on le dépose sur la mince glace de l'électrode de HF (¹). Si la préparation est encore humide, l'étincelle de HF met environ 1 minute avant de s'allumer. Pendant l'exposition, on humecte la substance et le papier-filtre (²) sur lequel elle se trouve, avec une solution à 10 % de NaNO₃, qui empêche le papier — et la préparation! — de s'enflammer, ce qui donnerait, dans le spectre, des bandes intenses. On déplace — par exemple au moyen d'une aiguille en verre à pointe recourbée — la substance jusqu'à ce qu'elle soit complètement consumée dans l'étincelle. Il reste encore un peu de résidu carboné qu'on humecte d'un peu d'acide chlorhydrique

(¹) Certains tissus doivent être fixés par de petites tiges en verre pour les empêcher de se recroqueviller en séchant.

(²) Il faut, de temps à autre, vérifier la composition du filtre ; il arrive qu'il contienne assez bien de Si, ou un peu de Ca et Mg.

concentré et qu'on consume de nouveau dans l'étincelle.

Durant toutes ces opérations (spectrographiées sur un seul cliché naturellement), ni le spectrographe, ni l'électrode métallique de l'étincelle n'ont été déplacés. La carbonisation complète dure de 1 1/2 à 5 minutes.

Dans d'autres cas, les frères Gerlach traitent l'échantillon à l'acide sulfurique (de pureté spectroscopiquement vérifiée!) et examinent, dans la HF, la bouillie résultante. L'acide sulfurique a aussi été employé pour des recherches sur les calculs du foie ou des autres organes, pour l'étude de la composition des tissus végétaux (fruits, noyaux...), pour l'examen de vêtements, lins, etc.

E. LES DIFFÉRENTS SPECTRES D'UN ÉLÉMENT

Supposons que nous photographions le spectre du cuivre, successivement dans le chalumeau oxydrique, dans l'arc et dans l'étincelle. Nous allons obtenir trois clichés qui seront tout à fait différents ; dans le deuxième spectre, apparaîtront des raies absentes dans le premier et, dans le troisième, nous verrons des raies absentes dans les deux premiers.

L'explication est simple. Dans la flamme, l'excitation (purement thermique) est faible ; seules quelques raies de l'atome Cu et quelques bandes de composés de Cu (CuO, CuH, ...) apparaissent. Dans l'arc, il n'y a plus guère de molécules, mais les atomes sont fortement excités et donnent lieu

à un beaucoup plus grand nombre de raies ; l'ionisation est encore faible, de sorte que le spectre est surtout dû aux atomes neutres de Cu. Dans l'étincelle, l'ionisation est forte ; les raies de l'atome neutre Cu peuvent devenir faibles vis-à-vis de celles de l'ion Cu^+ . Si on prend une étincelle de plus en plus puissante, les raies de Cu^{++} , Cu^{+++} , vont apparaître (1).

On convient d'employer les dénominations suivantes : spectre d'arc d'un élément = spectre de l'atome neutre ; premier spectre d'étincelle = spectre de l'atome ionisé une fois ; etc...

Le spectre d'une étincelle varie très fortement avec les conditions de décharge, c'est-à-dire avec la tension au secondaire, la capacité et la self. Il peut en effet se produire d'importantes variations de l'ionisation.

D'ailleurs, le spectre d'un atome ou d'un ion bien déterminé, dépend aussi — pour ce qui concerne les intensités relatives de ses raies — de l'excitation employée. On comprend donc que si, dans la suite, nous basons des méthodes sur les intensités au sein des spectres, il faudra bien veiller à ce que les conditions d'excitation restent cons-

(1) Dans les spectres des étoiles, on constate très bien cette progression de l'ionisation : dans les étoiles froides, on ne trouve que des raies d'atomes neutres ou d'atomes une fois ionisés (seulement, d'ailleurs, ceux qui s'ionisent aisément, c'est-à-dire ayant un faible potentiel d'ionisation). Lorsqu'on examine les spectres d'étoiles de plus en plus chaudes, on constate l'apparition de raies d'atomes une, deux, trois, quatre fois ionisés.

tantes et choisir des raies peu sensibles aux variations d'excitation.

On a observé depuis longtemps (Hartley) que, dans l'étincelle, les oxydes ou les solutions salines (chlorures, nitrates...) donnent sensiblement le même spectre, qui est celui du métal. Ceci provient de ce que, dans l'étincelle, les molécules sont dissociées ; comme les éléments négatifs associés aux métaux ne donnent pas de raies observables avec les instruments habituels, on n'observe que les raies des métaux.

Nous avons dit : « donnent sensiblement le même spectre » ; en fait, il peut y avoir des différences dans les bandes moléculaires émises, qui, elles, ne nous intéressent guère (bandes de CN, d'oxydes, d'hydrures, etc...).

Les intensités absolues des raies spectrales émises peuvent aussi être différentes pour les diverses émissions, ce qui est probablement dû aux modifications de la décharge, dues à la différence de conductibilité des liquides. Nous y reviendrons plus loin.

qu'un nombre suffisant de molécules N_2 soient brisées). Nous savons que cet azote contient des gaz nobles et en particulier 1,2 % d'argon ; or, les raies de l'argon n'apparaissent pas dans le spectre, alors que le sodium, par exemple, se manifeste pour des concentrations 10^6 fois plus faibles. D'autre part, si nous remplissons le tube de Geissler avec de l'hélium et de l'argon, c'est presque exclusivement l'argon qui se manifeste.

Autre exemple : 1 H dans 100.000 He se constate, mais 1 He dans 10 H se voit à peine.

Ces exemples montrent que la présence d'un élément E à l'état atomique ne suffit pas pour qu'il puisse se manifester ; il faut que les conditions d'excitation soient telles que E puisse être porté à la luminescence.

Il y a donc, pour chaque atome E, des constantes, les « potentiels d'excitation », indiquant les énergies nécessaires pour que E soit conduit à émettre ses raies.

Heureusement, pour l'analyse spectrale des métaux, ceci n'amène aucune complication ; le problème est beaucoup plus simple que pour les gaz nobles où les potentiels d'excitation sont très différents. Dans le cas des métaux, les conditions d'excitation ne se différencient guère quantitativement (les alcalins exclus), de sorte que dans un mélange de métaux, en général tous les constituants se manifesteront.

Raies ultimes. — Lorsque, dans une source lumineuse quelconque, la quantité d'un élément va en diminuant, il apparaît, sur les clichés, de moins en

CHAPITRE II

L'analyse spectrale qualitative par spectres d'émission

L'analyse spectrale qualitative est basée sur le fait qu'un élément déterminé, amené à la luminescence, émet toujours les mêmes raies, qui constituent sa caractéristique ; ces raies sont spécifiques de l'atome, elles reflètent sa constitution intime. Pour rechercher spectroscopiquement si un élément E est présent dans une substance S déterminée, il suffit donc — en principe — de prendre le spectre de la substance S et d'examiner si les raies de E s'y trouvent.

L'analyse quantitative, elle, sera basée sur l'intensité des raies de E au sein du spectre de S.

La spectroanalyse, aussi bien qualitative que quantitative, suppose que si un mélange de deux éléments est amené à la luminescence, les raies spectrales des deux éléments sont émises. Ce point n'est pas absolument correct et il est bon de faire ici quelques remarques.

Supposons que nous ayons un tube de Geissler contenant de l'azote atmosphérique et que nous choisissons les conditions de décharge pour que le spectre atomique de N soit émis (c'est-à-dire pour

moins de raies ; celles qui persistent les dernières ont été cataloguées par A. de Gramont, et appelées *raies ultimes*.

Exemple : Mg λ 2852.13 ; 2802.71, 2795.54.

On emploie les notations suivantes :

U₁ : dernière raie à disparaître ;

U₂ : avant-dernière raie à disparaître ;

U₃ : etc..., d'après l'ordre de disparition.

Les éléments suivants n'ont pas, dans la région observable avec les spectrographes ordinaires, de raie permettant de les déceler lorsqu'ils sont peu abondants :

F, Cl, Br, I ;
O, S, Se ;
N.

Pour les déceler, il faudrait utiliser des spectrographes à réseau dans le vide, ce qui est impossible dans la pratique courante.

Nous avons reporté plus loin, dans ce chapitre, la discussion relative à la nature intime des raies ultimes.

En fait, pour faire une bonne analyse spectrale qualitative complète, il faut prendre beaucoup de précautions et de soins ; des erreurs dues à une insuffisance de discussion des clichés sont fréquentes et parfois d'ailleurs, faciles ; nous en donnons des exemples dans la suite.

Nous avons vu, au chapitre précédent, les différentes techniques permettant d'amener, à la luminescence, la substance à analyser.

Prenons un exemple quelconque : supposons que nous ayons pris le spectre d'un résidu, en le plaçant sur l'électrode inférieure d'un arc continu au cuivre ; nous juxtaposerons, à ce spectre, un spectre des électrodes en cuivre pur en employant le même temps de pose. La comparaison des deux spectres ⁽¹⁾ nous indiquera les raies propres à la substance à étudier ; ce sont les atomes ayant donné naissance à ces raies que nous voulons déterminer.

Quant aux raies communes, dues au cuivre (ou à une de ses impuretés), nous en trouverons les longueurs d'onde dans des tables et atlas.

Parmi les raies n'apparaissant que dans la substance inconnue, certaines pourront être identifiées immédiatement, dès que l'on a un peu d'expérience. Ce sera, par exemple, le cas du silicium avec son multiplet ultra-violet caractéristique (de λ 2507 à λ 2528), du bore avec son étroit doublet ultime (λ 2496.78-2497.73), du calcium, du magnésium... Avec un peu d'expérience, on pourra déjà faire un bon nombre d'identifications en examinant le cliché à la loupe (grossissement 5 à 10) ou avec un projecteur de clichés spectraux ⁽²⁾, en faisant une interpolation visuelle entre raies de longueurs d'onde connues (p. ex. du cuivre) et en examinant les relations d'intensité entre les différentes raies caractérisant un élément.

Pour les raies restantes, il faudra mesurer, au

⁽¹⁾ Il faut comparer aussi la finesse des raies, car certaines raies de la substance pourraient être très proches de celles du cuivre.

⁽²⁾ On trouve différents modèles de tels projecteurs chez Beaudouin, Hilger, Leiss, Zeiss, etc.

moyen d'un comparateur, leur position par rapport aux raies connues du cuivre (s'il y a trop peu de raies du cuivre, on prend un spectre de comparaison présentant beaucoup de raies, par exemple l'arc au fer).

Dans de courts intervalles de longueurs d'onde (10 à 20 Å), on pourra faire une simple interpolation linéaire.

Pour de plus grands intervalles de λ , on peut, dans beaucoup de cas, construire une courbe de dispersion (1) obtenue en partant des λ connues; puis on interpole sur la courbe pour les raies inconnues mesurées au comparateur. Cette méthode est commode et rapide, mais elle ne donne pas toujours une précision suffisante.

Pour obtenir la meilleure précision, on subdivise les régions où il reste des raies à identifier, en domaines spectraux de 50 Å environ. Dans chacun de ces domaines, on choisit trois raies de λ connues, placées l'un au début, la seconde vers le milieu, la troisième à la fin de l'intervalle. On établit une formule d'interpolation au moyen des trois raies connues, puis on interpole pour les raies inconnues. Les formules suivantes sont souvent utilisées :

a) Formule de Cornu (2) :

$$\lambda = a + \frac{b}{c - m};$$

(1) On porte en abscisses les mesures au comparateur et en ordonnées les λ connues.

(2) Cette formule est d'habitude, par erreur, attribuée à Hartmann.

m = mesure au comparateur ;
 a, b, c = trois constantes qu'on calcule en partant des trois raies connues $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ de mesures m_1, m_2, m_3 (trois équations à trois inconnues a, b et c);

b) Formule parabolique :

$$\lambda = \alpha + \beta m + \gamma m^2;$$

α, β et γ = trois constantes à déterminer.

Pour avoir les déterminations les plus dignes de confiance, on peut encore corriger les λ obtenues au moyen d'une courbe de correction (1).

Nous possédons maintenant les valeurs des λ (avec une certaine erreur de mesure $\Delta\lambda$). Pour identifier les éléments, il suffira de consulter les tables de raies, par exemple Kayser : *Tabelle der Hauptlinien der wichtigsten Elemente* (2). Par suite du $\Delta\lambda$, il y aura généralement plusieurs identifications possibles; une discussion soignée s'impose pour trouver la vraie origine.

On se rappellera que si une raie soi-disant d'un élément E apparaît, à fortiori les raies ultimes de E doivent apparaître. On examinera si les autres raies de l'élément, d'intensités comparables apparaissent aussi et avec des intensités correctes (3).

(1) On porte en abscisses les λ ou les m et en ordonnées les différences (λ calculée — λ réelle), obtenues pour les autres raies connues de l'intervalle, qu'on aura pris la précaution de mesurer.

(2) Les λ du phosphore sont erronées dans cette table; les bonnes valeurs sont 2634.01, 2635.63, 2653.32, 2654.96.

(3) Il arrive souvent que l'atlas de Löwe (*Atlas der*

En fait, si l'on projette de faire une série d'analyses, l'idéal est d'avoir préparé une gamme de spectres des éléments intéressants pris dans les mêmes conditions (même instrument, même source) et avec quelque temps de pose.

Des erreurs seraient aisées. Ainsi, on a deux raies ultimes du Zn voisines de celles du Sr :

λ 4.810,53 Zn	λ 4.811,83 Sr
λ 4.722,16 Zn	λ 4.722,27 Sr

Comment distinguera-t-on le Zn du Sr? Par la troisième raie ultime du Zn en λ 3.345,0. On comprend aisément aussi les raies ultimes λ 4.555,4 : Cs et 4.554,2 Ba. D'autres exemples seront donnés dans la suite.

Il faut bien examiner aussi, si ce qu'on prend pour une raie faible inconnue est bien une raie d'un élément peu abondant et non pas une raie faible d'un autre élément plus abondant. Wa. et We. Gerlach ont donné, dans leur traité, des tables des coïncidences les plus fréquentes pour le cas d'analyses d'organes par étincelle de HF ; ils ont aussi donné des tables pour faciliter les analyses de pureté des métaux (Pt, Ir, Rh, Al, Ag, Zn, Pb). Les auteurs y examinent comment on peut détecter les différentes impuretés et quelles précautions on doit prendre dans la discussion des possibilités.

G. Scheibe a aussi donné des tables très utiles pour détecter les impuretés de Al, Fe, Cu, Zn, Pb,

letzten Linien der wichtigsten Elemente) soit très utile. La table donnée par Scheibe (pp. 66-92 de son traité) est aussi extrêmement utile.

Sn, Bi, Sb, Pt, Ir, Rh (dispersion de 9 cm dans le visible et de 24 cm dans l'ultra-violet).

Lorsque, par exemple, un échantillon contient assez bien de fer, les coïncidences avec les nombreuses raies du fer sont particulièrement dangereuses. On a d'ailleurs encore la ressource des intensités qui, avec un peu d'expérience, peuvent donner des indications précieuses. Si, par exemple, deux raies du fer ont un rapport anormal d'intensité ⁽¹⁾, cela signifie que, à une des deux raies, se superpose une autre raie étrangère.

On doit aussi réfléchir à la source employée ; d'après elle, on saura si une identification avec une raie d'ion est admissible ou pas ; et autres renseignements analogues, parfois très précieux ⁽²⁾.

En résumé, il faut prendre beaucoup de précautions pour une analyse qualitative ⁽³⁾ ; il ne suffit pas de consulter des tables et atlas ; il faut réfléchir, examiner les intensités, discuter toutes les possibilités. Si, par exemple, on recherche l'arsenic, on saura que la raie la plus sensible est λ 2.349,8, mais qu'il faut se méfier de la raie λ 2.348,6 du béryllium ; que la deuxième raie très sensible, λ 2.288,1, est inséparable de λ 2.288 du cadmium ; que la troisième, λ 2.780,2, coïncide avec λ 2.779,9 du magnésium, etc.

⁽¹⁾ Ceci s'observe par comparaison avec un spectre de fer pur.

⁽²⁾ Parfois on pourra — si on opère avec l'étincelle — faire varier la self, ce qui renseignera sur le caractère de la raie (raie d'arc ou raie d'étincelle).

On peut encore parfois essayer la méthode de l'échauffement local (voir chapitre précédent, p. 52).

⁽³⁾ Qui ne soit pas habituelle, naturellement.

souillés lors des fontes où des préparations. Gerlach a observé ce fait notamment dans des platines qui, d'abord spectroscopiquement purs, étaient ensuite souillés de Ca, Sr et Pb à cause du creuset où on les avait manipulés.

Utilité, dans certains cas, d'un simple examen visuel du spectre. — Dans certains cas, l'impureté est rapidement volatilisée, de sorte que l'examen visuel se révèle très utile (¹). D'autre part, pour certains problèmes, on a besoin d'une réponse urgente et on n'a pas le temps de prendre une photo (²). Il existe même certains petits spectroscopes tout préparés pour détecter certains éléments (Ni et Cr par exemple) dans les aciers; deux oculaires sont placés à demeure et indiquent la position des raies :

Ni : λ 5.081,1 et 5.080,5

Cr : λ 4.289,7, 4.274,8 et 4.254,3

Voici quelques exemples cités par Smith (³).

A. — Dans Hg, 0,001 % Pb montre encore sa raie λ 4.057,8 et 0,01 % Ag les deux raies 5.465,4 et 5.209,0. Dans Ag, 0,001 % Pb montre encore λ 4.057,8. Dans Pb, 0,001 % Cu se manifeste par 5.106,6, 5.153,3, 5.218,2 et 5.762,2. Dans Mg, 0,01 % Ca montre λ 4.226,7.

B. — Détection rapide d'impuretés dans des

(¹) Une petite brochure de Smith (*Visual Lines for Spectrum Analysis*, 1928) donne les raies adéquates.

(²) La « scopie » ne doit être utilisée qu'en cas de nécessité absolue; la photographie est préférable.

(³) Smith introduit un peu de la substance à étudier dans la cavité du carbone positif d'un arc au C.

Distinction entre les impuretés intérieures et extérieures. — On constate presque toujours — surtout dans les spectres d'étincelles — la présence de raies dues à C, Ca et Mg (¹).

Le C peut provenir du CO₂ de l'air (raie la plus sensible λ 2.478 de C; parfois aussi 2.297); si donc on veut savoir si le C provient réellement du métal, il faudra faire la décharge dans une atmosphère libre de CO₂ (azote pur ou argon).

Le Ca et le Mg peuvent provenir des poussières de la pièce où l'on travaille, ainsi que de la manipulation des échantillons. Si on prend une série de spectres, on distinguera les raies « extérieures » de Ca et Mg des raies dues à une répartition non homogène des éléments dans la substance en examinant la variation d'intensité: pour les raies extérieures, il y aura décroissance continue d'intensité; pour les raies d'impuretés locales véritables, il y aura irrégularité.

Il faut bien remarquer d'ailleurs que les erreurs produites ainsi sont très faibles; ainsi, le Mg extérieur se manifeste toujours en proportion plus petite que 0,001 % et ne gêne pas du tout les déterminations de teneurs supérieures à 0,01 %. Pour les métaux, on peut faire disparaître les impuretés extérieures en les soumettant préalablement à une étincelle.

En fait, les métaux les plus soigneusement préparés sont fréquemment à nouveau sérieusement

(¹) On constate souvent aussi la présence du Si qui provient des creusets; dans un laboratoire de physique, le Hg se manifeste presque toujours. On observe parfois aussi des raies faibles d'alcalins.

verres colorés : Au se montre par λ 4.792,6, Cu par les raies indiquées en A, etc.

Quelques considérations relatives aux raies ultimes. — On a souvent donné, des raies ultimes, une définition dépourvue de signification pratique : on a appelé « raies ultimes d'un élément » les lignes qui subsistent les dernières dans la source lumineuse lorsque la concentration tend vers zéro.

Avec cette définition, il est certain que les raies ultimes sont toujours les raies fondamentales de l'atome ou de l'ion, c'est-à-dire les lignes les plus intenses ayant pour niveau final d'énergie l'état normal de l'atome ou de l'ion (¹). Mais, ceci n'a aucun intérêt pratique ; ce qui importe, ce sont les raies qui disparaissent les dernières de nos spectrogrammes lorsque la concentration tend vers zéro. Or, ceci dépend de la forme et de la composition des électrodes ; du type de la source lumineuse, de l'appareil récepteur, etc.

1° De la forme et de la composition des électrodes. Ainsi, par exemple, suivant la pression de vapeur entre les électrodes (c'est-à-dire, suivant la nature de la substance abondante), il y aura plus ou moins d'ions dans la source et ce sera, soit l'atome neutre, soit l'atome ionisé qui manifestera le dernier sa présence par une ou plusieurs raies. L'exemple suivant (Gerlach) illustrera ce point :

La raie fondamentale de Mg est λ 2.852, celle de Mg⁺ est λ 2.796 ; si le Mg apparaît comme impurifié dans le Pb, la raie ultime sera (dans l'étin-

(¹) Pour un alcalin, c'est le premier doublet de la série principale, etc.

celle) λ 2.852 de l'atome neutre ; si Mg est une impureté de l'or, il se manifestera par λ 2.796 de l'atome ionisé.

Cela provient de ce que, dans l'étincelle de plomb, la tension de vapeur est beaucoup plus grande que dans l'étincelle d'or et la source ressemble assez bien à un arc.

2° Du type de source lumineuse. La visibilité d'une raie peut être fortement réduite si le fond du spectre n'est pas absolument sombre ; un fond clair peut parfois être dû à la diffusion de la lumière par les parties optiques de l'instrument, mais, en général, le fond du spectre provient surtout des bandes moléculaires excitées dans l'arc ou l'étincelle (¹).

Si une raie intéressante tombe dans une bande intense, il n'y a rien à faire. Par exemple, les raies importantes du magnésium λ 3.832-3.838 sont inutilisables dans le cas des étincelles de solutions, parce qu'elles tombent dans les fortes bandes de la vapeur d'eau vers λ 3.600-3.800 ; de même les raies intenses du cadmium λ 3.614-3.613-3.610.

L'intensité des bandes de l'air, dans l'étincelle, dépend du temps de pose plus ou moins long, donc de la tension de vapeur de la substance fondamentale des électrodes. C'est ainsi que le Pb se manifestera mieux dans Cd que dans Au ; dans Cd, il suffit d'une exposition plus courte, on a donc des bandes de l'air plus faibles et la sensibilité est plus

(¹) Ces bandes n'offriraient aucun désagrément si on opérait à très grande dispersion, mais ceci est impossible dans la pratique courante.

grande (1). Gerlach et Schweitzer signalent que, dans l'étincelle, le plomb se manifeste dans Cd, Sn, Bi pour des concentrations 30 fois plus petites que dans l'or; Sn dans Pb se manifeste pour 0,0005 at. %, dans Mg seulement pour 0,005 at. %.

A ce point de vue, l'arc à faible ampérage ou l'arc intermittent constitue la source idéale: les raies fondamentales d'arc sortent très bien; le nombre de raies est assez réduit, de sorte que toute l'énergie se concentre sur un nombre restreint de lignes; les raies et bandes de l'air sont absentes.

3° De l'appareil récepteur: il y a lieu de penser d'abord à la plaque photographique. La sensibilité reste à peu près constante de λ 4.500 à λ 2.500 Å; au delà de λ 2.500, elle décroît très fortement (voir précédemment: huilage des plaques); en deçà de λ 5.000 il faut, pour avoir une sensibilité suffisante employer des plaques panchromatiques. Une raie très intense, située dans le rouge ou l'ultra-violet, peut très bien se manifester beaucoup moins qu'une raie intrinsèquement moins intense, mais tombant dans un meilleur domaine photographique.

Parfois, à cause de la dispersion limitée du spectrographe, plusieurs raies ne sont pas séparées; par exemple, les raies 3.346, 3.345,6 et 3.345,1 de Zn, ou bien 3.303,0 et 3.302,7 de Zn; l'intensité totale de la raie instrumentale complexe peut être plus grande que celle d'une raie fondamentale de l'atome.

(1) On ne réalise pas un grand progrès en mettant l'étincelle dans l'argon ou dans l'azote.

Enfin, il faut toujours bien avoir en vue le phénomène de la réabsorption ou encore du renversement des raies fondamentales; celles-ci, en effet, ayant comme terme final le niveau normal de l'atome, peuvent être réabsorbées par la vapeur de la source lumineuse. Le phénomène dépend de la pression dans la source. Ainsi, par exemple, la raie de résonance ou raie fondamentale de Hg, λ 2.537, apparaît à peine dans les lampes à Hg de forte puissance à haute pression; alors que, dans les sources où l'on évite soigneusement la réabsorption, cette raie est la plus intense du spectre du mercure.

Les sensibilités absolues. — Pour les sensibilités que nous allons indiquer, il s'agira des résultats obtenus avec un spectrographe de luminosité moyenne et des plaques usuelles. Pour les valeurs absolues, nous emploierons souvent l'unité γ , qui vaut 10^{-6} g; pour les teneurs en %, il s'agira d'un pourcentage d'atomes (1); de cette façon, on peut faire des comparaisons entre sensibilités d'un même élément considéré comme impurité dans différentes substances. Ce qui compte pour l'émission de lumière, c'est le nombre d'atomes et non leur poids!

Quelles sont donc les quantités-limites décelables? Il est impossible de répondre à cette question d'une manière absolument générale. On peut seulement dire qu'il est possible, généralement, de constater la présence d'une impurité de teneur 10^{-3} à 10^{-5} at. %. Gerlach a observé de nombreux

(1) Et non de % en poids; on passera de la valeur en atomes à la valeur en poids en tenant compte du poids atomique.

cas où on peut encore constater 10^{-2} % ; par exemple, Pb, Cd, Bi, Cu, Ag, Fe, Ni, Sn dans de nombreuses substances fondamentales ⁽¹⁾.

Späth (1932) a déterminé les quantités-limites observables dans l'étincelle condensée entre électrodes solides :

10^{-5} γ Sr, 10^{-4} γ Cd, 10^{-4} Mn, 10^{-3} Li, 10^{-2} Tl, 10^{-1} Te, 10^{-1} As ;

et dans l'arc interrompent :

10^{-4} Tl, 10^{-2} Te, 10^{-2} Mn

Les différences proviennent des bandes constituant le fond des clichés et de l'emploi de raies de probabilités théoriques très différentes.

Riedl (1932) a pu déceler ⁽²⁾ :

Dans l'étincelle condensée, des quantités inférieures à 5γ As et $0,2 \gamma$ Te ;

Dans l'arc interrompent, des quantités inférieures à $0,5 \gamma$ As et $0,05 \gamma$ Te.

Gerlach observe, pour les électrodes solides, les raies caractéristiques de As dans Zn pour $2 \cdot 10^{-2} \gamma$ de Te dans Pb et Bi pour $0,1 \gamma$.

Dans le cas des solutions, les limites observables dépendent du mode d'excitation ; elles sont comprises entre 1 et $0,01 \gamma$ du métal (en évaporant dans l'étincelle 1 à 2 cm^2 de solution).

⁽¹⁾ Certains cas sont particulièrement importants : on sait, par exemple, que Bi est le grand ennemi des plaques d'accumulateurs.

⁽²⁾ Pour déterminer ces quantités très faibles, Riedl dépose les éléments électrolytiquement sur des électrodes métalliques ; on fait des poses beaucoup plus longues que celle qui est nécessaire ; on mesure la perte de poids et on la ramène à la durée normale d'exposition.

Pour l'étincelle de haute fréquence, la sensibilité est généralement plus faible que pour les électrodes solides traités à l'arc interrompent ou à l'étincelle ; en moyenne, on pourra observer de 1 à $0,1 \gamma$ de :

Cu, Ag, Hg, Mn, Bi, Pb et Au ;

et environ 100γ de As et Te.

Par la technique de l'arc au carbone ou au cuivre, on peut observer ⁽¹⁾ : $0,1 \gamma$ de Ag, Rh, Pd, Pt, Au ; $0,1$ à $0,01 \gamma$ de B, Be, Sc, Y, Ge, Ga ; $0,25 \gamma$ de Ru ; $0,5 \gamma$ Ir et $2,5 \gamma$ Os. En utilisant 10 milligrammes de substance composée, cela signifie qu'on peut observer environ $5 \cdot 10^{-4}$ at %.

Par les flammes, on observe (Lundegårdh) :

$0,01 \gamma$ Li ; $0,07 \gamma$ Na ; 3γ K ⁽²⁾ ; 6γ Rb ; $0,1$ à 1γ de Ag, Ca, Cu, Mg, Mn, Sr, Tl ; 130γ Pb.

Les sensibilités relatives. — Ce paragraphe prépare, en quelque sorte, le chapitre suivant qui sera réservé aux méthodes d'analyse spectrale quantitative.

Ce qui compte pour l'analyse qualitative, ce sont les raies à sensibilité absolue très grande. Mais, pour l'analyse quantitative, où il s'agira d'examiner les variations d'intensité des raies, il faudra veiller à ce que le rapport :

$$\frac{\text{variation } \Delta I \text{ d'intensité de la raie}}{\text{variation correspondante } \Delta c \text{ de la concentration}}$$

ait la plus grande valeur possible.

⁽¹⁾ Mesures de Goldschmidt-Peters, réduites par Gerlach.

⁽²⁾ Les raies observables ne sont pas les lignes les plus intenses du spectre ; celles-ci sont dans le domaine infrarouge inobservable.

Une remarque indiquée par Gerlach et Schweitzer est très importante à cet égard : les raies dont le niveau électronique inférieur est le niveau fondamental de l'atome E n'ont, dans certains domaines de concentration, qu'une faible sensibilité relative. Et ceci se comprend immédiatement si nous réfléchissons au mécanisme de réabsorption dont il a déjà été question à la page 87. Les raies considérées ici sont absorbables par la vapeur ; par conséquent, si la concentration de E augmente dans l'électrode, il y a deux facteurs qui agissent en sens opposé sur l'intensité des raies :

- a) L'augmentation du nombre d'atomes émetteurs ;
- b) L'augmentation de l'absorption.

Il en résulte naturellement que $\frac{\Delta I}{\Delta c}$ est plus faible que pour les autres raies. Ce n'est qu'aux concentrations extrêmement faibles, c'est-à-dire lors que l'absorption dans la vapeur ne joue plus de rôle appréciable, que les raies fondamentales sont utilisables pour l'analyse quantitative.

H. Lundegårdh a fait, pour la flamme air-acétylène, des mesures photoélectriques des intensités de :

K	: 4.044,2	—	4.047,2
Na	: 5.890,0	—	5.896
Ca	: 4.226,7		
Mg	: 2.852		
Fe, Mn, ...			

en fonction de la concentration.

Les diagrammes sont très divers, ce qui se com-

prend aisément (réabsorption, etc...). Pour Na et Mg, $\frac{\Delta I}{\Delta c}$ décroît continuellement lorsque C augmente ; pour K et Ca, il y a un grand domaine linéaire.

Un autre point important à examiner est la question de savoir comment se comporte l'intensité d'une raie d'un élément peu abondant E lorsque la composition complète de la substance varie. Et, ici, il faut distinguer deux questions :

a) La variation d'intensité I d'une raie d'un élément E de quantité constante ⁽¹⁾, d'après la composition de la substance ;

b) La variation, en fonction de la composition de la substance, du rapport des intensités I₁ et I₂ de deux raies appartenant à deux éléments E₁ et E₂ dont les quantités restent dans un rapport constant.

Question a : l'intensité I varie certainement si la variation de composition de la substance modifie sensiblement les conditions d'émission lumineuse ⁽²⁾. Ainsi, par exemple, dans l'étincelle de HF, l'intensité absolue I d'une raie, dépend de la préparation de la substance (contenu en graisse et liquide, vitesse de vaporisation dans la décharge...).

⁽¹⁾ Comptée en atomes.

⁽²⁾ L'intensité I peut aussi se modifier si, au lieu de faire jaillir l'arc ou l'étincelle dans l'air, on les produit dans un gaz noble. Wa. et We. Gerlach ont signalé, par exemple, le cas de la recherche de As et Sb dans le cuivre. Dans l'air, pour 0,005 % de Sb, la raie λ 2528.5 Sb manque, mais elle est assez intense dans l'argon. De tels problèmes sont d'ailleurs extrêmement rares en pratique.

Question b : le rapport $\frac{I_1}{I_2}$ ne dépend pas de la composition de la substance si les raies spectrales sont physiquement analogues (c'est-à-dire si elles proviennent toutes deux soit de l'atome, soit de l'ion et si elles ont même réabsorption) et si la source lumineuse ne subit pas de trop forte modification. Naturellement, si le fond de bandes se modifie, cela peut, dans certains cas, sembler donner des variations relatives d'intensité. Ainsi, dans l'exemple cité plus haut de la HF, le rapport $\frac{I_1}{I_2}$ reste parfaitement constant si les deux raies sont bien choisies.

Quelle source lumineuse devra-t-on employer de préférence? — On ne peut pas répondre à cette question d'une manière absolue ; cela dépend du problème et de l'opérateur. Ce qu'on peut seulement dire, c'est que l'arc intermittent ⁽¹⁾ est spécialement bien adapté à la recherche des traces dans les métaux ; que l'étincelle de HF convient très bien aux analyses biologiques ; que, pour la recherche des alcalins, des alcalino-terreux et de quelques autres éléments, la flamme de Lunde-gårdh est utile et que, pour les traces à rechercher dans les solutions, l'étincelle non condensée est sensible et l'étincelle condensée, rapide.

Quelques remarques relatives aux installations.

— 1° Dans les techniques où l'on utilise une électrode auxiliaire (HF, solutions, etc.) il faudra, de

⁽¹⁾ Ou, pour les métaux qui le permettent, l'arc ordinaire.

temps à autre, vérifier la pureté de celle-ci (prendre parfois un cliché de contrôle). Pour nettoyer l'électrode, on emploiera un acide (vérifié) et on chauffera, non avec un bec Bunsen qui pourrait entraîner, sur le métal, du Zn ou du Cu du brûleur, mais bien avec une flamme à alcool ou à gaz brûlant dans un tube en verre.

L'électrode auxiliaire doit d'ailleurs être bien choisie d'après le problème. Si, par exemple, la solution contient assez bien de baryum, l'électrode en or pourrait être définitivement contaminée (formation probable d'un alliage à haute température) ; heureusement, ces cas sont très rares ; on emploie alors une électrode en fer ou en nickel ;

2° Lorsqu'on a travaillé assez longtemps dans une pièce avec la même substance, l'atmosphère contient la substance en quantité appréciable ; il faut alors bien ventiler et nettoyer convenablement les tables et le sol ;

3° Les réactifs doivent être vérifiés spectroscopiquement de temps en temps (par exemple, la solution de NaNO₃, les acides) ;

4° Dans l'examen par HF, des préparations organiques, il s'est introduit de petites quantités d'acides ; il faut donc bien préserver les pièces métalliques voisines (avec de la vaseline, par exemple) ;

5° Il peut y avoir des erreurs dans les méthodes exigeant des solutions de comparaison, dues à l'adsorption des ions par les parois des récipients. Si l'on examine des solutions de très forte dilution, on constate qu'au cours du temps, elles s'appauvrissent fortement en métaux. Ainsi, Gerlach a constaté que des solutions à 10⁻³ % de Hg, Au et

Ag ne montraient plus que 10^{-5} % après quelques jours. Il est donc à conseiller de ne pas conserver des solutions très diluées et de les préparer plutôt en partant de solutions à 1 % par exemple.

Lorsqu'on place la solution à étudier sur une électrode en carbone (type de Löwe), il y a certainement aussi des phénomènes d'adsorption des ions qui viennent troubler les opérations.

CHAPITRE III

L'analyse spectrale quantitative par spectres d'émission

§ 1. Généralités

Il y a différentes méthodes d'analyse quantitative, de précision ⁽¹⁾ et de rapidité assez diverses. On ne peut cependant pas dire, d'une façon absolue, qu'une méthode déterminée soit toujours meilleure qu'une autre; cela dépend du problème qui se présente. Avec un peu d'expérience, l'opérateur trouvera aisément lui-même la technique adéquate à un problème déterminé.

D'ailleurs, avant d'aborder un type nouveau d'analyses, il est généralement préférable de faire quelques essais préliminaires d'orientation. Souvent, en pratique, on a affaire à des séries de déterminations ou de vérifications du même genre; les essais préliminaires ont alors été faits une fois pour toutes et on peut avoir une confiance absolue dans les résultats spectroscopiques.

On a pu constater expérimentalement — et cela se conçoit aisément — que les déterminations

⁽¹⁾ La précision dépend beaucoup de l'expérience et de l'habileté de l'opérateur!

quantitatives par voie spectroscopique ne sont d'habitude pas précises pour les éléments présents en grande quantité dans la substance à étudier ; mieux vaut, pour ces déterminations, employer, quand c'est possible (¹), les méthodes chimiques. La spectroanalyse quantitative ne doit, autant que possible, être employée que pour les éléments présents en faible proportion (inférieure à quelques %); dans ce cas, les résultats quantitatifs qu'on peut tirer d'un examen spectroscopique soigneux, sont beaucoup plus précis que ceux que pourraient donner les méthodes habituelles de la chimie.

Si l'on veut éviter une grosse source d'erreurs, il faut exclure systématiquement — au moins pour ce qui concerne les spectres d'arc — les techniques où l'on suppose que la source lumineuse ne se modifie pas. Il n'est pas aisé de reproduire, avec exactitude et certitude, un spectre d'arc de même intensité qu'un autre spectre d'arc pris précédemment. Il vaut mieux ne pas faire d'estimation absolue d'intensités des raies de l'élément peu abondant étudié ; il faut plutôt comparer ces intensités à celles de raies déterminées d'un élément abondant ; on se libère ainsi des variations de l'arc pendant les clichés.

L'homogénéité de la substance est naturellement une condition de bonne analyse ; cela explique pourquoi la spectroanalyse quantitative a d'abord fait tant de progrès en métallurgie : les alliages,

(¹) C'est-à-dire quand on possède une quantité suffisante de substance et quand il existe un procédé chimique.

autre qu'ils sont aisés à étudier (¹), sont souvent assez homogènes.

Nous allons exposer quelques méthodes, mais nous tenons à insister sur le fait que l'opérateur devra, avant toute analyse, bien réfléchir au problème qui lui est présenté et essayer la méthode qui lui paraît la plus adéquate en modifiant éventuellement certaines opérations.

Nous supposons naturellement, dans ce qui suit, que l'on connaît les teneurs en éléments abondants (²) et que l'on a fait une analyse spectrale qualitative préliminaire.

Le cas de l'analyse quantitative des substances biologiques par étincelle de HF, fera l'objet d'un exposé particulier.

§ 2. Méthode des spectres de comparaison (³)

Dans cette technique, on est amené à utiliser, pour l'arc, des gammes de poudres étalonnées ; pour l'étincelle ou la flamme, des gammes de solutions étalonnées. Dans la préparation de ces produits, il y a évidemment lieu de veiller à la grande pureté des substances employées. On trouve, dans le commerce, des poudres et solutions

(¹) Puisqu'ils sont tout préparés pour en faire des électrodes.

(²) Si on ne les connaît pas, on déterminera tous les éléments peu abondants comme pourcentages de l'élément abondant.

(³) Due à de Gramont ; appliquée récemment à de nombreux problèmes par S. J. Lewis.

Avec un peu d'expérience, la durée des opérations peut être fortement réduite en étudiant simultanément plusieurs éléments B.

Si l'on dispose d'un photomètre, on pourra parfois rendre les déterminations encore un peu plus précises en « mesurant » les intensités des raies au lieu de les « estimer » visuellement⁽¹⁾. Toutefois, les estimations visuelles directes donnent déjà une excellente précision.

Enfin, si l'on veut être tout à fait tranquillisé, on pourra vérifier l'analyse en synthétisant la substance (sans tenir compte des anions et en partant de solutions bien tirées) et en comparant le spectre de la substance synthétique à celui du corps étudié.

Cas de l'étincelle. — Le principe est tout à fait analogue. Pour les alliages, le plus simple est d'employer des alliages étalons établis une fois pour toutes ; on arrive ainsi à une très belle précision.

Pour les solutions, un procédé conseillé par plusieurs spécialistes consiste à amener les éléments à l'état de chlorure et de former une solution acidifiée avec 5 % de HCl⁽²⁾. On arrive à ce

titrés, que l'on mélange, puis évapore jusqu'à séchage presque complet et qu'on transforme alors en sulfates comme indiqué précédemment (p. 49) ; éventuellement, on mélangera alors ces poudres synthétiques à des quantités égales de sulfate d'ammonium pur.

⁽¹⁾ Si le photomètre est enregistreur il fournira aussi un document qui peut être utile en cas de contestation.

⁽²⁾ Lorsque le procédé direct ne convient pas, on peut suivre la technique suivante : préparer une poudre sulfatée comme pour l'arc ; peser, dissoudre dans l'eau et le HCl ; additionner une solution de chlorure de baryum en

spectroscopiquement pures et étalonnées ; par exemple, si Ca est l'élément fondamental, on a les poudres à 1 ; 0,1 ; 0,01 ... % de Li, Na, K, Sr, Mg, Ba, Si, B, etc... On peut d'ailleurs préparer soi-même de telles gammes de poudres ou de solutions, en partant de solutions pures bien titrées.

L'analyse qualitative nous a révélé les éléments peu abondants ; supposons que nous voulions déterminer l'abondance d'un élément peu abondant B par rapport à celle de l'élément abondant A.

Cas de l'arc. — On choisira une gamme de poudres contenant A comme élément abondant et B comme élément peu abondant⁽¹⁾ ; éventuellement, on fabriquera une telle gamme de poudres. On fera, sur une même plaque (ou sur des plaques traitées de la même façon), le spectre de la substance à étudier et ceux des poudres de référence ; naturellement, on veillera à prendre tous ces clichés dans des conditions semblables (arc identique, même quantité de poudre ajoutée, etc...). La comparaison des intensités relatives des raies de B et de A permettra de fixer entre quelles poudres est compris l'échantillon. On trouvera, par exemple, que $\frac{B}{A}$ est compris entre 0,1 et 0,03 %.

Souvent, une interpolation (visuelle ou photométrique) sera possible. Sinon, pour poursuivre la détermination, on fabriquera une gamme de poudres dans l'intervalle $\frac{B}{A}$ de 0,1 à 0,03 %⁽²⁾.

⁽¹⁾ S'il s'agit de l'analyse d'alliages, on peut, naturellement, employer une gamme d'alliages étalons de A et B.

⁽²⁾ On peut, par exemple, se servir de solutions bien

résultat de différentes façons, suivant la nature de la substance à étudier. Pour préparer les solutions de référence, on fera des mélanges adéquats de solutions spectroscopiquement pures, convenablement diluées. Il faut veiller à ce que toutes les solutions à utiliser pour les étincelles soient sensiblement de même acidité (habituellement 5 % HCl).

Dans le cas de l'étincelle, on peut réaliser plus aisément qu'avec l'arc, la constance de la luminosité de la source. Les mesures microphotométriques ont souvent été employées avec profit.

Comme pour l'arc, on peut réduire la durée des opérations, en examinant simultanément plusieurs impuretés (voir, par exemple, les travaux géochimiques de H. Moritz, *Chimie d. Erde*, Bd. 8, 1933, pp. 321-338).

Cas de la flamme. — Comme pour le spectre d'étincelle, on prépare la substance à étudier et les solutions de référence, à l'état de chlorures. La technique analogue aux cas précédents, a été surtout développée par H. Lundegårdh.

De très bons résultats ont été obtenus notamment pour la détermination des alcalins ou alcalino-terreux; un important laboratoire métallurgique détermine continuellement ainsi les teneurs en Li et Na dans Al, Pb, Ni, Cu et leurs

léger excès; bouillir; filtrer; laver et diluer à la concentration désirée. Comme on a additionné du Ba, on ne pourra jamais estimer la quantité de cet élément présent dans l'échantillon remis. Cette technique introduit facilement des impuretés étrangères; on n'y a recours qu'en cas de nécessité absolue.

alliages; on atteint une teneur de 8.10^{-6} % en alcalin; l'erreur relative est inférieure à 10 % pour les concentrations plus petites que 0,5 %.

Lundegårdh a aussi fait de bonnes et rapides déterminations d'alcalins et alcalino-terreux en employant un monochromateur qui dispersait la lumière de la flamme lumineuse et en mesurant les intensités des raies avec une cellule photoélectrique (cathode de Rb); le courant photoélectrique était déterminé par le dispositif amplificateur de Meyer-Rosenberg. L'étalonnage était fait, une fois pour toutes, au moyen de solutions-étalons.

Précision de la méthode des spectres de comparaison. — Avec des soins convenables, on peut obtenir une précision de 5 à 10 % si l'on procède visuellement, de 4 à 5 % par microphotométrie. Lundegårdh assure qu'il obtient une précision de 1 à 3 %; il insiste d'ailleurs sur la grande utilité des déterminations objectives des intensités des raies, c'est-à-dire de la microphotométrie soignée.

§ 3. Méthode des paires de raies homologues (1)

Cette technique peut s'appliquer à tous les types d'excitation lumineuse: flammes, arcs, étincelles diverses; elle convient aussi bien aux alliages

(1) Appliquée par différents auteurs, notamment Tr. Negresco; surtout développée par Gerlach et Schweitzer.

qu'aux solutions. Elle évite l'emploi de substances-étalons ; un seul cliché permet d'obtenir la concentration d'un élément B au sein d'une substance principale A. En revanche, elle implique des recherches préliminaires qui ne peuvent être parfaitement élaborées que dans un laboratoire scientifique bien outillé ; une fois les tables établies, l'application de la méthode est très simple et précise. Nous allons exposer la technique pour le cas de l'étincelle condensée entre électrodes métalliques ; le lecteur adaptera immédiatement cet exposé aux autres modes d'excitation lumineuse.

Le principe consiste à comparer les intensités de deux raies, l'une appartenant à l'élément A, l'autre à l'élément B. On n'emploiera que des raies voisines de A et B, afin que les résultats soient indépendants de la nature des plaques photographiques aussi bien que des propriétés particulières du spectrographe. Parmi ces raies, on sélectionnera encore celles qui varient le moins avec les conditions excitatrices. Gerlach appelle ces couples de raies « paires de raies homologues » ; on détermine pour quelle concentration les intensités des deux raies d'une paire sont égales. On obtient ainsi une table telle que la suivante, permettant une détermination de la concentration (1) :

(1) Cette table peut servir, non seulement pour un alliage Sn + x % Pb, mais encore lorsque Sn et Pb se présentent simultanément dans n'importe quel autre métal (par exemple, dans un bronze d'étain qu'on veut examiner pour l'impureté Pb).

TABLEAU I

Table des paires de raies homologues dans les spectres de l'étain contenant comme impureté, du plomb

Longueurs d'onde en U. A.	Egalité d'intensité pr. % de Pb (en poids)	Ecartement (en A)	Remarques
Pb = 2833 Sn = 2851	16,2	18	Durée d'exposition très courte pour réduire les intensités en vue d'apprécier l'égalité ; invariabilité modérée.
Pb = 2663 Sn = 2661	16,2	2	Raies séparées par les spectrographes de pouvoir résolvant faible - invariabilité considérable.
Pb = 2802 Sn = 2851	5,1	49	Invariabilité considérable
Pb = 4058 Sn = 3801	3,4	257	Durée d'exposition très courte - grand écartement $\Delta\lambda$ - invariabilité considérable
Pb = 2614 Sn = 2594	2,2	20	L'égalité des intensités s'observe très bien.
Pb = 2823 Sn = 2765	2,2	58	
Pb = 2873 Sn = 2765	1,07	108	L'égalité s'observe très bien avec une exposition suffisante - invariabilité considérable.
Pb = 2802 Sn = 2765	0,18	37	
Pb = 4057 Sn = 3656	0,11	404	Ne pas trop réduire la self dans le circuit secondaire - invariabilité assez grande.
Pb = 2614 Sn = 2637	0,034	23	Longue durée d'exposition - l'aspect des raies est assez différent - invariabilité modérée.

Pour l'établissement d'une telle table, on ne peut employer que des raies peu sensibles aux conditions excitatrices ou variant exactement de la même façon (donc, soit deux raies d'arc, soit deux raies d'étincelle). Mais, même dans ce cas, il faut essayer de garder la meilleure constance possible pour la source lumineuse. On y arrivera de la manière indiquée à la page 55; les deux raies « de fixation » de la source devront être voisines (même raison que plus haut). Les conditions excitatrices correctes sont ainsi simplement reconnues par l'émission lumineuse elle-même, sans aucune mesure électrique. Pour les tables dressées par Gerlach, il y a indépendance complète des résultats vis-à-vis de la nature et de la pression des gaz des autres éléments amenés simultanément à l'incandescence dans la décharge (1).

Certains auteurs ont pris comme couples de raies homologues, une raie d'arc de A et une raie d'étincelle de B ou inversement. Il est évident qu'on peut ainsi augmenter considérablement le nombre de degrés dans les tableaux du type I; mais il faut alors prendre beaucoup de précautions, car la variation du rapport d'intensité d'une raie d'arc de A à une raie d'étincelle de B peut, pour des couples différents, être très différente lorsque les conditions de décharge se modifient. Une telle technique ne pourrait être applicable que lorsque, dans un laboratoire déterminé, on doit faire un grand

(1) Pour qu'un couple de raies de fixation soit parfait, il faut encore que les deux lignes soient choisies dans un domaine peu influencé par le fond de bandes moléculaires; c'est le cas pour les tables de Gerlach.

nombre d'analyses semblables et qu'on sait que les conditions de décharge et de prise de clichés sont très sensiblement constantes.

Les tables dressées par Gerlach-Schweitzer peuvent souvent aussi s'appliquer aux solutions (1), ou bien à l'arc intermittent; d'autres très bonnes tables ont été établies par Ruthardt, Hofer, Guenther, Schleicher-Clermont, etc... soit en partant d'électrodes solides, soit avec des solutions (2). En Belgique, de belles recherches ont été faites dans cette voie par R. Breckpot (arc ordinaire au graphite à faible ampérage, substance placée sur l'électrode négative).

Si l'on doit faire fréquemment des analyses d'un type déterminé, il y a avantage à préparer de petits schémas donnant les raies à examiner et leurs intensités pour les teneurs des tableaux (voir nombreux exemples dans Gerlach-Schweitzer).

Complément à la méthode des paires de raies homologues; méthode de substitution (Gerlach-Schweitzer). — Si l'un des éléments A ou B possède peu de raies, il ne sera pas possible d'appliquer directement la méthode des paires de raies homologues; on pourra cependant résoudre le problème en associant à l'élément pauvre en raies, un élément plus riche, accouplé suivant un procédé convenable: c'est la méthode de substitution de Gerlach-Schweitzer (3).

(1) Si les conditions de décharge sont correctes.

(2) Pour ses solutions (Ca, Mg et Li dans Pb), Hofer emploie l'acide nitrique.

(3) Parfois — cas des solutions par exemple — on peut se contenter d'ajouter une quantité déterminée d'une sub-

Prenons le cas du dosage de faibles teneurs en Pb dans l'or par étincelle condensée ; il y a une seule paire de raies homologues

$$\lambda 2544 \text{ Au, } \lambda 2614 \text{ Pb,}$$

dont l'égalité d'intensité correspond à 0,8 % de Pb. Nous essayerons de substituer au plomb, élément pauvre en raies, un autre élément plus riche, par exemple l'étain. Nous considérerons donc un couple de raies de Pb et Sn jouant le rôle de raies homologues, c'est-à-dire voisines dans le spectre et présentant un rapport d'intensité indépendant des conditions excitatrices ; nous emploierons ici $\lambda 3684 \text{ Pb}$ et $\lambda 3656 \text{ Sn}$ et nous choisirons — par essais successifs — le temps de pose du spectre de Sn pour que les raies 3684 Pb et 3656 Sn soient de même intensité. On déterminera alors entre les spectres de Sn et Au (au lieu de Pb et Au) le plus possible de bonnes paires de raies homologues. (Voir tableau II tiré de Gerlach-Schweitzer.)

stance adéquate pour les comparaisons (voir plus loin : analyse de substances biologiques).

TABLEAU II

Table destinée au dosage du plomb dans l'or

N°	Longueur d'onde en U.A.		Egalité d'intensité pr % de Pb (en poids)	Remarques sur le point fixe
	Sn	Au		
1	2408	2388	1,2	assez invariable, net.
2	2594	2642	0,9	très invariable, net.
3	2524	2590	0,9	faiblement variable, net.
4	2951	2748	0,8	assez invariable, assez net, raies de comparaison accusées.
5	2524	2544	0,65	assez invariable, net, raies de comparaison faibles.
6	2408	2376	0,45	assez invariable, net.
7	2707	2748	0,2	très invariable, assez net, raies de comparaison accusées.
8	2661	2701	0,2	très invariable, modérément net.
9	3009	3029	0,14	extrêmement invariable, net
10	2594	2590	0,12	faiblement variable, assez net
11	3707	2642	0,08	très invariable, assez net.
12	2496	2511	0,056	assez invariable, très net.
13	2496	2544	0,046	assez invariable, très net.
14	2484	2511	0,046	assez invariable, assez net.
15	2707	2701	0,04	très invariable, très net.
16	2484	2544	0,035	assez invariable, très net.
17	2547	2511	0,028	assez invariable, très net.
18	2547	2544	0,028	assez invariable, très net.
19	2863	2884	0,01	extrêmement invariable, très net.
20	2707	2590	0,008	faiblement variable, assez net.
21	2840	2884	0,006	extrêmement invariable, très net, prendre garde à Cd 2837.

Pratiquement, on pourra donc appliquer la méthode de substitution de la façon suivante :

On prend, de l'alliage Au + x % Pb, une série de spectres à temps de pose constant, en laissant entre eux des intervalles égaux ; dans ces intervalles, on photographie les spectres de Sn à durées d'exposition différentes ; on repère, parmi ceux-ci, le spectre de Sn tel que l'intensité de λ 3654 Sn soit égale à celle de λ 3684 Pb.

On recherche alors, dans les deux spectres juxtaposés de Au + x % Pb et Sn (choisi), la paire de raies homologues Sn-Au d'égale intensité. Le tableau II fournit alors la concentration. Généralement, il sera nécessaire de faire une interpolation entre deux concentrations (intensité des deux raies non parfaitement égales) ; cette interpolation sera visuelle ou, de préférence, microphotométrique.

On comprend très bien que l'élaboration assez longue d'une méthode de ce genre sera le mieux faite dans un laboratoire scientifique bien équipé. Une fois les tables établies, l'application de la méthode deviendra simple, rapide et précise. Il existe déjà actuellement des tables pour un grand nombre de couples d'éléments.

Précision obtenue par la méthode des couples de raies homologues. — Si on apprécie simplement l'égalité des intensités à la loupe, on peut s'attendre à une précision d'environ 10 % (de la valeur absolue de la concentration de B) pour un domaine de concentration compris entre 5 et 0,01 %. La mesure photométrique des intensités augmente un peu la précision (env. 5 %).

La méthode des paires de raies homologues

combinée avec un dispositif photométrique. — Dans la méthode ordinaire de Gerlach-Schweitzer, on peut dire que la concentration est comprise entre deux échelons du tableau ; l'œil perçoit très bien l'égalité d'intensité de deux raies, mais est moins habile à fournir une interpolation. Pour faire celle-ci on peut :

- a) Faire une mesure photométrique du cliché ;
- b) Employer un artifice photométrique durant la photographie.

Faire de vraies « mesures » photométriques précises est une opération extrêmement délicate ; dans la pratique courante, on se contente de mesures qui paraissent sûrement très grossières à un spécialiste de la photométrie.

K. Ruthardt (1931) a employé le photomètre pour faire des interpolations entre les degrés des tableaux du type de Gerlach-Schweitzer. La précision atteinte est de 5 % (belle application aux teneurs en iridium dans le platine).

L'artifice photométrique communément employé consiste à graduer les raies de haut en bas d'une façon connue. Nous parlerons, dans un paragraphe suivant, des moyens de faire cette gradation.

On comprend aisément que si toutes les raies du spectre apparaissent avec une intensité variant graduellement d'une extrémité à l'autre, suivant une loi connue, et si l'on a complété les tables du type Gerlach-Schweitzer en examinant la variation d'intensités relatives des composantes des paires en fonction de la concentration, on pourra faire toute une série d'interpolations.

Il est toutefois difficile de dépasser une précision

de 4 à 5 % ; on se rappellera d'ailleurs que la plaque photographique peut présenter des irrégularités de 2-3 %.

§ 4. Méthode de A. Wendt et H. Heun (étincelle condensée)

Dans cette méthode publiée tout récemment, on modifie la self-induction du circuit secondaire jusqu'à ce qu'une raie d'arc R_A d'un élément A soit d'intensité égale à une raie d'étincelle R_B de l'élément B, voisine de R_A ; on mesure la self (c'est-à-dire le nombre de spires) correspondant à cette égalisation ; des courbes de calibration tracées au préalable permettent alors de déterminer le rapport des teneurs en éléments A et B. Les observations sont faites visuellement.

Cette méthode n'est pas aussi générale que celle de Gerlach ; elle présente cependant l'intérêt d'être très rapide. Wendt et Heun ont examiné, de cette façon, une série d'alliages ⁽¹⁾.

§ 5. Autres procédés rapides

Prenons le cas des alliages étudiés par une étincelle qu'on peut considérer comme constante.

Considérons un alliage I où l'on a reconnu la présence d'un élément A dont on a déterminé la participation en % (élément abondant) ; au moyen

⁽¹⁾ Dans un alliage Zn-Cd, ils ont constaté au voisinage de la surface (profondeur inférieure à 5.10^{-3} mm) des concentrations relatives anormales de l'alliage.

d'un spectre (analyse qualitative), on a constaté la présence d'un élément peu abondant B ; on veut déterminer le pourcentage de B par rapport à A.

Prenons un spectre de l'alliage I à étudier, avec une étincelle bien déterminée (décharge, type d'électrodes, écartement, durée d'exposition, ...). Prenons un alliage II déterminé, où interviennent

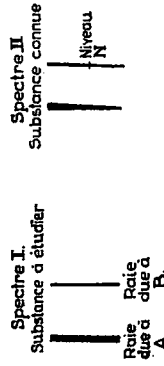


Fig. 11.

B et A suivant des pourcentages connus, la proportion de A dans II étant semblable à celle de A dans I ⁽¹⁾.

Le rapport $\left(\frac{B}{A}\right)_{II}$ est donc supposé connu. Mettons devant la fente un système réduisant, d'une façon connue, l'intensité des raies, d'une extrémité à l'autre (v. fig. 11). Si la raie B dans le spectre I a l'intensité de la raie B au niveau N dans le spectre II et si on sait de combien de % la raie B II est réduite au niveau N par rapport à son extrémité supérieure, ou aura ⁽²⁾

$$\left(\frac{B}{A}\right)_I = \left(\frac{B}{A}\right)_{II} \times \text{réduction en \% de la raie } B_{II} \text{ au niveau de N.}$$

⁽¹⁾ Il existe un système (appareil de Barratt à deux étincelles) fournissant simultanément les deux spectres I et II nécessaires.

⁽²⁾ Si la raie A II n'est pas, à son extrémité supérieure,

Pour trouver le niveau N, on peut, soit opérer visuellement, soit utiliser un microphotomètre.

Comment graduer l'intensité des raies, de haut en bas, d'une manière connue?

Plusieurs procédés existent :

Exemples : a) Ecrans platinés gradués, placés devant la fente ;

b) Petit coin neutre bien étalonné (biseau de verre opaque) qu'on place devant la fente du spectrographe ;

c) Secteur logarithmique tournant devant la fente et employé pour la spectroscopie par Scheibe et Neuhäusser. Cet artifice étant particulièrement connu, nous en donnerons une description un peu plus détaillée.

Le secteur de Scheibe-Neuhäusser. — Ce secteur peut avoir une décroissance logarithmique continue ou bien un certain nombre de degrés logarithmiques (v. fig. 12). On le fait tourner devant la fente. La quantité de lumière interceptée varie d'une extrémité à l'autre de la fente (ou plutôt le

exactement de même intensité que A I, on pourra parfois faire une correction.

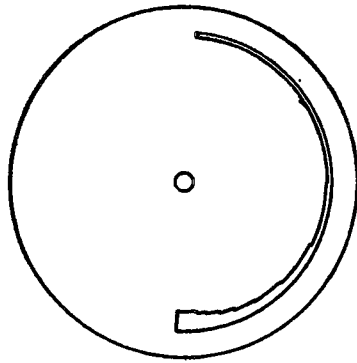


FIG. 12. — Secteur tournant à dix degrés logarithmiques.

temps d'exposition est variable d'une extrémité à l'autre) (1).

Dans l'emploi du secteur tournant, il y a des variantes de la méthode ; par exemple, certains auteurs (Scheibe) mesurent les longueurs des composantes de couples déterminés. Ils obtiennent ainsi des courbes d'étalonnage, du genre de la figure 13 correspondant au dosage du silicium dans le fer.

Il faut, dans cette technique, bien veiller à la question de l'éclairage de la fente ; le système optique suivant, préconisé par Twyman et Simeon (1929) paraît idéal (v. fig. 14).

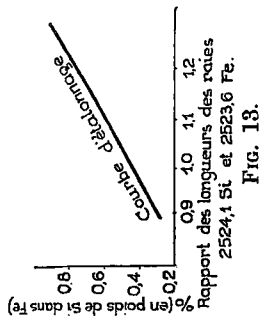


FIG. 13.

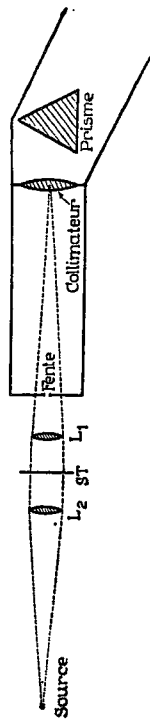


FIG. 14.

(1) Cette méthode a des objections théoriques ; on sait (voir plus loin, coefficient de Schwarzschild) que si on multiplie une durée d'exposition par un facteur α , on n'obtient pas le même noircissement photographique qu'en multipliant l'intensité lumineuse par ce facteur α (à temps de pose constant). En fait, l'erreur correspondante semble être toujours faible en pratique.

La source est placée au foyer de la lentille L_2 ; le secteur tournant ST est placé entre L_2 et une autre lentille L_1 formant l'image de la source sur l'objectif collimateur. Le secteur est alors traversé par un faisceau parallèle et les raies ont bien l'aspect désiré pour la photométrie.

Cette technique a été beaucoup appliquée par Scheibe-Neuhäusser (1928, étude des alliages : Mn dans Fe; Si dans Fe, etc...), par Twyman-Fitch (1930, déterminations de Si, Cr, Ni, Cu, Mo et V dans les aciers), par Smith (1931, déterminations de Cd, Sb et Sn dans Pb), etc...; on peut la conjuguer d'une manière très heureuse avec celle des paires de raies homologues.

§ 6. Conclusions relatives aux méthodes indiquées jusqu'ici

La méthode par spectres de comparaison est la plus générale; elle s'applique à tous les problèmes possibles. Pour les autres méthodes (sauf les techniques rapides, qui sont parfois assez grossières), il faut qu'il existe des travaux préalables précis effectués dans des laboratoires scientifiques; à l'heure actuelle, beaucoup de tables sont déjà dressées.

Dans une note parue en 1932-1933, P. Klinger, O. Schliessmann et K. Zänker déclarent que, dans l'état actuel de l'analyse spectrale d'émission, l'application industrielle convenable n'est pas encore possible. Cette déclaration se base sur la difficulté effectivement présente de doser quanti-

tativement, avec précision, le silicium dans les alliages; elle est grandement exagérée dans sa généralité et ce qui le prouve le mieux c'est que, dans nombre de laboratoires industriels, l'analyse spectrale donne entière satisfaction. A l'heure actuelle, la difficulté de la détermination de Si dans Fe est résolue (Scheibe); en fait, les défauts des courbes d'étalonnage de Schliessmann et collaborateurs provenaient des variations de conditions de décharge.

Quelle précision est atteinte? Cela dépend de nombreux facteurs: installation, constitution de l'échantillon, espèce de source lumineuse, méthode employée, essais préliminaires, habileté de l'opérateur, etc... Comme valeur générale, on peut dire que, dans de bonnes conditions de travail, l'erreur E est inférieure à 10%, ce qui est souvent suffisant dans l'industrie. On atteint très souvent une précision beaucoup meilleure ($E=5\%$). Naturellement, comme le disait Moritz dans un article récent (1934), il y a des difficultés, mais celles-ci n'existent que pour être vaincues et elles le seront par la collaboration du laboratoire industriel et du laboratoire scientifique. On ne peut en tout cas pas admettre que l'on rejette la méthode comme inutilisable parce que, dès les premiers essais, on n'a pas obtenu, tout de suite, d'une manière complète, les résultats espérés.

§ 7. L'analyse quantitative des préparations biologiques

La nécessité de pouvoir déceler et doser des quantités minimes de métaux dans les organes, s'est manifestée le jour où l'on s'est rendu compte du rôle important que peuvent jouer, dans l'organisme, des quantités très faibles de métaux lourds. Divers problèmes se sont posés, notamment la détermination qualitative et quantitative d'un élément dans les différents organes et la répartition d'un élément au sein d'un organe déterminé (analyse locale) (1).

Naturellement, les méthodes chimiques sont ici mises à l'arrière-plan ; quant aux autres techniques (méthodes colorimétriques ; méthode des spodogrammes de Liesegang, développée par Policard, Spiro, Schultz-Brauns ; méthode de l'ultra-microscope de Voigt, développée par Timm, etc...) aucune ne s'est révélée tout à fait satisfaisante. La solution complète était réservée à la spectroscopie.

Dans les premières recherches (Marmé, Abderhalden, F. C. Wood, Bayle et Amy, Jolibois et Bossuet, Schwarzscher, Wa. Gerlach et Schweitzer, ...) on combine l'électrolyse et la spectroscopie. Après destruction de la substance organique, la solution de substance à étudier est électrolysée

(1) On comprend l'importance de telles recherches : on pourra constater ainsi si un sel de métaux lourds employé comme remède s'est bien porté sur un organe déterminé et n'a pas nui aux autres, etc. (Pb pour les tumeurs, Au pour les tissus tuberculeux, etc.).

et la séparation électrolytique est vaporisée dans l'étincelle. De belles applications de cette méthode ont été faites, notamment à la médecine légale, par Bayle et Amy et par Schwarzscher. Les inconvénients sont cependant multiples : danger de contamination, préparation longue et plutôt compliquée, manque de sensibilité pour certains éléments...

Précédemment, nous avons, d'autre part, indiqué la méthode de l'arc, employée avec succès par Lewis, mais qui présente aussi le danger de contamination.

Une méthode très courante (Bayle et Amy, Bayle, Fabre et George, McCollum, Rask et Becker, etc...) consiste dans la préparation chimique de l'organe sous forme d'une cendre ou d'une bouillie (analogue à la technique de S. J. Lewis), qu'on place dans une électrode creuse en charbon et qu'on vaporise dans l'étincelle. Outre qu'il y ait à craindre les impuretés locales du charbon, il se pourrait encore que des ions soient adsorbés par le carbone, ce qui troublerait le résultat ; d'autre part, il y a les risques de contamination et enfin, le fait qu'on ne peut utiliser que la partie médiane de l'étincelle (à cause de l'électrode creusée).

Les risques sont déjà moins grands avec des électrodes en cuivre pur.

Encore une autre méthode (due à Ramage, développée par Fox et Ramage, Sheldon et Ramage) consiste à placer la substance réduite en cendre dans un papier filtre (vérifié spectroscopiquement) et à enflammer le rouleau de papier devant la fente du spectrographe.

Signalons enfin la méthode du chalumeau air-acétylène de Lundegårdh (voir précédemment).

Il semble toutefois bien établi maintenant que la technique à préférer soit celle de la vaporisation complète de la substance dans une étincelle de haute fréquence. Cette technique a été appliquée par Wa. et We. Gerlach et par Policard, Morel et Ravault (1). Le but est identique : c'est l'histotopographie des tissus et organes.

La méthode d'analyse quantitative que nous allons exposer est celle de Wa. et We. Gerlach ; elle repose sur la méthode des paires de raies homologues (non sur la comparaison avec des solutions-étalons).

L'analyse spectrale quantitative précise peut être faite si rapidement que des séries peuvent être entreprises sans difficulté ; naturellement, comme toujours, il faudra avoir fait des essais préliminaires.

Principe. — Méler à l'organe à étudier, une quantité déterminée d'une substance auxiliaire en solution saline ; les raies de l'élément intéressant sont alors comparées à celles de la substance auxiliaire. Celle-ci est choisie, dans chaque cas particulier, d'après l'élément intéressant de la substance considérée ; on prendra une substance intermédiaire dont les raies soient voisines de celles de l'élément à doser et dont les intensités ne soient

(1) Dans leur traité, Wa. et We. Gerlach font la critique de la technique de HF de Policard et collaborateurs ; en tout cas, d'après les frères Gerlach, il serait physiquement impossible d'analyser, dans l'étincelle, la cellule isolée.

pas trop différentes de celles des raies à examiner (en employant des quantités dosables avec sécurité).

Quelques détails pratiques. — Nous avons déjà indiqué, à la page 68, comment on produit la vaporisation dans l'étincelle de HF. Dans le cas de l'analyse quantitative, les opérations préalables sont les suivantes :

Des clichés d'orientation nous ont indiqué la composition qualitative et nous avons déjà ainsi quelque idée de la répartition de l'élément qui nous intéresse. Nous amènerons la substance (1) (par carbonisation, séchage, traitement à l'alcool, ou tout moyen classique adéquat) à un état où elle puisse absorber la solution de comparaison ; on lui adjoint, avec une micropipette, 0,1 cm³ de la solution de comparaison (2) ; lorsque celle-ci a bien pénétré, on fait sécher la substance. On traite alors — d'après les Gerlach — pendant un temps court, avec de l'acide sulfhydrique, ce qui constitue un bon procédé de précipitation des métaux lourds. Parfois, voir page 71, on traite à l'acide sulfurique.

On procède alors comme il a été indiqué à la page

Il faut bien remarquer que, dans la méthode des paires de raies homologues, le résultat est indépendant de la durée d'exposition ainsi que des autres facteurs influençant les intensités absolues des raies spectrales (propriétés photographi-

(1) Environ 1 gramme.

(2) L'imbibition est de rapidité diverse suivant les organes (rapide pour poumon ou rate ; plus lente pour foie ou rein).

ques, etc...). Par conséquent, un cliché une fois pris et dépouillé pourra servir de point de comparaison dans les opérations futures et les rendra plus rapides et plus faciles.

En pratique, il vaut même mieux commencer par prendre une série de clichés préliminaires d'étalonnage.

Wa. et We. Gerlach font encore quelques remarques importantes :

1° On ne peut pas agir sur la durée d'exposition puisqu'il faut consumer toute la substance ; il faudra donc éventuellement diminuer l'intensité en éloignant la source de la fente ;

2° On ne peut pas réduire exagérément la quantité de substance à analyser parce qu'alors on ne peut plus doser avec précision la solution de comparaison ;

3° On a souvent constaté de fortes irrégularités de répartition des éléments au sein des organes (ex. : Cu dans le foie, Si et Au dans le pumon, etc...).

§ 8. L'électrolyse, complément heureux de l'analyse spectrale qualitative et quantitative

Lorsqu'un liquide contient des substances en proportion si faible qu'on ne puisse plus les déceler ni par l'étincelle non condensée, ni par l'arc intermittent, on peut — s'il n'existe aucune autre façon d'enrichir la solution — essayer de déposer

électrolytiquement le métal à déceler, sur une électrode métallique (1).

Dans certains cas, l'électrolyse pourra se faire sans source électrique, simplement par suite de la série des tensions (voir travaux d'Urbain, de P. Jobois et R. Bossuet (1925), de Gerlach-Schweitzer (1930) etc...). La méthode est surtout précieuse pour la détermination de très petites traces de Sb, As et Te dans les solutions.

Lorsque la solution à analyser contient plusieurs éléments à nombreuses rates (Fe, Ni, Pt...) et en proportion assez grande, il peut aussi devenir difficile de déchiffrer le spectre (cas fréquent pour les roches et minerais) ; on essaiera alors de séparer électrolytiquement la solution, en groupes distincts. On sait, d'après les lois classiques de l'électrochimie, que cette séparation électrolytique est possible de différentes façons ; nous renvoyons, pour ce sujet, aux travaux d'Urbain, de A. Schlei-cher, J. Clermont, de H. Moritz et de Wa. Gerlach (2).

(1) Il faut préférer un métal à du carbone, parce que le carbone contient toujours plus d'éléments étrangers que les métaux purs et surtout parce que les métaux ont moins d'irrégularité de répartition des impuretés.

(2) On peut parfois recourir à un « enrichissement chimique ». Ainsi, Geilmann et Bringer (1931) voulant détecter du germanium dans des solutions, enrichissent le Ge par distillation dans un courant de chlore (ils décèlent ainsi 2 γ de Ge dans 10 cm³). Töpelmann (1930) décèle, par réduction au moyen de chlorure d'étain, 5.10⁻⁵ % de Te dans Bi.

que dans la mesure où l'on emploie des matériaux convenables ; il est donc tout indiqué de faire un bon examen des matériaux bruts afin d'éviter des faux frais. Il faut bien remarquer que, dans de nombreux cas, des additions de quantités très minimes d'éléments étrangers peuvent exercer une grande influence sur certaines propriétés des matériaux (¹). La spectroscopie décèle des quantités de l'ordre d'un gramme d'élément étranger pour une tonne de métal ; de telles proportions peuvent jouer un rôle important dans certains cas (Cu, Zn, Pb, Al, Au, Pt,) et on conçoit que leur dosage chimique soit difficile ou même impossible (grande quantité de réactifs nécessaires, donc chances de contamination).

A l'heure actuelle, en Allemagne, certaines usines (fonderies de platine, fabriques d'accumulateurs (²), n'examinent plus leurs produits bruts reçus (Pt, Pb, Sb, Ni, Cd) que par voie spectroscopique ; elles ont constaté qu'elles diminuaient considérablement ainsi leurs frais d'analyses et accroissaient la rapidité du travail. En Angleterre, aux Etats-Unis et dans d'autres pays encore, cet exemple est imité.

Dans les fabriques de couples thermoélectriques pour la pyrométrie, les métaux sont maintenant généralement vérifiés spectroscopiquement. De même, certains pays examinent spectroscopique-

(¹) En Physique, nous sommes habitués à constater de telles influences dans les effets de catalyse, la supraconductivité, etc.

(²) Pour les plaques d'accumulateurs, As, Bi, Fe et Sb en faibles quantités sont très gênants.

CHAPITRE IV

Applications de l'analyse spectrale à des problèmes chimiques ou techniques (¹)

Il serait naturellement impossible d'exposer ici tous les travaux publiés sur les applications de l'analyse spectrale, même si l'on se limitait aux articles parus durant les cinq dernières années. Nous nous sommes contentés de relever, dans l'abondante littérature, quelques applications qui nous ont paru particulièrement intéressantes ou typiques.

§ 1. Recherche de traces d'éléments étrangers dans les métaux soi-disant purs et étude des alliages

Un usage très soigné — cependant bien nécessaire à notre époque de concurrence — n'a de sens

(¹) Il est peut-être bon de rappeler que certains atomes nouveaux ont d'abord été trouvés par leur spectre : Rubidium et caesium (Bunsen et Kirchhoff, 1860), thallium (Crookes, 1861, raie verte), indium (Reich et Richter, 1868, raie indigo), germanium (1885, raie bleue), gallium (Lecoq de Boisbaudran, 1875), le groupe des terres rares (difficulté de leur séparation chimique), les gaz nobles (hélium dans le Soleil, etc.).

ment l'or et les autres métaux utilisés pour les monnaies (aux États-Unis, travaux de Meggers, Kiess et Stimson). En Angleterre, on a étudié les métaux servant à la fabrication des câbles téléphoniques. En France, au Service des Recherches de l'Aéronautique, on dose spectroscopiquement les traces de métaux contenus dans les alliages légers (recherches de H. Triché, 1934). Au laboratoire du professeur Urbain, à Paris, Tr. Negresco a étudié une série d'alliages : Sn-Bi, Pb-Bi, Cu-Si, Fe-Si, Cu-Co, Zn-Cd.

Nous allons développer un peu plus longuement quelques exemples.

Analyse du fer. — Un échantillon de fer très pur (S. J. Lewis 1931), contenant 99,73 % de fer, a révélé à l'analyse chimique :

C (0,015 %), Si (0,001), S (0,045), P (0,02),
Mn (0,039);

l'analyse spectrale y a ajouté :

Cu (0,097), Ni (0,022), Co (0,008), Cr (0,014),
Mo (0,011), Zn (trace), Mg (trace), Ca (trace),
Ga (trace), Pb (0,0007), Sn (0,01), Bi (trace),
Sb (0,0006), As (0,004), V (trace), Tu (trace),
B (0,0002).

Parmi les éléments trouvés spectroscopiquement, certains ont une influence notable sur les propriétés essentielles.

Le fer, avec ses très nombreuses raies, est assez incommode ; pourtant, par comparaison avec un spectre de fer spectroscopiquement pur (ou contenant des impuretés connues), l'analyse qualitative est simple (1).

(1) Les compositions des aciers ou métaux spéciaux ne

Tout récemment (décembre 1934), R. Breckpot a publié d'intéressantes recherches sur les intensités des raies de nombreuses impuretés dans le fer.

Analyse du cuivre. — Un échantillon de Cu pur à 99,964 % manifeste chimiquement des traces de O, Ni, Fe, Pb, Sn et spectroscopiquement (Lewis) on y a ajouté : Bi, Ti, Ca, Mg, Zn. De nombreuses tables très utiles ont été publiées, pour l'analyse du cuivre, par R. Breckpot.

Analyse de graphite. — Après combustion de l'échantillon, il reste 0,043 % de cendre où l'analyse spectrale (Lewis) a révélé et dosé : V, Ti, Si, Fe, Ca (et révélé des traces non dosables de Al, Sb, Ba, B, Cu, Cr, Pb, Mg, Na, Sr, Sn).

Analyse de platine. — Wa. Gerlach a examiné des échantillons de Pt pur technique, Pt pur chimique et Pt pur physique (de trois degrés de pureté différents). On y trouve comme impuretés : Cu, Ag, Pd, Rh, Ni, Ir, Pb, Fe, Ca.

Gerlach ayant découvert un échantillon très pur (seulement un peu de Cu et des traces de Pb et Ca), on a vérifié sa pureté exceptionnelle par des mesures de résistance au voisinage du zéro absolu (Meissner).

Analyse de zinc. — Les impuretés Cu, Pb, Cd, Fe, Sn sortent très nettement pour des teneurs de 0,001 % ; des teneurs de 10^{-4} à 10^{-5} % seraient encore visibles (Gerlach).

Gerlach remarque que, dans une plaque de Zn constituant plus guère maintenant des énigmes difficiles à résoudre !

Pour l'analyse du fer, l'arc est plus sensible que l'étincelle (Scheibe, Gerlach).

examinée, l'impureté fer est répartie d'une façon très irrégulière. Ceci est d'une grande importance pratique, le fer ayant de l'influence sur la corrosion du zinc.

Idem pour l'étain.

Analyse de plomb. — L'échantillon était garanti ne contenant pas d'argent. Gerlach y trouve spectroscopiquement : Cu, Cd, Bi et... Ag ! Ceci prouve que les chimistes feraient bien de vérifier leurs plombs « dépourvus d'argent » et qu'il serait utile aux fournisseurs d'examiner spectroscopiquement leurs produits.

Analyse de l'aluminium. — C'est là un des mé-taux les plus impurs. Dans un aluminium du commerce, on trouve (Gerlach) : Ag, Cd, Cu, Cr, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, V, Zn.

Recherche du tellure dans le bismuth. — La méthode spectroscopique s'applique immédiatement ; les raies λ 2.385,8-2.388,3 Te se manifestent encore pour $2,5 \cdot 10^{-4}$ at % (c'est-à-dire 0,1 γ Te dans 0,07 g de matière).

Recherche de l'antimoine dans le cuivre ou le laiton (Gerlach). — C'est un problème typique où l'identification exige beaucoup de précautions et de réflexion. On emploiera l'arc intermittent ⁽¹⁾ de préférence à l'étincelle. Les raies les plus sensibles de Sb sont : λ 2.528,5-2.598,1 et 2.877,9.

a) La raie 2.877,9 est inutilisable ; elle coïncide avec λ 2.877,8 de Cu ;

b) La raie 2.528,5 se trouve entre les raies du Cuivre 2.529,4 et 2.526,7 et s'y repère facilement ;

⁽¹⁾ Ou l'arc ordinaire, si les électrodes le permettent.

mais elle tombe sur la raie forte de Si λ 2.528,5. Si, comme d'habitude, Si est présent, ce qui se voit à la raie plus forte Si 2.516,1, on ne pourra être sûr de la présence de Sb que si l'intensité de λ 2.528,5 (due à Sb + Si) est supérieure ou égale à celle de Si 2.516,1.

L'impureté fer ne gêne pas : λ 2.529,1 et 2.527,4 Fe sont bien séparées de 2.528,5 et très peu sensibles ;

c) λ 2.598,1 Sb se retrouve aisément entre λ 2.599 et 2.600,4 Cu ; mais une raie assez sensible du fer est en 2.594,4 ; une autre raie intense 2.599,4 du fer est assez loin. Si la dispersion de l'instrument ne sépare pas 2.598,1 et 2.598,4, on comparera les intensités de λ 2.599,4 et 2.598,4 Fe ; on sera certain de la présence de Sb si l'intensité de 2.598,4 est \geq l'intensité de 2.599,4.

Recherche de traces de palladium (Gerlach). — Facile et sensible dans l'arc, par λ 3.404,6 Pd, sauf dans Fe (à cause de λ 3.404,4 Fe), dans Zr (λ 3.404,8 Zr) et Co (λ 3.405,1 Co). Dans Cd et Bi, il faut qu'on puisse séparer 3.404,6 Pd de 3.403,7 Cd et 3.405,2 Bi. Dans l'arc au cuivre, se méfier de la raie faible λ 3.404,7 Cu qui, en présence de Pd, doit paraître anormalement intense (par comparaison avec un arc ordinaire au Cu).

λ 3.405,1 étant la raie la plus intense de Co, on pourra toujours se demander si une raie étrangère mesurée vers λ 3.405 est du Pd ou du Co. On résoudra le problème comme suit : si λ 3.405,1 Co apparaît, 4.121 Co doit aussi être là, de même que 3.453,5 Co. Si 4.121 Co manque, on a sûrement affaire à du Pd.

Si Fe ou Zr se présentent comme impurifiés, on reconnaîtra la présence du palladium si les intensités des raies faibles 3.404,4 Fe ou 3.404,8 Zr sont augmentées.

Recherche du cobalt. — Co se manifeste très bien par λ 4.121,3 [sauf dans le bismuth (4.121,5 Bi) ou le Rhodium (4.121,7 Rh)]; $\lambda\lambda$ 3.609,6-3.634,7 se trouvent malheureusement souvent dans des bandes.

L'étincelle est inutilisable à cause de la raie λ 4.121,5 de l'air (à moins de prendre une série de clichés avec des selfs-inductions différentes : la raie de l'air diminue en intensité, celle de Co augmente lorsque la self est augmentée). L'arc (éventuellement intermittent) est à préférer.

Vérification des substances utilisées pour les déterminations de poids atomiques. — Hönigschmidt (1931) avait trouvé, pour des Ca d'origine différente, des poids atomiques différents, ce qui semblait indiquer des proportions différentes d'atomes isotopiques. La purification était rendue malaisée à cause du peu de matière dont on disposait.

K. Ruthardt (1931) a fait l'analyse spectrale des produits et a montré que les divergences étaient dues à la présence de l'impureté Sr, en quantité variable, d'un échantillon à l'autre. Les déterminations quantitatives ont été faites en combinant la méthode des paires de raies homologues et les mesures photométriques, les raies utilisées étant :

Sr⁺ : $\lambda\lambda$ 4.077,1-4.215,5

Ca : $\lambda\lambda$ 4.283,1-4.289,4-4.298,99.

Un accord quantitatif absolu fut trouvé avec les résultats numériques de Hönigschmidt.

On a aussi examiné des sels d'argent, utilisés pour les mêmes déterminations, et on y a trouvé : Ca (abondant), Cu ($< 10^{-4}$ %), Tl (trace).

Des échantillons de tellure ont aussi été étudiés dans le même but : on y trouve souvent Cu et Ag, avec des teneurs comprises entre 10^{-2} et 10^{-4} % (¹).

Examen spectral des processus de diffusion. — Au laboratoire du professeur von Hevesy, de nombreuses études ont été faites spectroscopiquement sur la vitesse de diffusion de deux métaux l'un dans l'autre. On découpe l'échantillon en zones où l'on détermine la teneur du métal entrant en diffusion.

Gerlach a aussi étudié des questions analogues par l'étincelle de HF permettant un examen local (diffusion du Hg dans les feuilles de Sn, diffusion des solutions salines dans les filtres ou matériaux poreux, etc...).

Intérêt pour la défense nationale. — En 1916, A. de Gramont s'est mis à la disposition des autorités françaises et de l'industrie des armements. En très peu de temps, il leur a fourni la composition des grenades marines et des obus à longue portée ayant bombardé Paris. De même, tous les métaux légers et les aciers spéciaux allemands, qui

(¹) Même par distillations fractionnées soigneuses dans le vide, à des températures proches du point de fusion de Te, l'argent et le cuivre étaient transportés par le tellure ; ce qui montre qu'il ne faut pas avoir une confiance exagérée dans les purifications par distillation dans le vide.

tombaient aux mains des Français, étaient examinés spectroscopiquement et leur composition de suite reconnue⁽¹⁾.

A. de Gramont étudia aussi la question des boussoles. Les boussoles françaises étaient de qualité inférieure aux allemandes : de Gramont montra que c'était dû à des traces de plomb. de Gramont a étudié plus de cent espèces d'aciers aux éléments suivants : Al, B, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si, Ti, Tu, V (*Revue de Métallurgie*, 19, 90, 1922).

§ 2. Analyse locale d'échantillons métalliques

Chimiquement, on ne peut naturellement obtenir que la teneur moyenne des éléments dans l'échantillon total ; on ne peut donc pas dire, en général, si les impuretés sont réparties uniformément ou si des concentrations plus grandes se rencontrent localement. Au contraire, par voie spectroscopique, on peut étudier la composition d'un alliage en un point déterminé, en faisant jaillir une étincelle de HF entre ce point et une fine électrode, par exemple en or pur ; la mise en place exacte de l'étincelle se fait à la loupe. Cette méthode a tout été développée par Gerlach et Schweitzer.

Voici quelques exemples d'applications :

⁽¹⁾ Voir : *Bull. de Rech. et d'Inventions*, n° 9, juillet 1920, 480, Paris (Lahure). On ne trouve de travail analogue dans la littérature d'aucun autre pays ; c'est une œuvre remarquable.

1. Un petit échantillon d'or présentait de tout petits points blanchâtres visibles à la loupe ; l'étude spectroscopique locale de ces points montra qu'il s'agissait d'occlusions de palladium.
2. Dans d'autres cas, on retrouva, dans l'or, de petites taches dues à Hg, Sn, Fe.
3. Etude de barres à un endroit de rupture : montra qu'il y avait, en certains points, excès de zinc.
4. Vérification de la pureté ou de la composition uniforme d'une fonte ; cette étude est aussi précise que simple et rapide, puisqu'il suffit de faire des comparaisons de spectres.
5. Etude des tôles suivant leur épaisseur.
6. Vérification de la pureté d'un petit échantillon en or, suivant son épaisseur. On a pris des spectres successifs d'étincelle de HF au même endroit et on a donc ainsi atteint des couches de profondeur croissante. On a constaté que la surface seule était de l'or pur ; l'intérieur était un alliage.
7. Comportement des impuretés Pb, Cu et Ag dans l'or. Si on introduit du plomb (p. ex. 1 %) dans l'or, le Pb se place entre les grains d'or et cause la fragilité de l'échantillon. Cette idée, émise par L. Nowack en 1926 à la suite d'examen microscopiques, se vérifie très bien spectroscopiquement. Si on brise un échantillon d'or contenant 1 % Pb, les raies du Pb, dans le premier spectre, sont notablement plus intenses que dans un échantillon coupé ; dans une suite de spectres de l'échantillon brisé, l'intensité des raies de Pb va en diminuant, puis reste constante et égale à ce

qui se présente pour un échantillon coupé. Du Pb ajouté à Sn ne manifeste pas cet effet.

Si on ajoute à la fois Pb et Cu (1 %), Cu manifeste exactement la même propriété que Pb. Si on ajoute Ag et Pb (ou Ag, Pb et Cu), l'argent manifeste une répartition homogène dans la masse. Ceci a été vérifié en faisant agir de l'acide nitrique concentré sur la zone de rupture de l'échantillon; l'acide entraîne Pb et Cu, mais pas Ag (protégé à l'intérieur des grains d'or).

On rapprochera ces faits des théories de Tamann sur les « *Schutz- oder Resistenzgrenzen* ».

On ne pourrait assez insister sur l'importance que ces applications pourraient avoir au point de vue métallurgique. En liaison avec la métallographie, l'analyse spectrale peut jouer un rôle dépassant de loin celui de la chimie.

§ 3. Etude spectroscopique des eaux minérales

Nous avons déjà indiqué à la page 41, les travaux de Bossuet sur la détermination des faibles teneurs en alcalins rares. Des examens d'eaux minérales ont été faits par différents spectroscopistes. L'auteur a, en particulier, examiné un grand nombre de résidus d'eaux de la province de Liège; les compositions de ces eaux sont très diverses, les éléments suivants se trouvant le plus fréquemment : Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr. La présence de certains de ces éléments peut être inté-

ressante au point de vue de la géologie et de la biologie. D'autres auteurs (Fresenius et Gerlach) évaporent une grande quantité d'eau et analysent finalement l'eau très chargée, avec une étincelle pour solution.

Au laboratoire de Fresenius à Wiesbaden, les analyses d'eaux minérales sont, depuis quelques années, faites spectroscopiquement avec grand succès. Fresenius a voulu notamment rechercher le contenu en Cs et Rb de l'eau de la Dürkheimer Maxquelle, répétant ainsi l'expérience historique de Bunsen-Kirchoff. Il a suivi une technique assez compliquée et trouvé finalement qu'un kilogramme d'eau de la Maxquelle contient :

1,1 mg de Rb et 0,8 mg de Cs.

Avec sa technique, Fresenius aurait pu mesurer des proportions encore six fois plus faibles.

Après un séjour suffisamment long dans des bouteilles faites de certains verres, on retrouve dans les eaux, des traces de métaux (par exemple : Mn, Ni, Sn, B...) dues au verre. Les firmes vendant des solutions standards spectroscopiques emploient maintenant des flacons en verre spécial. L'auteur a observé fréquemment dans des solutions, des traces de B, Cd, Zn, ..., dues aux récipients (fait vérifié par l'analyse spectrale des verres constituant les vases).

L'étude comparative de certaines eaux fournit naturellement des documents relatifs à l'origine de ces eaux. Remarquons enfin qu'on retrouve, dans l'eau, un grand nombre d'éléments, certains n'entrant qu'en proportion très faible. Comme les

plantes se nourrissent des sels dissous dans l'eau du sol, on doit s'attendre à y trouver un grand nombre d'éléments ; c'est effectivement ce qu'on observe.

Si l'on fait bouillir de l'eau dans un récipient quelconque (métal, porcelaine, etc...) certains constituants du vase pénètrent dans l'eau (clivé 9) ; voir à ce sujet le travail de Vivario et Swings sur les eaux de la région de Spa.

§ 4. Applications à la minéralogie et à la géochimie

Depuis 1884 (Hartley), l'analyse spectrale a été appliquée fréquemment aux minéraux ; on trouvera de nombreuses références dans A. Fitch, *Spectrum Analysis in Mineralogy*. Ici, nous voulons simplement indiquer quelques applications récentes ⁽¹⁾ ; dans ces dernières années, la détermination des éléments présents à l'état de trace est devenue très importante en géochimie (Ecole de Goldschmidt à Göttingen, etc...) et la spectroscopie est la seule méthode bien adaptée au problème ⁽²⁾.

On a utilisé à peu près toutes les sources lumi-

⁽¹⁾ Signalons ici, pourtant, les recherches de Zambonini et Carobbi sur la constitution des laves du Vésuve (1936). Voir, à la page 64 de cet exposé, la méthode de Gramont. — A. de Gramont a notamment étudié les minéraux de Madagascar et y a décelé, par la flamme oxyacétylénique : Ag, Bi, Cu, Cr, Cs, Ga, Fe, Ni, Pb, Mn, Sn, Tl.

⁽²⁾ L'étude des réfractaires est aussi très courante.

neuses ; en fait, on ne peut pas donner de conseil tout à fait général relativement au choix d'une excitation déterminée : il n'y a pas de « meilleure » méthode. Cela dépend du problème et des habitudes de l'opérateur.

Nous avons déjà indiqué, à la page 65, la technique suivie généralement par Schneiderhöhn, Cissarz et Moritz à l'Institut de Minéralogie de Frbourg en Brigau, où la majeure partie des recherches géochimiques est faite par voie spectroscopique. Signalons quelques travaux faits de cette façon :

1. L'étude de la distribution des différents éléments dans un profil d'une mine de cuivre de Mansfeld, en fonction des limites de stratification (Cissarz, 1930).
 2. L'étude systématique des bauxites (Moritz) au point de vue de la détection de Ga et Sc.
 3. L'étude de la distribution du platine dans les roches des dépôts métallifères sud-africains (Schneiderhöhn et Moritz, 1931).
 4. L'examen de très petits échantillons d'allopalladium et de clausthalite et la comparaison de leur composition, surtout en ce qui concerne Hg et Pt (Cissarz).
 5. L'étude systématique des sulfo-stannates de Bolivie et la relation entre leurs compositions et les différents dépôts (Moritz).
 6. L'examen de la composition des minerais des mines de Tsumeb, de celle de East-Pool (Moritz), etc...
- Au laboratoire de Göttingen, le professeur Goldschmidt et ses collaborateurs ont fait de remar-

quables travaux sur les composants de la crotite terrestre. Ils emploient l'arc ordinaire entre électrodes de carbone ou de cuivre ; sur la cathode, ils déposent une quantité déterminée de la substance à analyser. On laisse brûler l'arc jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de substance ⁽¹⁾ et on compare alors avec les spectres de substances témoins à concentrations déterminées.

On peut aussi étudier par l'étincelle de HF les substances minérales réduites en poudre.

Citons, pour terminer, la recherche de traces de béryllium dans des minéraux très divers, par H. Fesefeld (1929) ; les travaux de Wild (1927) pour retrouver les composants qui colorent les pierres précieuses ; les recherches de Geilmann-Brünger (1931) sur le germanium dans les minéraux.

§ 5. Recherches diverses

1° Traces de métaux dans les huiles, les parafines, les aliments (recherche du bore, par exemple), les conserves, le lait (Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn, Ti, V, Zn ; Zbinden, 1931), les champignons (Ag abondant, Cu, Li, Fe, K, Ca ; Ramage, 1930), les farines (Ramage, 1929), les venins de serpent (de Gramont retrouve du Zn abondant dans le venin de cobra), le papier (cendres de billets de banques), les verres (cliché 10), le caoutchouc, les réfractaires ;

⁽¹⁾ Les éléments à point de fusion bas se vaporisent d'abord.

2° Nombreuses applications judiciaires : composition de très petits échantillons de dorure [Gerlach ⁽¹⁾], par HF], discussions à propos d'authenticité de peintures (recherche de traces de certains éléments dans les pigments), cas d'empoisonnements, etc... (voir chapitre suivant) ;

3° Etude comparative des compositions des algues, bitumes et pétroles ;

4° Recherches archéologiques : composition de matériaux, de pigments, etc... ; Scheibe réussit, par exemple, à montrer spectroscopiquement que certaines pièces de monnaie considérées comme de haute valeur numismatique, sont fausses ;

5° Etude des poussières de l'air des grandes villes et notamment de leur contenu en métaux (Hartley) ;

6° Etude des métaux présents dans les combustibles (Thee, 1930).

⁽¹⁾ Il s'agissait de savoir si une bande de cigare était authentique ; Gerlach utilisa seulement 1 mm² de la dorure sur papier (moins de 1 milligramme).

Dans la littérature assez abondante, nous avons seulement choisi quelques exemples publiés tout récemment par Wa. et We. Gerlach.

§ 1. Les traces de métaux dans l'organisme humain ⁽¹⁾

1° *Argent.* — Cet élément, très sensible dans le spectre, manifeste très bien, dans l'étincelle de HF ⁽²⁾, ses raies λ 3.280,7-3.383,9 ⁽³⁾. Sa détection est utile notamment dans des cas de maladies industrielles ou d'intoxications dues à des médications à base d'argent.

Dans un cas de diagnostic discuté médicalement depuis très longtemps (l'origine d'une pigmentation), Wa. et We. Gerlach employant un échantillon de peau de 2 mm de long, 1 mm de large et 1,5 mm d'épaisseur, ont pu déceler nettement l'argent sur deux clichés (un pris directement en HF, l'autre après traitement à l'acide nitrique) et donner le résultat indiscutable en dix minutes ;

2° *Aluminium.* — Se montre aisément par ses raies 3.944,0 et 3.961,5 apparaissant entre les raies H et K de Ca⁺ (λ 3.933,7 et 3.968,5). Cet élément est spécialement abondant dans les poumons lors des maladies dues aux poussières ;

⁽¹⁾ On sait que les traces de métaux se sont révélées d'importance capitale pour la question des pigments aniaux ou végétaux, pour l'étude des diastases, etc.

⁽²⁾ Prendre quelques précautions si l'électrode opposée est en or, ce métal contenant souvent de l'argent.

⁽³⁾ Employer une fente très fine pour éviter les bandes.

CHAPITRE V

Applications de l'analyse spectrale à des problèmes biologiques

Le nombre de publications parues en ces quelques dernières années, dans lesquelles on applique les spectres d'émission à la biologie ou aux sciences connexes, est devenu si grand qu'il faudrait tout un volume pour les exposer.

Nous avons déjà indiqué, précédemment, les différentes techniques employées (voir p. 116). Lewis, partant de spectres d'arc, a étudié notamment les cristallins d'animaux atteints de cataracte ; il a aussi traité d'autres problèmes intéressants (action de l'aluminium, etc...). Ramage et Sheldon, suivant leur méthode, observèrent la teneur anormalement élevée en baryum dans la chorôïde des boeufs, etc... Signalons encore les beaux travaux, importants pour la phytochimie et l'hygiène alimentaire, sur les traces de métaux dans les fruits et leur répartition au sein du fruit même (voir aussi paragraphe E du chapitre précédent).

Nous n'examinerons ici que deux questions :

- a) Les traces de métaux dans les organes, sécrétions et excréments du corps humain ;
- b) Les applications à la médecine légale, à l'électropathologie et aux maladies industrielles.

3°) Or. — Cet élément est particulièrement intéressant, parce qu'il est souvent utilisé comme médicament et qu'on désire savoir s'il se transmet spécifiquement à un organe déterminé. Les raies $\lambda\lambda$ 2.675, 9-2.428, 0 de l'or sont très sensibles; on les retrouve dans les spectres de nombreux organes (poumons, foie, reins, rate, ganglions lymphatiques, intestins, testicules...) de tuberculeux traités par des préparations contenant de l'or (sanocrysine, solganal, ...); l'or se manifeste très bien un mois après absorption du médicament.

La répartition est différente d'un tissu à l'autre; il y a donc intérêt à faire des mesures quantitatives (1); celles-ci ont été faites par le principe des lignes homologues, le plomb étant utilisé comme élément de comparaison pour les organes et le zinc pour le sang et l'urine (2). Voici le résultat de l'examen d'un cadavre de tuberculeux traité par le solganal (3) :

Organe	Quantité en mg pour l'organe complet
Cœur	1
Poumons	1.700
Foie	34
Rate	11
Reins	6

(1) De telles mesures ont aussi été faites sur différents animaux (lapins, cobayes) traités à la sanocrysine ou au solganal.

(2) La sensibilité est fortement accrue en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique.

(3) L'analyse spectrale est si précise que Wa. et We. Gerlach distinguaient encore une nette différence entre 12 et 14 γ d'or.

Ce tableau montre que la préparation s'est bien portée sur les poumons; la répartition de l'or y est d'ailleurs très différente d'un point à l'autre, les grandes densités en or se rencontrant dans les domaines ravagés par la tuberculose.

Remarquons que le contenu en or dépend, dans chaque organe, de l'époque à laquelle l'or a été administré. Il semble bien qu' aussitôt après absorption, l'or se présente surtout dans les reins.

On comprend combien la méthode peut ouvrir des horizons nouveaux aussi importants du point de vue pratique que du point de vue théorique, surtout par la possibilité qu'elle fournit de déterminer les répartitions quantitatives;

4° *Bismuth*. — La recherche du Bi est moins simple que celle de Ag, Al ou Au. On a notamment étudié la répartition topographique du Bi dans les kystes, dans les gencives, etc...;

5° *Cuivre*. — Élément commode à détecter grâce à ses raies intenses $\lambda\lambda$ 3.247, 5-3.274, 0. On sait que le cuivre est un des métaux lourds qui, en ces dernières années, ont été le plus étudiés aussi bien au point de vue physiologique qu'au point de vue anatomo-pathologique. On retrouve le cuivre en plus ou moins grande quantité partout dans le corps humain, surtout dans le foie et la bile; il joue un rôle particulièrement important dans certaines affections (cirrhose du foie). Son rôle n'est pas encore très clair. De très nombreuses observations spectroscopiques ont été faites par Wa. et We. Gerlach; elles sont en accord parfait avec les déterminations électrolytiques;

6° *Fer*. — Cet élément est extraordinairement

sensible dans l'étincelle de HF. A tel point que pour certains organes (la rate, par exemple) le spectre du fer montre tant de raies ultra-violettes qu'il peut être difficile de déceler d'autres éléments. Si, par exemple on soumet une goutte de sang à l'étincelle de HF, on obtient un spectre très complet du fer.

Le dosage du fer peut être intéressant, la teneur se modifiant dans certains cas pathologiques (par ex. en cas d'hémochromatose, un échantillon de foie montre un spectre très intense du fer, alors que le foie normal manifeste à peine deux ou trois raies de Fe).

Expériences sur certaines pigmentations de la peau dues à Cu et Fe;

7° *Mercur.* — Il faut pouvoir bien séparer la seule raie utilisable λ 2.536,5 de Hg de la raie λ 2.535,6 du phosphore.

De nombreux cas d'empoisonnement par le Hg ont été étudiés; les tissus divers montrent le Hg (poumons, intestins, foie, reins, cerveau, moelle épinière...), dans le cas de certaines cures au mercure.

On a aussi fait des déterminations quantitatives du Hg dans les urines. Ce problème peut être très important dans le cas des empoisonnements industriels contestés (*) ou bien pour examiner si, lors d'un traitement au mercure, les reins évacuent cet élément régulièrement ou pas. 16 γ par litre se manifestent encore.

(*) Par exemple, si le patient n'est plus dans l'industrie du mercure au moment des troubles.

8° *Manganèse.* — Raies utilisées: λ 4.030,8, 2.576,1, 2.593,7 et 2.605,7. La détection de cet élément est intéressante pour étudier les effets physiologiques de petites quantités de Mn et surtout pour discuter les cas d'empoisonnements industriels (dans les mines de bioxyde de manganèse, les fabriques de piles pour lampes de poche, etc...). 5. 10⁻⁴ % se manifestent bien dans les urines et le sang;

9° *Plomb.* — Raies utilisées: λ 3.683,3; 3.639,6; 2.833,1; 2.663,2; 2.614,2. Le plomb est important à déceler dans les cas de maladies industrielles; il a fait l'objet de nombreuses recherches de Bayle et Amy, Bell, Blair, Wa. et We. Gerlach, Klostermann, Wood... (étude des organes suivants: gençives, estomac, intestins, ganglions lymphatiques, os, foie, cerveau, cœur, rate...).

10° *Silicium.* — Raies les plus sensibles: 2.516,1 et 2.881,6 Å. Élément abondant dans les poumons (à cause des poussières de l'air respiré); il se manifeste spécialement abondant dans certaines régions pulmonaires lors d'affections industrielles;

11° *Thorium.* — Élément assez difficile à déceler; raies U.V. en HF: λ 2.837,3 et 2.832,5; la raie visible λ 4.019,1 est souvent gênée par des bandes. On a étudié spectroscopiquement le Th dans des kystes; on en a aussi trouvé dans toute une série d'organes.

§ 2. Applications à la médecine légale, à l'électropathologie et aux maladies industrielles (1)

1. *Etude spectrale des blessures causées par des armes à feu* (2). — Les traces métalliques (Cu, Ni, Pb, Sn...) laissées par une balle dans les tissus, à l'entrée ou à la sortie du projectile, sont très différentes ; on peut donc résoudre spectroscopiquement la question de savoir si une personne a été atteinte par un coup de feu, de face ou de derrière (3). Wa. et We. Gerlach ont fait de belles études des tissus tout le long du trajet des projectiles (entrée, sortie et trajet intérieur).

2. *Applications à l'électropathologie*. — Comme l'a bien montré Jellinek dans son ouvrage *Elektrische Verletzungen* (1932), la recherche des traces de métaux est très importante dans le cas des accidents électriques ; d'ailleurs, les méthodes chimiques sont souvent impuissantes à fournir les renseignements désirés.

Wa. et We. Gerlach ont étudié la métallisation des tissus et vêtements à l'entrée et la sortie du courant, dans de nombreux cas d'électrocution ou

(1) Quelques applications de ce genre ont déjà été signalées au paragraphe précédent.

(2) Wa. et We. Gerlach, Schwarzscher, Bayle-Amy...

(3) Remarquons qu'on peut aussi reconnaître un malade par la détermination des éléments rares (Ag, Zr, V, Sc...) dans les débris trouvés d'un projectile et la comparaison avec des munitions découvertes (par exemple le Hg dans un projectile Fiobert).

d'accidents dus à la foudre. Ils ont bien montré combien la méthode spectroscopique est apte à fournir des renseignements de la plus haute importance pour l'interprétation des questions de l'électropathologie, non seulement au point de vue scientifique pur, mais encore au point de vue pratique ou judiciaire.

3. *Recherches spectrales relatives aux affections pulmonaires causées par certaines poussières*. — Ces maladies industrielles sont particulièrement du ressort de l'analyse spectrale. De nombreux cas ont été étudiés : chez les mineurs des mines de cuivre, de spathfluor, de charbon, ... ; chez certains troubles respiratoires dus à des poudres pour usage domestique ; etc...

en λ 5.760 et 5.400 ; ce sont les bandes de l'oxyhémoglobine. Si nous réduisons cette solution par un réducteur quelconque, il ne reste plus qu'une seule bande en λ 5.550 (hémoglobine). En réoxydant (en remuant simplement dans l'air), on retrouve les deux bandes 5.760 et 5.400. Si on introduit de l'oxyde de carbone (gaz d'éclairage, par exemple), les deux bandes se déplacent vers le violet en λ 5.680 et 5.390 Å (bandes de l'hémoglobine oxy-carbonée⁽¹⁾). Si, à de l'oxyhémoglobine diluée, on ajoute quelques gouttes d'une solution fraîche de ferrocyanure de potassium, on n'observe plus qu'une bande en λ 6.340 (méta-hémoglobine). Par quelques réactions simples, on passera à :

l'hématine (λ 5.820 et 5.470)
 l'hémochromogène (λ 5.590 et 5.290)
 et l'hématoporphyrine (λ 6.030 et 5.550)

Pour la spectrographie d'absorption, nous nous contenterons d'un exposé relativement court, par comparaison avec la spectrographie d'émission (v. Avertissement, p. 11).

§ 1. Quelques mots sur les propriétés des plaques photographiques⁽²⁾

Définitions. — On appelle *opacité* O d'un écran

(¹) Moyen rapide de déterminer un cas d'empoisonnement par gaz d'éclairage.

(²) Pour des détails sur cette question, voir les belles recherches de Fabry et Buisson, ou l'ouvrage de Sensitométrie de Moreau, ou encore ORNSTEIN-BUNGER-MOLL, *Objektive Spektrophotometrie*.

CHAPITRE VI

Analyse par spectre d'absorption

Par spectres d'émission, nous avons pu déterminer, du moins en général, les éléments constitutifs d'une substance que nous avions portée à la luminescence. Pour les composés moléculaires où l'on désire laisser les molécules parfaitement intactes, on pourra souvent obtenir de précieux

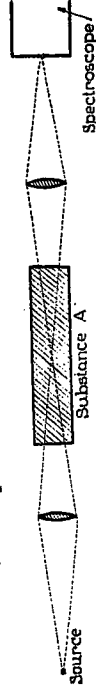


Fig. 15.

renseignements par spectrographie d'absorption.

Pour obtenir un spectre d'absorption d'une substance A (fig. 15) nous examinerons spectrographiquement, la portion de lumière issue d'une source S et ayant traversé A.

Nous sommes, depuis longtemps déjà, habitués à certains spectres d'absorption bien caractéristiques : si nous diluons du sang dans de l'eau, nous constatons l'apparition (1) dans le spectre, de deux bandes d'absorption dont les maxima se trouvent

(1) En choisissant une dilution et une couche absorbante convenables.

(fig. 16) en un point déterminé et pour une longueur d'onde déterminée, le rapport :

$$O = \frac{\text{intensité d'un faisceau lumineux incident } I_0}{\text{intensité transmise } I}$$

On appelle *densité* D d'un écran, le logarithme décimal de l'opacité :

$$D = \log_{10} O = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

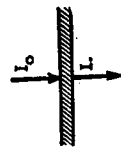


FIG. 16.

Des écrans de densité 0, 1, 2, 3, 4, ... transmettent respectivement

$$I_0, \frac{I_0}{10}, \frac{I_0}{100}, \frac{I_0}{1000}, \frac{I_0}{10000}, \dots$$

Courbe de Hurter-Driffield (H. D.)

Supposons qu'une émulsion photographique ait été impressionnée, révélée, fixée, lavée, séchée ; en chaque point, il y a un noircissement déterminé, donc une densité déterminée. Traçons un diagramme en portant en ordonnées les densités D et en abscisses les logarithmes décimaux des éclaircissements ayant causé les noircissements de la pla-

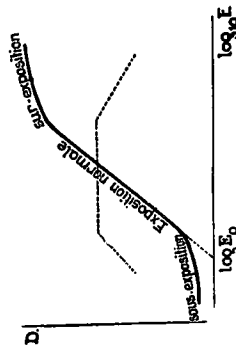


FIG. 17.

que ; ce diagramme est appelé *courbe de Hurter-Driffield* de l'émulsion (fig. 17). La partie rectiligne est la « zone d'exposition normale » ; la partie concave vers les ordonnées positives, est la « région de sous-exposition » ; le haut de la courbe correspond à la « sur-exposition ».

La courbe pointillée représente l'allure de la variation du coefficient angulaire de la tangente à la courbe de H. D.

Dans la zone d'exposition normale, on a, entre la densité et le logarithme de l'éclaircissement, une relation linéaire :

$$D = A + \gamma \log E$$

γ étant le coefficient angulaire de la partie rectiligne.

Ce coefficient est universellement connu sous le nom de « gamma » ou « coefficient de contraste ». Considérons deux émulsions ayant respectivement pour parties rectilignes A_1B_1 et A_2B_2 (fig. 18) ; soient γ_1 et γ_2 les coefficients angulaires correspondants. Pour des éclaircissements E' et E'' de rapport déterminé, on constate que la différence des densités sur A_2B_2 (différence B_2C_2) est plus grande que la différence B_1C_1 sur A_1B_1 . (Ces différences de den-

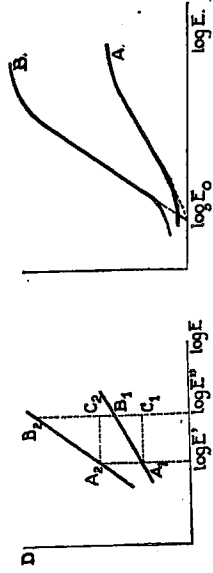


FIG. 18.

FIG. 19.

sités sont proportionnelles au coefficient angulaire.) Le « gamma » correspond donc bien à la notion intuitive de contraste.

Le gamma est aussi appelé *coefficient de développement*. Une augmentation de la durée de développement fait en effet passer d'une courbe telle que A à une courbe B (fig. 19); on voit que le γ augmente avec le temps de développement; il tend vers une valeur-limite désignée d'habitude par γ_{∞} obtenue en poussant à fond le développement (sans aller toutefois jusqu'au voile chimique). Lorsqu'on parle du γ d'une émulsion, il s'agit d'habitude du γ_{∞} .

On remarque aussi que, en faisant varier la durée du développement, les parties rectilignes se croisent toujours en un point très voisin de l'axe des abscisses. Si l'on désigne par $\log E_0$ l'abscisse de ce point, on a pour l'équation de la zone d'exposition normale :

$$D = \gamma \frac{\log E}{\log E_0}$$

E_0 est appelé *inertie* ou *facteur de sensibilité* de l'émulsion considérée; E_0 est d'autant plus petit que la plaque est plus sensible.

La *sensibilité* est souvent définie par :

$$\text{sensibilité} = \frac{1}{\log E_0}$$

E_0 étant exprimé en bougies internationales placées à un mètre.

Courbe D ($\log t$). — C'est la courbe analogue reliant D au logarithme du temps d'exposition. La courbe est analogue à la figure 17, mais le coeffi-

cient angulaire de la partie rectiligne est différent de γ ; nous le désignerons par γ' et poserons :

$$\gamma' = p\gamma;$$

le coefficient p est le *coefficient de Schwarzschild* de l'émulsion (de l'ordre de 0,9).

Le fait que, généralement, γ' est différent de γ est très important; beaucoup d'erreurs ont été faites à la suite de confusion entre les courbes D ($\log E$) et D ($\log t$). En fait, si on multiplie la durée d'exposition par N, on n'obtient pas le même noircissement que si on multiplie l'éclairément par N en gardant la durée constante.

Les coefficients γ et γ' varient fortement avec la longueur d'onde, notamment dans l'ultra-violet.

Mesure rapide du Gamma. — La connaissance du γ pour une région de longueurs d'onde déterminée est souvent importante; il y a d'habitude avantage à avoir le plus grand contraste possible, de manière à bien observer le détail des spectres ou à rendre les mesures (micrométriques ou photographiques) plus faciles.

La méthode suivante, appelée « méthode des coins croisés » est très rapide. Pour faire varier l'éclairément E, on emploie un écran prismatique gris neutre (coin sensitométrique). Ce coin est un prisme de très petit angle taillé dans un verre absorbant ou réalisé par une lame prismatique de gélatine, dans laquelle est uniformément réparti un pigment noir à l'état d'extrême division (encre de Chine, par exemple). On superpose un coin symétrique en verre non absorbant (fig. 20).

D'après la définition du coin, on a :
 $\delta_x = \text{densité du coin à la distance } x \text{ de l'arête} =$

$$\log \frac{E_0}{E} = Kx ;$$

K est la « constante » du coin. On impressionne une plaque de l'émission en question, sous le coin sinuométrique. Lorsque cette plaque a été révélée, fixée, lavée et séchée, on la place sous le coin neutre, perpendiculairement à la position suivant laquelle on l'a impressionnée. Goldberg a montré que si on place sous ces deux absorbants, une plaque sensible quelconque (ou un papier photographique) et si on impressionne celle-ci, la

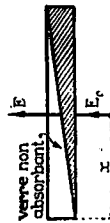


FIG. 20.

coin. Si E_0 est la densité d'énergie lumineuse incidente, on a :

$$E_x = E_0 \cdot 10^{-K(a-x)}$$

ou

$$x = a - \frac{1}{K} \log E_0 + \frac{1}{K} \log E_x = C + \frac{1}{K} \log E_x$$

C étant une constante.

La densité D produite est une certaine fonction $f(x)$;

b) Cliché obtenu par impression à travers l'émission impressionnée et le coin tourné de 90°.

En un point quelconque A, on a :

$$D_1 = K(a-y) + f(x),$$

D_1 étant la densité de l'ensemble du coin et de l'émission.

Pour un lieu de points de densité D_1 égale, on a :

$$K(a-y) + f(x) = \text{constante}$$

D'où

$$y = \frac{1}{K} \cdot f\left(C + \frac{1}{K} \log E_x\right) + C_1 ;$$

sauf translation des axes, cela revient à

$$y = \frac{1}{K} f\left(\frac{1}{K} \log E\right).$$

Posons : $x_1 = \frac{1}{K} \log E$. Il faut démontrer que

l'on a :

$$\frac{dy}{dx_1} = \frac{dD}{d(\log E)}.$$

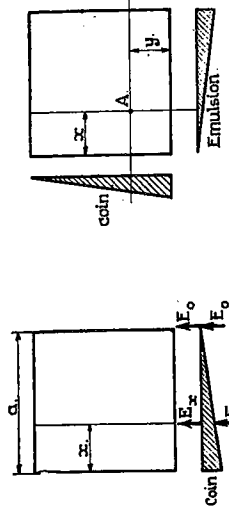


FIG. 21a.

FIG. 21b.

courbe des points d'égale opacité de cette plaque a une partie rectiligne dont le coefficient angulaire est précisément le *gamma* de l'émission à étudier. Démonstration (voir fig. 21a et 21b).

a.) Cliché obtenu par impression à travers le

Or, on a :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{K} f(x) \right] = \frac{1}{K} \cdot \frac{df}{d \log E} \cdot \frac{d \log E}{dx}$$

$$= \frac{df}{d \log E} = \frac{dD}{d \log E}$$

On obtient donc bien le gamma de l'émulsion considérée en mesurant le coefficient angulaire de la partie rectiligne de la plaque auxiliaire de Goldberg.

En fait, au lieu d'une plaque auxiliaire, on peut utiliser un papier à très fort contraste qui dessine très bien les points d'égale opacité. Pour plus de précision, on peut tracer ces points au moyen d'une petite fenêtre rectangulaire (environ 2 mm²) découpée dans un papier impressionné; on s'arrange pour que la teinte au milieu du petit rectangle soit la même que sur le papier impressionné qui l'entoure. C'est ce procédé que nous employons constamment à l'Observatoire de Cointe pour nos essais de plaques photographiques.

Variation de la sensibilité avec la longueur d'onde. — Il y a actuellement, dans le commerce, de nombreuses espèces de plaques photographiques :

Ordinaires ;

Orthochromatiques ;

Panchromatiques ;

Pour le rouge extrême ;

Pour l'infra-rouge ;

A grain fin ou gros ;

Au bromure, au lactate, ... d'argent, etc...

Il faut naturellement savoir choisir la plaque

photographique convenant au domaine de longueurs d'onde qui intéresse. Actuellement on a des plaques permettant de photographier jusqu'à 11.500 Å (1,15 μ).

Il existe de nombreux appareils assez simples pour tracer le diagramme de la sensibilité en fonction de la longueur d'onde; généralement, les fabricants d'émulsions photographiques fournissent ces renseignements.

Microphotomètres. — Leur but est la mesure de l'intensité lumineuse en un point; par suite, on pourra les utiliser pour mesurer les noircissements des clichés photographiques. Il y a des microphotomètres de nombreux types :

a) A pile thermoélectrique ;

b) A cellule photoélectrique (avec ou sans amplification) ;

c) A résistance au sélénium ;

d) Visuels $\left\{ \begin{array}{l} 1. \text{ à coin neutre,} \\ 2. \text{ à nicols croisés,} \\ \text{etc...} \end{array} \right.$

§ 2. Technique de la spectroscopie d'absorption

Une loi fondamentale est la suivante : si on modifie la concentration d'une substance absorbante (au sein d'un solvant non absorbant), le spectre d'absorption ne sera pas changé si on modifie en sens inverse l'épaisseur de la couche traversée.

Types de bandes d'absorption :

- a) Vapeurs ou gaz à faible pression : bandes à structure de raies ou bandes continues ;
- b) Liquides ou solides : bandes toujours continues.

Représentation. — On portera en abscisse la longueur d'onde (ou le nombre d'ondes) et, en ordonnée, soit le pourcentage de lumière transmise, soit la valeur de $\log \frac{I_0}{I}$, soit la valeur du coefficient d'extinction ε . Celui-ci est défini par $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c}$, c étant la concentration, et d l'épaisseur (unités à convenir).

La forme de la courbe permet fréquemment d'identifier la substance (analyse qualitative) ; les valeurs des transmissions donnent alors la teneur (analyse quantitative).

Tubes absorbants pour liquides. — On utilise des cuves à faces planes, parallèles et à épaisseur constante, ou bien des cuves à épaisseur réglable (type de Baly, ou de Jobin-Yvon, etc...). On a aussi créé récemment des modèles très divers de tubes (modèle Twyman, par exemple).

Tubes absorbants pour vapeurs (fig. 22). — Le tube est en quartz fondu ; on introduit, par distil-

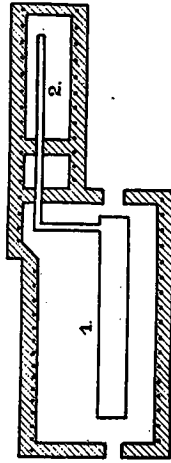


FIG. 22.

lation dans le vide, la substance dont on veut étudier la vapeur. Un four électrique 1 règle la température et un four 2, la pression de cette vapeur. Par exemple, pour étudier la vapeur diatomique de sélénium, on prendra :

Température du four 1 : env. 700° ;

Température du four 2 : env. 300 à 400°.

Il faut prendre des précautions pour les distillations : vide très prononcé, piège à air liquide, etc.

Sources lumineuses :

a) Sources de lumière continue :

1. Dans le visible : filament incandescent (lampe à ruban de tungstène ou lampe pointolite) ;

2. Dans l'infra-rouge : filament de Nernst (filament incandescent, sans ampoule) ;

3. Dans l'ultra-violet : ruban incandescent dans une ampoule de quartz ou avec fenêtre de quartz (pour $\lambda > 2.800$) ou, de préférence, un tube à hydrogène (spectre continu de la molécule H_2 s'étendant sur tout l'ultra-violet) ;

b) Sources à raies : on emploie d'habitude une étincelle entre électrodes en acier au nickel (inconvénient : certaines régions sont pauvres en raies), en acier au tungstène (préférable) ou encore du type de Jones.

C'est le problème qui permettra de décider pour une source continue ou une source de raies.

Tracé des courbes d'absorption. — 1. Dans le domaine visuel, on peut tracer les courbes d'absorption au moyen d'un simple spectrophotomètre visuel ou d'un spectroscope à couple thermoelectrique ou à cellule photoélectrique. Nous reportons le lecteur, pour le détail et pour des

exemples de courbes tracées de cette façon, au mémoire de P. Gilard, P. Swings et H. Brasseur (*R. U. M.*, 1934) sur les verres colorés utilisés pour la signalisation lumineuse de jour.

2. Méthode photographique: tout comme dans la spectroscopie d'émission, chaque opérateur est amené à adapter la technique au problème qui lui est posé. Voici le principe d'une excellente méthode, celle des spectres couplés:

On photographie successivement les couples suivants de spectres juxtaposés, de même durée d'exposition t_0 (1);

- | | |
|---|--|
| { | 1. Spectre d'absorption; |
| | 2. Spectre sans absorbant, éclairagement complet; |
| { | 1. Spectre d'absorption; |
| | 3. Spectre sans absorbant, réduit dans un certain rapport α ; |
| { | 1. Spectre d'absorption; |
| | 4. Spectre sans absorbant, réduit dans le rapport β ; |

Etc...

On examine pour quelles longueurs d'onde il y a égalité d'intensité dans les deux spectres de chaque couple. Si on dispose d'un microphotomètre, on peut, en faisant un enregistrement photométrique de chaque spectre, interpoler entre les coefficients α , β , etc.

Le tout revient donc à faire une gamme de

(1) Certains montages optiques spéciaux permettent d'obtenir, simultanément, les deux spectres d'un couple, de sorte que les variations éventuelles de la source lumineuse n'ont aucun effet.

spectres 2, 3, 4, ..., de coefficients α , β , ..., bien déterminés (1). Il y a, pour cela, une multitude de techniques.

Exemples de procédés simples:

a) Applicables aux sources continues ou discontinues:

1. Ecrans en quartz platiné à zones d'opacités connues;

2. Diaphragmes déterminés placés devant la lentille de chambre du spectrographe;

3. Secteur tournant;

4. Nicols croisés (Loi $I = I_0 \sin^2 \alpha$). Etc.;

b) Applicables seulement aux sources continues: une méthode simple est celle de la variation de l'ouverture

de la fente du spectrographe; on peut, soit faire des spectres successifs, 2, 3, 4, ..., avec différentes largeurs de fente (méthode Gilard-Swings), soit — ce qui est plus rapide et plus sûr — placer, devant la fente largement ouverte, un écran métallique du type de la figure 23 (méthode Ornstein). Dans cette dernière technique, tous les clichés 2, 3, 4, ..., sont pris d'un seul coup; il faut naturellement veiller à ce que la fente soit éclairée d'une façon bien homogène suivant sa hauteur, et à ce que la source lumineuse soit bien constante.

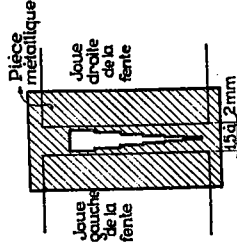


Fig. 23.

(1) Si les deux spectres d'un couple ne sont pas photographiés simultanément, il faut veiller aussi à la constance de la source lumineuse.

§ 3. Quelques applications

Le fondateur de la spectrophotométrie d'absorption est le physiologiste de Tübingen K. Vierordt qui, en 1873, publiait un premier traité *Die Anwendung des Spektralapparats zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse*, suivi en 1876 par *Die quantitative Spektralanalyse*.

A. Hémoglobine et substances dérivées. — Le spectre de l'oxyhémoglobine O₂-Hb à deux bandes d'absorption dans le visible, a été trouvé en 1862 par Hoppe-Seyler. En 1873, K. Vierordt traçait la courbe d'absorption quantitative, examinait le sang de nombreux animaux et s'occupait d'un ensemble de questions qui ont occupé, depuis lors, des centaines de chercheurs.

L'oxyhémoglobine a des maxima d'absorption en λ 5.760-5.400-4.140 (la plus intense) 3.440 et 2.750 (notamment travaux de Newcomer et Viès). Tout récemment, (1934) T. Tucholski et A. Wołoszczuk, à Poznań, ont repris l'examen spectrophotométrique de O₂-Hb provenant de l'homme, du cobaye et de la grenouille; la structure des bandes est sensiblement identique; mais, à même concentration, les coefficients d'absorption des solutions aqueuses d'O₂-Hb d'origines différentes, sont différents. On a fait également, dans ces dernières années, de belles recherches spectrophotométriques sur la concentration en Hb chez les différents individus et sur la marche de la réduction de O₂-Hb dans les tissus vivants.

Le spectre de l'hémoglobine réduite a été trouvé

en 1865, par Stoke et mesuré quantitativement par Vierordt quelques années plus tard. Il y a deux bandes d'absorption: l'une large vers λ 5.550 (remplaçant les deux bandes de O₂-Hb), l'autre vers λ 4.280. Ce spectre a fait l'objet de recherches de Cherbuliez (1890), Hüfner (1900), Viès (1921), Hari (1921), Haurowitz (1926), Heilmeyer (1934).

On peut, dans un mélange de Hb réduite et de O₂-Hb, déterminer spectrophotométriquement, les concentrations relatives de ces deux substances (¹).

L'hémoglobine oxygénée CO-Hb a aussi fait l'objet de nombreux travaux de Cherbuliez (1890), Hüfner (1894-1900), Newcomer (1919), Haurowitz (1926), Strub (1926), Kennedy (1927), Warburg-Negelein-Christian (1929) et de Heilmeyer (1934). La courbe de CO-Hb a même allure que O₂-Hb, mais ses maxima d'absorption sont, par rapport à ceux de O₂-Hb, décalés vers les courtes longueurs d'onde; ils se trouvent en λ 5.680, 5.390 et 4.193.

On peut également doser le CO-Hb par rapport à O₂-Hb dans un mélange des deux substances.

On a aussi étudié les autres dérivés de Hb: cyan. Hb, sulf. Hb, etc..., ainsi que quelques Hb artificielles. Enfin, on connaît relativement bien les spectres des produits de décomposition de Hb: l'hématine C₃₄ H₃₂ O₄ N₄ Fe OH, l'hamine C₃₄ H₃₂

(¹) La détermination de la concentration relative de deux substances dans un mélange des deux est relativement facile quand l'absorption de chaque substance isolée est bien connue et lorsqu'il n'y a pas superposition complète des bandes. Lorsque les bandes se recouvrent et se mêlent, le problème est souvent compliqué.

O₄, N₁, Fe Cl et leurs composés; on a étudié les hémochromogènes, l'hématoporphyrine C₃₁ H₃₈ N₄ O₆, le pigment de la malaria, etc...

B. *Le sérum sanguin; les colorants normaux et pathologiques du sérum.* — Lewis (1922) a étudié avec soin les trois protéines les plus importantes du sérum sanguin: albumine, pseudo-globuline et eu-globuline. Il a aussi montré que la courbe d'absorption du sérum sanguin se différencie chez les individus atteints de typhoïde. D'autres auteurs ont examiné des spectres d'absorption du sérum dans une série de cas pathologiques (diabète et néphrite, urémie, anémie, icères hémolytiques et hépatiques, ...).

A l'heure actuelle, on connaît bien les spectres de la bilirubine C₃₃ H₃₆ N₄ O₆ et de ses produits d'oxydation, de la mésobilirubine, des colorants synthétiques bilirubinoïdes; ceux des carotinoïdes (carotènes α et β , etc...); etc...

C. *L'urine; les colorants normaux et pathologiques les plus importants de l'urine* (1). — Les premiers travaux sont dus à Vierordt (1873), Soret (1883) et Dhéré (1909); on constate une absorption sélective intense dans l'ultra-violet, de sorte que 2,6 mg d'acide urique dans 100 cm³

(1) La concentration en ions H exerce une influence sur la courbe d'absorption. En général, dans une solution à absorption sélective, une augmentation de concentration en ions H cause un décalage de la bande d'absorption, vers les plus petites longueurs d'onde ($\Delta\lambda$ allant de quelques Å à 160 Å). Parfois, il y a une altération complète de la courbe (cas de l'acide urique et de la guanine en solution acide ou alcaline).

peuvent être déterminés spectrophotométriquement avec une erreur inférieure à 3 %.

Les colorants normaux (urobiline, uroérythrine, ...) ont été étudiés. Il en est de même des urines pathologiques et de leurs colorants (cas d'affections du foie et d'hémorragies; les modifications de l'hémoglobine et la métahémoglobine dans l'urine; les porphyrines, la bilirubine, la biliverdine dans les urines, etc...).

D. *Chlorophylle.* — Nombreux travaux, notamment de Ch. Dhéré (1912), de Jacobson-Marchlewski (1912) etc... La spectrographie d'absorption semble bien être le meilleur moyen de doser le rapport de l'allo-chlorophylle à l'eu-chlorophylle.

E. *Détection des poisons organiques.* — Les courbes d'absorption des alcaloïdes, des glucosides, etc... sont bien caractéristiques et se manifestent nettement même avec seulement 0,2 milligramme de substance. La forme de la courbe (position des maxima) identifie l'alcaloïde et l'amplitude de la courbe permet de déterminer la concentration (1).

F. *Applications biologiques diverses.* — a) L'étude de spectrographique de la bile, des sueurs, de la liqueur cérébrale...;

b) L'examen des substances suivantes: sarcosine (6-oxypurine), xanthine (2.6-dioxyurine), acide urique (2.6.8-trioxyurine) (Dhéré, 1905);

c) Le dosage de l'adrénaline dans les différents organes (Handovsky et Peuss, 1929);

(1) Voir M. DE LAET (Bruxelles, 1921), *L'identification médico-légale des alcaloïdes par la spectrographie.*

d) L'étude des vitamines D et des substances connexes ;

e) Le dosage de la phlorhizine dans le plasma, le sérum, le sang, les tissus (Lambrechts, 1933 et 1934) ;

f) La preuve spectrographique de la formation de substances par excitation des nerfs cardiaques (Z. Bacq et V. Henri, 1933) ; etc.

G. *Applications chimiques ou techniques diverses.* — a) Absorption des gaz : Robertson et Napper (1907) ont détecté du NO_2 (teneur de quelques centièmes de %) dans des mélanges de gaz résultant de la décomposition des cotons et substances analogues. H. Gsell a utilisé la spectrophotométrie pour identifier les phénols (1916). Depuis une dizaine d'années, la spectrophotométrie est fréquemment utilisée pour les études de chimie industrielle ;

b) Il serait impossible de développer ici les applications physico-chimiques qui, à elles seules, pourraient constituer tout un traité. On peut par spectrophotométrie d'absorption, suivre le processus des réactions chimiques (travaux de V. Henri et de ses collaborateurs). Comme exemple caractéristique, citons l'étude qu'a faite L. D'Or de la dissociation thermique de la pyrite ;

c) Le contenu en sel ferreux d'une eau naturelle a parfois été étudié spectrophotométriquement (Féry et Tassilly, 1913) ; le sel ferreux est converti en sulfocyanate et la teneur de celui-ci est déterminée par la courbe quantitative d'absorption de la solution ;

d) Spectres d'absorption des terres rares : on

peut, par exemple (Auer v. Welsbach) séparer spectroscopiquement, dans une solution, le néodyme et le praséodyme ;

e) Etude des films, huiles, hydrocarbures aromatiques (détectés par exemple dans les pétroles), teintures et pigments, etc. ;

f) Détection du fluor par les bandes du fluorure de calcium (Papisch, Hoag et Snee, 1930) ;

g) Etude des verres : beaucoup de recherches spectrophotométriques ont été faites sur les verres. Les verres colorés sont très importants à différents points de vue, par exemple, pour la signalisation lumineuse des chemins de fer (voir travaux de Gilard, Swings, Brasseur, 1934).

On a étudié systématiquement l'absorption des verres dans l'ultra-violet (recherches de Gilard, Swings et Hautot, 1931) ; les verres U. V. présentent, comme on sait, un grand intérêt social et scientifique.

On a aussi pu fabriquer des verres spéciaux, opaques à la lumière visible, mais transparents pour une zone assez vaste de l'ultra-violet (verres de Wood) ; ces verres, comme nous le verrons au chapitre suivant, sont utilisés dans la fluorescence appliquée. Nous aurons l'occasion également de dire quelques mots de l'étude de l'absorption des verres dans le domaine infra-rouge.

Prisme	Zone d'utilisation possible	Zone de dispersion optimum
Sulfure de carbone	jusqu'à 1,5 μ	jusqu'à 1,5 μ
Verre	» 2,5 μ	» 2,5 μ
Quartz	» 3	1,4 à 3
Fluorine	» 8	2,5 à 8
Sel gemme	» 16	7 à 15
Sylvine	» 22	12 à 21
Bromure de potassium	» 28	18 à 28

CHAPITRE VII

Quelques notes relatives à différentes méthodes proches de la spectrographie ordinaire

§ 1. Examen du spectre infra-rouge (1)

Le principe d'un spectrographe à prisme pour l'infra-rouge est analogue à celui du spectrographe ordinaire (voir p. 29). Il faut simplement :

- a) Veiller à ce que l'optique soit transparente à la région spectrale intéressante ;
- b) Remplacer le récepteur photographique par une pile thermoélectrique (ou une cellule photoconductrice) reliée à un galvanomètre.

Généralement, les lentilles sont remplacées par des miroirs ; ceux-ci ont l'avantage d'être achromatiques et lorsqu'ils sont recouverts d'un métal adéquat, ils ont un bon coefficient de réflexion dans l'infra-rouge. Pour les prismes, on emploie une des substances indiquées au tableau suivant :

(1) Voir J. LECOMTE, P. LE ROUX, R. FREYMANN, H. L. TARDY et A. BAYLE, *La spectrométrie infra-rouge et ses applications*, Editions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1934.

Au lieu de prismes, on emploie parfois un réseau de diffraction, mais le réseau est peu commode pour les usages techniques à cause de sa faible luminosité.

La spectrographie I. R. a, dans ces dernières années, reçu de belles applications à l'étude des corps organiques (alcools et carbures saturés aliphatiques, dérivés halogénés des carbures saturés aliphatiques, etc...).

On a aussi étudié les verres. Un verre opaque à l'I. R. est intéressant du point de vue pratique parce que, d'une part, il retient la chaleur au sein d'une pièce chauffée et que, d'autre part, il diminue l'entrée de la chaleur dans les maisons tropicales ou dans les pièces d'usines où certaines salles sont trop chauffées. Récemment (1934) A. Bayle a étudié, au moyen d'un spectromètre de sa construction, une centaine de courbes d'absorption I. R. de verres industriels ou optiques.

§ 2. Applications des rayons X

Quelques mois seulement seront dits des techniques où l'on applique les courtes longueurs d'onde. Au moyen des rayons X, on peut, dans une poussière, séparer les éléments ayant des mailles cristallines différentes; on peut étudier les propriétés cristallines des dérivés de cellulose, des acides gras, etc...

Signalons quelques belles applications récentes à l'étude du bois (1). En 1930, le professeur St. Piéńkowski a montré que les microcristaux de cellulose dans le bois présentent un certain degré d'orientation par rapport aux parois des cellules et que cette orientation est d'autant plus parfaite que l'échantillon étudié est plus compact et les cellules plus serrées. Cette recherche a été continuée par B. Schmidt qui, en 1932, montrait le parallélisme remarquable existant entre le degré d'orientation des cristaux et la résistance du bois à la rupture, les échantillons à orientation plus régulière ayant une limite de rupture plus élevée. En 1934, Piéńkowski et deux de ses élèves ont publié deux nouvelles recherches aussi intéressantes qu'utiles, l'une sur la structure microcristalline des épinettes, l'autre sur l'étude aux rayons X de la résine dans le bois.

(1) Ces applications sont d'une grande importance pratique (fabrication des hélices d'avion, etc.).

§ 3. Applications de la fluorescence

La fluorescence des solides, liquides et vapeurs a donné lieu à un grand nombre de recherches de physique pure, pour lesquelles nous renvoyons aux traités spéciaux (1).

Il ne s'agira ici que d'applications pratiques simples.

C'est en 1913 que H. Lehmann eut l'idée de filtrer un rayonnement de manière à supprimer presque complètement le spectre visible, tout en laissant passer une bonne partie du domaine ultra-violet. Cette lumière ultra-violette produit, sur la plupart des corps, une fluorescence de couleur et d'intensité déterminées (2). De nombreux travaux ont été faits, d'abord pour utiliser qualitativement le phénomène en observant la *couleur* (ou le spectre) de la fluorescence, ensuite, tout récemment, pour faire des mesures quantitatives.

Plusieurs traités, s'occupant exclusivement de cette question, ont paru en ces dernières années, notamment ceux de M. Guyot et G. Bernheim (Paris, 1932), de J. A. Radley et Julius Grant (Londres, 1933), de P. W. Dankwort (3^e édition, Leipzig, 1934); etc... Pour donner une idée de l'actualité de la méthode, signalons que Dankwort, dans son traité, cite 890 mémoires (l'ou-

(1) Voir les ouvrages de P. Pringsheim, de R. Tomaschek ou de P. Swings.

(2) C'est ce qu'on appelle souvent l'« observation en lumière de Wood ».

vrage est daté d'octobre 1933) et, pendant l'impression, il en a encore recueilli 113 autres !

La méthode est appliquée dans beaucoup de pays, surtout en France.

Comme source de rayonnement ultra-violet, on a employé :

- a) La lumière solaire [le « luminoscope » de Callo (1932), le « callophane » de Plotnikow...];
 - b) Une lampe à incandescence puissante (K. Scheringa);
 - c) L'arc au charbon (H. Lehmann, Müller...);
 - d) L'arc au mercure en quartz (méthode habituelle);
 - e) L'arc entre électrodes métalliques (M. Haitinger,...) (1).
- D'autre part, on utilise les types suivants d'écrans :
- a) Un film de gélatine teintée à la nitrosodiméthylaniline combinée avec un verre de cobalt;
 - b) Ou un verre à l'oxyde de nickel (2);
 - c) Ou un verre fumé convenable et une solution de sulfate de cuivre ; etc...

(1) Cette source est notamment employée fréquemment pour la microscopie et la microspectrographie de la fluorescence. Ce procédé d'étude est simple et rapide ; il ne permettait d'abord d'examiner que les corps naturellement fluorescents ; l'introduction des sensibilisateurs appelés « fluorochromes » a considérablement élargi son domaine d'applications.

(2) Type de composition SiO_2 (50 %), K_2O (16 %), BaO (25 %), NiO (9 %). De tels écrans sont fabriqués par les usines Gallois (à Lyon) ou Schott (à Léna), etc.

Quelques types d'applications (1)

1. *Chimie minérale et organique* : de très nombreux produits ont une fluorescence permettant de les repérer parfois aisément ; ainsi, le trioxyde d'Al fluorise en rose, le bromure d'Al en bleu clair (intense), le sulfate de baryum en jaune, l'acide borique en blanc-bleuâtre, etc...

2. *Médecine, bactériologie* : la plupart des organes et tissus (yeux, peau, dents, sang, glandes, parties différentes du cerveau) ont des fluorescences typiques. Ainsi, les dents d'une jeune personne fluorisent intensément en blanc, celles d'une personne âgée paraissent rougeâtres ; les fausses dents restent obscures.

Si l'on regarde directement le faisceau lumineux (ultra-violet), on remarque, dans la zone sombre, un voile nuageux assez clair, que l'on essaye en vain de dissiper. Ce phénomène résulte de ce que le cristallin et le corps vitreux de l'œil, qui sont des substances albuminoïdes, entrent en fluorescence et émettent de la lumière que le nerf optique enregistre comme une brume vague.

Certains médicaments absorbés par voie buccale peuvent être détectés dans la salive, l'urine, le lait. Ainsi, une absorption de sulfate de quinine (la dose contenait 0,365 g de quinine) a pu être détectée dans l'urine pendant neuf jours après l'absorption et dans la salive pendant cinq jours. De même, on peut, après absorption d'aspirine, retrouver l'acide salicylique dans le lait.

(1) Pour les détails, nous renvoyons aux traités spéciaux.

La fluorescence des bactéries a été énormément étudiée, notamment par Arloing, Policard et Lan-geron (1925), Gassul et Zolkevic (1927), Danielson (1929), etc... On peut souvent différencier rapidement des bouillons de culture de même apparence, mais bactériologiquement différents, sans qu'il soit nécessaire de procéder à de longs essais de laboratoire ou à des examens microscopiques.

Exemple :

Bactéries paratyphiques A → fluorescence jaune brillante avec un peu de violet ;
 Bactéries paratyphiques B → jaune vert ;
 Bactéries paratyphiques N₁ → crème, avec reflet verdâtre ;
 Bactéries paratyphiques N₂ → jaune brillant.
 Etc.

3. *Botanique* : nombreuses recherches de G. Klein et H. Linser (1930) et d'autres auteurs. De nombreuses plantes ont des fluorescences remarquables ; il en est de même des fruits, des bois, etc. La chlorophylle a une belle fluorescence rouge caractéristique.

4. *Pharmacie* : la plupart des alcaloïdes employés comme médicaments sont fortement fluorescents. Danckwortt et Pfau, notamment, ont fait plusieurs travaux sur ce sujet. On peut déterminer parfaitement la présence de morphine dans une solution de 30 cm³ contenant 0,001 milligramme de morphine. On retrouve aisément :

La quinine en solution de 1 dans 100.10° d'eau ;
 L'urarine en solution de 1 dans 1000.10° d'eau ;

L'esculine en solution de 1 dans 10000.10° d'eau.
 Les herbes médicinales ont fait l'objet d'exa-
 mens systématiques.

5. *Dennrées alimentaires* : c'est là un domaine particulièrement bien adapté à l'application de la lumière de Wood. Voici quelques exemples :

Le beurre fluorise en jaune et la margarine en bleu ; la fluorescence du fromage se modifie avec le temps ; il y a une différence sensible entre les fluorescences des coquilles d'œufs frais ou conservés. On a étudié systématiquement les huiles et graisses ; les vitamines ; les lards d'origines et d'espèces diverses ; les graisses de cacao ; le lait (examen des falsifications) ; les crèmes ; les farines ; les liquides fermentés ; les sucres ; les confitures, marmelades et miels ; les champignons ; les viandes et les produits de charcuteries ; les pois-
 sons, etc...

6. *Minéralogie, paléontologie* : de nombreux tableaux de fluorescences ont été dressés pour les minéraux et les roches (13.000 minéraux examinés par Kunz et Baskerville). Miethé, Wagner et Dremann ont trouvé qu'un grand nombre de substances fossilisées sont fluorescentes et les différentes parties du même fossile présentent souvent des fluorescences de colorations diverses. On peut découvrir, par fluorescence — éventuellement au microscope — de nouveaux détails.

7. *Archéologie* : de nombreux travaux de musées peuvent être entrepris, par exemple l'étude des palimpsestes (1) ; les écrits ont souvent été enlevés

(1) Vieux parchemins dont les moines ont enlevé les textes originaux afin de pouvoir réutiliser le matériel.

avec du sable, de l'eau ou du savon, de sorte que de petites parcelles d'encre sont restées fixées sur les fibres du parchemin et peuvent être vues et photographiés dans la lumière de Wood (Kögel, 1922). D'une manière générale, l'application du procédé permet souvent de rendre visibles les textes surchargés, grattés ou effacés des documents anciens.

Les encres de périodes ou origines différentes, manifestent de sensibles différences de fluorescence.

Le procédé peut être utilisé pour établir, avec certitude, l'origine de tableaux ; il met en évidence les signatures, retouches, restaurations (appliqués dans certains grands musées).

8. *Physique judiciaire* : a) Preuve d'altération de documents, de falsification de billets de banque, etc... Le billet de banque le mieux imité révèle des différences dans la lumière de Wood. D. J. Block a récemment pris brevet pour un papier de sûreté, imprégné de quinine ou d'un de ses sels (ou bien de sel d'urarine ou d'esculine) ; des retouches à ce papier se marquent en taches noires dans la lumière de Wood.

b) Déchiffrement de documents cryptographiques. Certaines matières utilisées comme encre par les prisonniers (lait, salive, eau savonneuse, urine, ...) entrent en fluorescence sous la lampe ;

c) Recherches de traces de sang ;
d) Identification de pierres précieuses et détermination de leur origine ;

e) Examens de marchandises à la douane ou aux accises. La méthode est couramment employée en Allemagne afin de déterminer si certaines mar-

chandises contiennent, ou non, des substances passibles de droit. Exemples : distinction des différentes espèces de caoutchouc pour lesquelles les taxes diffèrent ; des pailles tressées blanchies et non blanchies ; des mélanges de benzol et de benzine ; les banderolles fausses de boîtes à cigarettes se distinguent parfois aisément des authentiques (contenant des substances fluorescentes), etc... ;

f) Détection des marques sur le corps (1) : ainsi, d'anciens tatouages enlevés chimiquement apparaissent en U.V. ; de même, des restes de maladies de la peau ; on peut constater si une personne porte d'habitude un bracelet-montre, etc... ;

g) Délits postaux ou analogues : les cires et colles diverses fleurissent différemment ; on peut donc établir si une lettre a été ouverte illicitement ou pas. On a pu retrouver les auteurs de vols en saupoudrant d'une faible quantité de sel fluorisant en U.V. mais peu visible en lumière normale, les marchandises qui disparaissaient. Le salicylate de soude convient bien puisqu'il est absolument infensif et fluorise très fortement, etc...

9. *Industries textiles* ; *colorants* ; *verrais* : le procédé permet la détermination rapide de nombreuses substances. Ainsi, les fibres d'origine végétale ont une fluorescence jaunâtre ; celles qui sont d'origine animale fleurissent en bleu (travaux nombreux de Nopitsch, Cunz et Lassé...).

L'huile de lin a fait l'objet de beaucoup de tra-

(1) Aux Etats-Unis, dans certaines maternités, les nouveau-nés sont « sunburnt » (solarisés) ; on leur imprime un signe distinctif invisible à la lumière ordinaire, mais visible en U. V.

vaux, notamment de Wolff et Teeldt. Il a d'ailleurs été publié des listes de teintes de fluorescence pour de nombreux colorants et vernis.

10. *Papeterie* : au sujet des celluloses, signalons en particulier les expériences de S. J. Lewis (1918, 1922, 1924). A la place de la plaque photographique d'un spectrographe en quartz, il place une lame de la substance à étudier, par exemple, de cellulose pure. Il illumine la fente du spectrographe avec un puissant arc à mercure. Certaines raies U.V. excitent la fluorescence du film de cellulose. On photographie alors cette fluorescence avec un objectif ordinaire en verre.

La photo indique les régions de maximum de la fluorescence de la substance. Lewis a montré que les courbes de sensibilité fluorescente en fonction de λ diffèrent pour la cellulose pure, l'hydrocellulose, l'oxycellulose, la cellulose acétate, etc... La même expérience a été faite pour les sucres.

11. *Agriculture* : contrôle des aliments pour le bétail, des engrais (von Wahl, 1928), des graines (Albrecht, 1927, Niethammer, 1929), des farines, etc...

12. *Philatélie* : les rayons U.V. constituent un excellent moyen d'identification des timbres-poste ; les différents papiers ont des fluorescences très diverses.

13. *Céramiques, ciments, réfractaires* : de nombreux tableaux de coloration ont été dressés pour ces substances.

14. *Fabrication de la soie, industrie du caoutchouc, tannage, brasseries, industrie des combustibles, industrie photographique, etc.* : applications diverses.

CHAPITRE VIII

Quelques mots

sur l'interprétation physique des spectres

Après avoir longuement parlé des applications des spectres, il paraîtrait quelque peu regrettable de ne pas donner quelque indication concernant le mécanisme de leur origine. Pour éviter d'être exagérément ce petit ouvrage, nous nous sommes contentés de quelques pages seulement. Le lecteur, que la question intéresse, pourra se reporter à un traité de physique moderne.

§ 1. Spectres d'atomes

D'une manière générale, on commença à interpréter physiquement les spectres, il y a une vingtaine d'années. Déjà au début du siècle, les longueurs d'onde d'un grand nombre de spectres étaient déterminées avec une précision parfaitement suffisante. La décroissance d'intensité, la finesse relative, les groupes, etc... avaient été remarqués et avaient permis un classement en séries et en multiplets dans de nombreux cas. Ce premier travail, d'esthétique somme toute, s'est montré, par la suite, très utile.

1° Spectre de H.

a) Intervention de N. Bohr. Le spectre le plus simple, celui que l'on est conduit à examiner en premier lieu, est évidemment celui de H. Les raies sont bien régulières, d'intensité décroissante, et leurs positions se rapprochent d'une certaine limite ($\lambda = 3.647 \text{ \AA}$). C'est la série de Balmer.

Bohr, le premier, en 1913, a donné une interprétation par ses célèbres postulats :

1. Existence d'états énergétiques stationnaires quantifiés ;

2. Tout passage d'un état E' à un état E'' peut être accompagné d'une émission ou d'une absorption de fréquence ν définie par :

$$h\nu = |E| = |E' - E''|$$

h : constante de Planck $= 6.55 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec.}$

ν : fréquence ;

E : énergie correspondant au niveau atomique considéré.

Les déterminations théoriques de E ont donné une concordance parfaite avec les ν mesurés.

b) L'emploi d'un spectroscopie à pouvoir dispersif très grand (spectroscopie interférentielle) montre, au lieu de raies simples, des groupes de raies très rapprochées.

(Ainsi, H_{α} présente 5 composantes très rapprochées : $\Delta\nu$ de l'ordre de $0,3 \text{ cm}^{-1}$) ;

c) A. Sommerfeld (de l'Institut de Physique de Munich) en tenta une première traduction physique en 1916. Si le noyau a une masse constante, il n'en est pas de même pour l'électron, lequel, étant

en translation rapide autour du noyau, possède une masse variable avec la vitesse :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

(c = vitesse de la lumière).

Les différences fournies par cette rectification, conduisent à une subdivision des raies, dont les $\Delta\nu$ sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux ;

d) Quelques composantes fines des raies de H restaient cependant inexpliquées par Sommerfeld ; ainsi H_{α} présente en fait 5 composantes alors que Sommerfeld ne peut en expliquer que 3. La concordance fut totale lorsque Uhlenbeck et Goudsmit firent intervenir, en 1925, le mouvement propre de rotation de l'électron (énergie et quantité de mouvement supplémentaires).

2° Application aux autres éléments.

Les éléments alcalins étant les plus apparentés à l'hydrogène (un électron périphérique), doivent être examinés les premiers. On constate, dans leur spectre, des combinaisons de termes doubles (déjà trouvées empiriquement). L'explication est simple : si l'on considère le système du noyau et d'un électron (en rotation), son moment résultant de quantité de mouvement est égal à la somme géométrique : 1° du moment correspondant à la trajectoire de l'électron autour du noyau ; 2° du moment correspondant à la rotation propre de l'électron ou « spin » de l'électron. On est conduit aux possibilités : a) addition et, b) soustraction de ces

moments, ce qui explique par conséquent les termes doubles.

L'interprétation des spectres d'alcalino-terreux devient plus difficile. Les deux électrons fournissent deux spins : *a*) si ces spins sont antiparallèles $\uparrow\uparrow$ les deux moments s'annulent et on observe des spectres de singulets ; *b*) s'ils sont parallèles $\uparrow\uparrow$ une théorie assez simple conduit à trois possibilités qui expliquent tous les groupes.

Actuellement, la plupart des raies sont justifiées (par exemple les quelques milliers de raies de Fe) et nous sommes, de la sorte, parfaitement renseignés sur les variations énergétiques et les configurations électroniques correspondant aux raies observées.

3° Spectres d'ion.

L'arrachement d'un électron à un alcalino-terreux conduit à une disposition électronique d'élément alcalin (spectres analogues). Les spectres d'étincelle (spectres d'ions) seront donc interprétés de la même façon que les spectres d'arc (spectres d'atomes neutres).

4° Structure hyperfine.

Des interféromètres puissants ont montré une structure très fine dans les raies (« structure hyperfine »). Ces expériences ont conduit à un avancement physique particulièrement sérieux : 1° mise en évidence des isotopes (masses différentes, mêmes électrons périphériques) ; 2° renseignements sur le « spin » du noyau. Les différences hypothèses émises à propos du noyau se voient détruites au fur et à mesure d'expériences nouvelles ; à l'heure actuelle (janvier 1935) le

noyau est une chose presque inconnue ; mais on peut pourtant dire qu'il a un « spin », résultante géométrique des spins des composants, quels que soient ceux-ci.

Ce dernier point satisfait aux exigences d'explication des composantes hyperfines des raies.

§ 2. Spectres de molécules (*)

La traduction physique de ces spectres devient chose moins aisée. Les édifices moléculaires sont des systèmes compliqués, et leur considération amène des difficultés dans le calcul des énergies. Comme exemple, choisissons la molécule la plus simple : la molécule diatomique. Nous nous trouvons en présence de deux noyaux de charge positive, respectivement $+Z_1e$, $+Z_2e$ et d'un nuage d'électrons en nombre $Z_1 + Z_2$ (si la molécule n'est pas ionisée) et de disposition spatiale mal connue. Remarquons qu'outre l'énergie électronique, on se doit de tenir compte :

1° De l'état de vibration des 2 noyaux (énergie de vibration) ;

2° De l'état de rotation du système autour d'un axe d'inertie perpendiculaire à la ligne des noyaux (terme de rotation).

L'étude théorique des molécules est du domaine de la jeune physique ; elle fut entreprise, il y a quelques années, surtout par l'Ecole américaine

(*) Pour les détails, voir les ouvrages correspondants de Weizel, Jevons, Mulliken, Swings...

182 LA SPECTROSCOPIE APPLIQUÉE
 (R. S. Mulliken à Chicago), et par l'Ecole allemande (Hund à Leipzig, Weizel à Carlsruhe).
 Voici, schématiquement retracées, les approximations successives qui s'imposèrent dans les calculs :

- a) 2 noyaux fixes et 1 électron sans spin (cas unique : H⁺ ionisé, sans considérer le spin de l'électron);
- b) 2 noyaux fixes et plusieurs électrons;
- c) Electrons en état de rotation (introduction du spin);
- d) Vibrations des atomes sans changement quant aux électrons;
- e) Vibrations des atomes avec réactions des électrons;
- f) Cas du rotateur simple;
- g) Cas du rotateur avec mouvement vibratoire;
- h) Réactions des électrons;
- i) Spin du noyau et isotopes;
- j) Introduction des questions de symétrie (solutions para- et ortho, etc...).

Ces travaux ont conduit à une image de la molécule. La réalité paraît néanmoins encore éloignée, les raisonnements étant purement théoriques (les noyaux et électrons sont, par exemple, considérés comme ponctuels).

En résumé, on a :

$$E_{\text{mol}} = E_{\text{elect}} + E_{\text{vibrat}} + E_{\text{rotat}}$$

(Dans chaque terme de l'expression, interviennent les termes correctifs d'interactions réciproques; ainsi dans E_{vib}, la rotation s'introduit dans le terme correctif.)

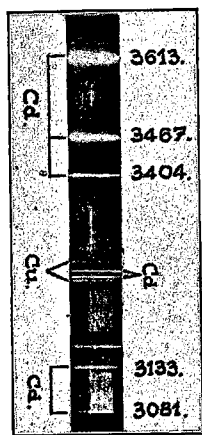
Examinons quelques résultats de cette étude.
 A un passage du niveau énergétique E' au niveau E'' correspond une absorption (ou une émission, suivant que E' < ou > E'') de fréquence :

$$\nu = \frac{E' - E''}{h} = \frac{E'_{\text{elect}} - E''_{\text{elect}}}{h} + \frac{E'_{\text{rot}} - E''_{\text{rot}}}{h} + \nu_{\text{elec}} + \nu_{\text{vibr}} + \nu_{\text{rot}}$$

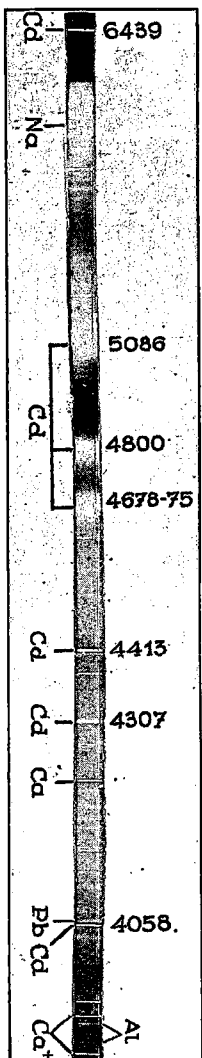
Disons grossièrement que le calcul conduit, comme ordre de grandeur, à ν_{el} de l'ordre de 10.000 cm⁻¹, ν_{vib} de l'ordre de 100 et ν_{rot} de l'ordre de 1, valeurs qui nous donneront quelque idée quant aux rapports de ν_{el}, ν_{vib}, ν_{rot}.

Ce point est d'importance : en effet ν_{elect}, terme prépondérant, nous renseignera sur le domaine de l'échelle des longueurs d'onde où se trouve globalement le spectre (le rouge par exemple); ν_{vib} indiquera une subdivision dans cette zone; enfin ν_{rot} précisera une raie de rotation de cette bande. L'analyse des spectres donnera les valeurs des E, constantes capitales pour la molécule.

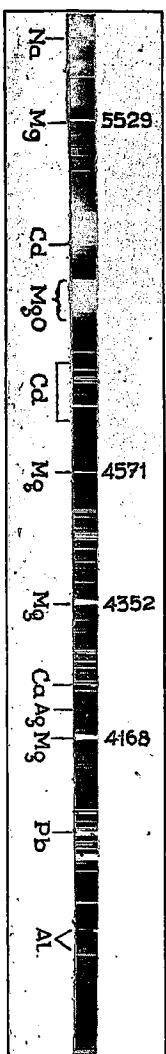
Par une formule simple de Franck, on pourra de l'analyse d'un spectre de molécule, déduire la chaleur de dissociation; on pourra déterminer le moment d'inertie I = Σmr², donc la distance r₁ + r₂ des noyaux; on aura les fréquences de vibration des atomes; les forces agissant entre les atomes au sein de la molécule, etc...



Cligné 1. — Raies du cuivre apparaissant dans un échantillon de cadmium.



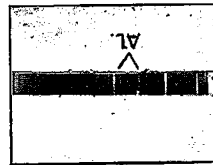
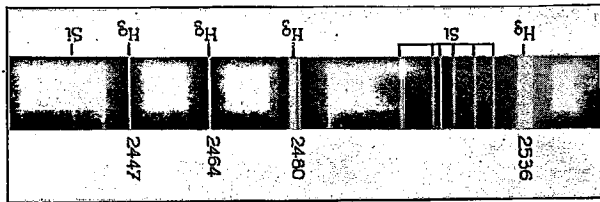
Cligné 2. — Arc intermittent entre électrodes de cadmium (impuretés : Pb, Al, Ca).



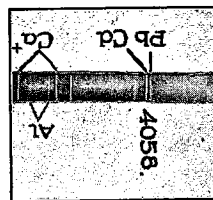
Cligné 3. — Arc intermittent entre électrodes de magnésium (impuretés : Pb, Al, Ag, Ca, Cd).

Spéctre du silicium apparsant dans l'arc à mercure en quartz, à une température de 1100° C.

Clcché 6.

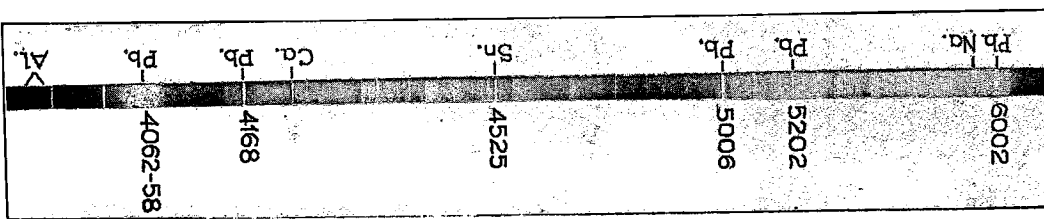


Al, Ca.



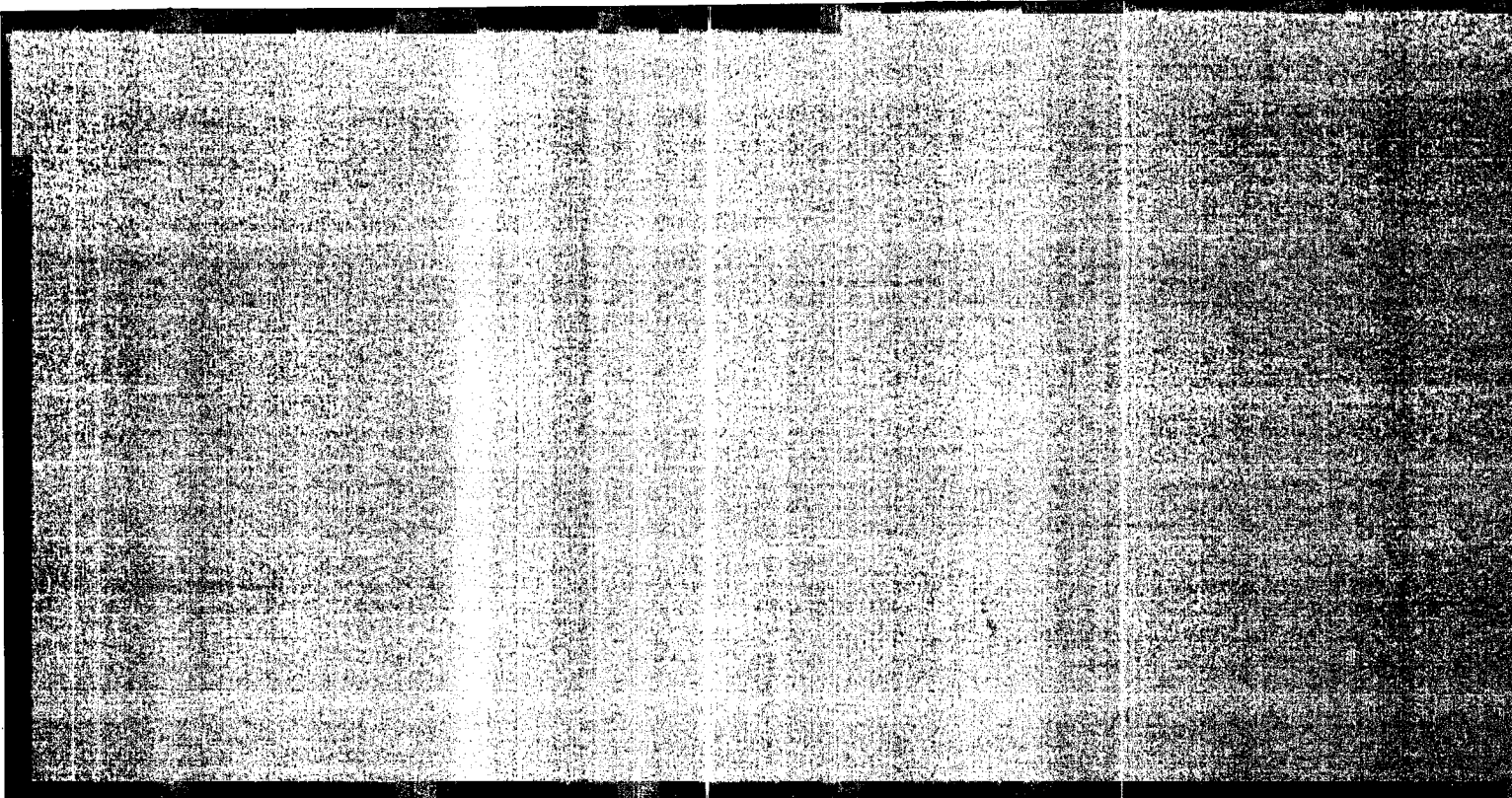
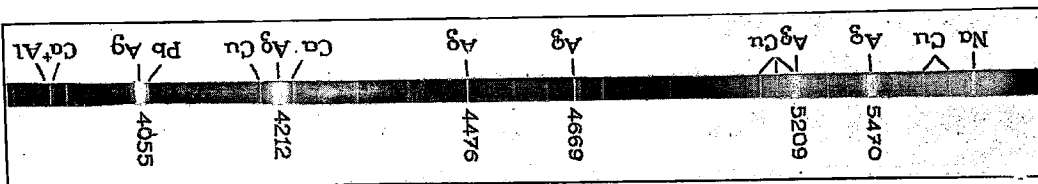
Arc intermittent entre électrodes de plomb (principale impureté : étain).

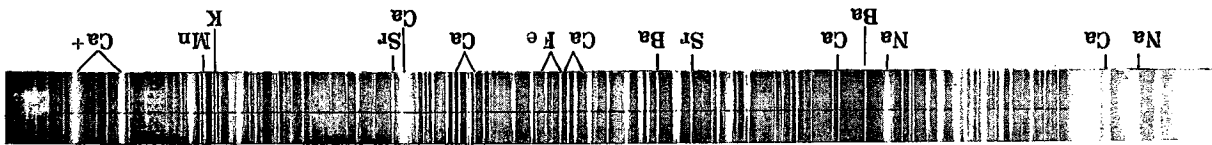
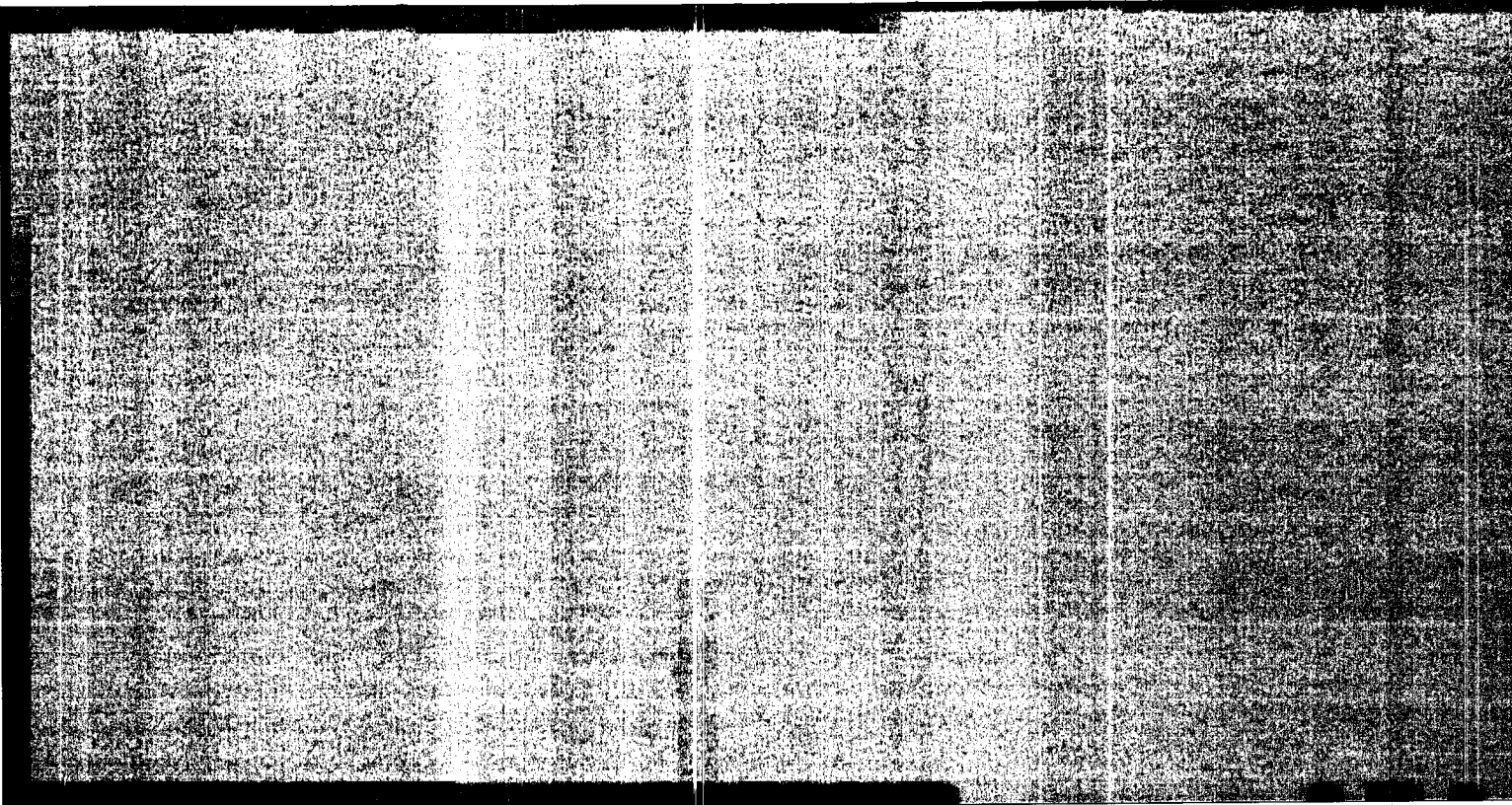
Clcché 5.



Arc intermittent entre électrodes d'argent (impuretés : Cu, Pb, Ca).

Clcché 4.





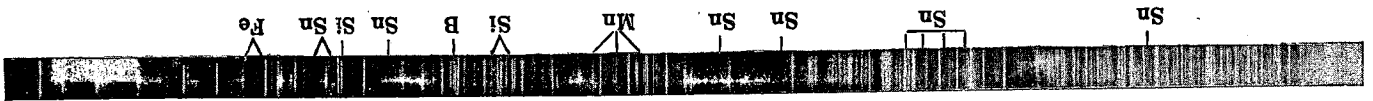
CLICHÉ 7.

Portion du spectre visible d'une eau minérale.



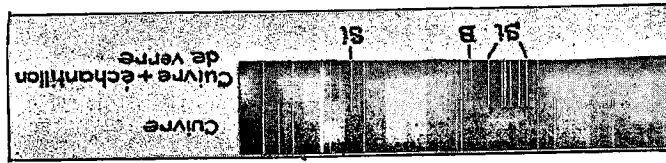
1. Spectre du mélange Ca + 1 % Ba, Sr, Li, Fe.
2. Spectre du mélange Ca + 0,1 % Ba, Sr, Li, Fe.

CLICHÉ 8.



CLICHÉ 9.

Détection de l'étain dans le résidu d'une eau (bouillie dans un récipient en fer blanc).



CLICHÉ 10.

Détection du bore dans un échantillon de verre à vitre (arc ordinaire).