

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Influences mutuelles en spectrographie
sur solution des éléments Fe, Ni Cr, Ti
pris deux à deux

par

G. BAUDIN et G. HENON

Rapport CEA n° **1516**

1960

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

SPECTROGRAPHIE. — *Influences mutuelles en spectrographie sur solution des éléments Fe, Ni, Cr, Ti pris deux à deux.* Note (*) de M. GUY BAUDIN et M^{me} GENEVIÈVE HÉNON, présentée par M. Louis Néel.

L'effet de tiers élément en spectrographie de solution a été étudié pour les éléments Fe, Ni, Cr, Ti pris deux à deux. L'existence d'une relation linéaire $\Delta c_x/c_x = f(c_y)$ entre cet effet et la concentration du tiers élément a été mise en évidence et ouvre des perspectives intéressantes pour l'analyse des aciers inoxydables.

On sait que l'intensité d'une raie est modifiée par la présence d'un élément étranger. Pour l'arc, cet effet dit « de tiers élément » a été étudié par de nombreux auteurs qui en ont recherché l'explication dans des modifications de volatilisations relatives.

Nous avons entrepris l'étude des influences mutuelles, dans le cas de solutions fluonitriques à pH constant, pour les éléments Fe, Ni, Cr et Ti, en vue de l'analyse spectrographique sur solution des aciers inoxydables.

On utilise un spectrographe à réseau (dispersion 2,5 Å/mm). L'excitation est réalisée sous 21 kV, avec une capacité de 0,006 μ F et une self de 320 μ H. L'électrode est une porode Carbone Lorraine CH 9, la contre-électrode plate a un diamètre de 3 mm. Les mesures photométriques sont faites par la méthode ASTM avec correction de fond. Chaque point figurant sur les courbes représente la moyenne de plusieurs valeurs expérimentales (de 4 à 12 suivant le cas). Le germanium (75 γ /ml) sert de standard interne, sa concentration demeurera toujours très faible vis-à-vis de celle du fer, du nickel ou du chrome.

RÉSULTATS OBTENUS. — *a. Déplacement des courbes de dosage (fig. 1).* — Comme Komarovskii (¹), nous trouvons que les courbes de dosage $I_x/I_{Ge} = f(c_x)$ se déplacent parallèlement à elles-mêmes quel que soit le tiers élément : cette translation est fonction de la quantité ajoutée. Elle se traduit, pour une même valeur du rapport $\alpha = I_x/I_{Ge}$ ($x = \text{Fe, Ni, Cr, Ti}$), par une différence Δc_x sur les concentrations lues. Nous avons étudié les variations de $\Delta c_x/c_x$ en fonction de la concentration c_y en tiers élément.

b. Forme des courbes $\Delta c_x/c_x = f(c_y)$ (fig. 2). — Pour une faible concentration du tiers élément, $\Delta c/c$ varie linéairement, puis passe par un maximum, pour décroître ensuite. Cette décroissance peut s'expliquer par le fait que la quantité ajoutée, prenant des proportions importantes, joue le rôle d'un véritable tampon. Dans le cas de l'étincelle et, de plus, avec des solutions, il ne semble pas que les volatilisations différentielles puissent jouer un grand rôle; il est, par contre, possible que les transferts d'excitation soient prépondérants. En ce qui concerne la partie droite, on a $\Delta c/c = kc_y$, soit $\Delta \alpha/\alpha = k' c_y$; si nous admettons que l'ensemble des atomes de germanium présente une section droite négligeable vis-à-vis de celle du nickel ou du chrome, I_{Ge} sera approximativement constant,

soit : $\Delta I_x/I_x \sim k'' c_y$. Tout se passe comme si les transferts d'excitation du nickel sur le chrome provoquaient une émission de quanta caractéristiques de la raie choisie, proportionnelle au nombre d'atomes de nickel ajoutés.

c. *Variation de $\Delta c/c$ en fonction de la raie choisie.* — Pour que les comparaisons soient valables, il est nécessaire d'utiliser toujours la même raie de

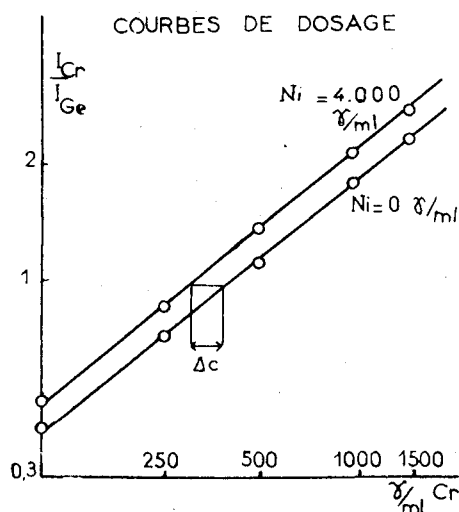


Fig. 1.

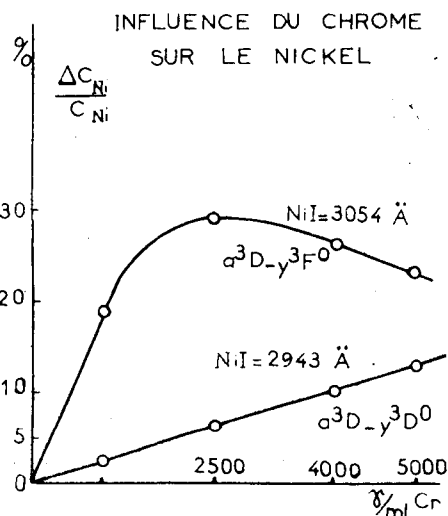


Fig. 2.

base du germanium; en effet, le rapport I_{Ge2974}/I_{Ge3039} par exemple, ne demeure pas rigoureusement constant lors de l'addition d'un tiers élément. Nous utiliserons la raie $Ge I = 3039 \text{ \AA}$.

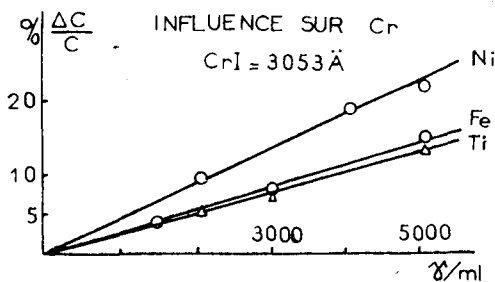


Fig. 3.

α. *Pour un même élément en fonction de la raie choisie :* La pente de la partie droite de $\Delta c/c = f(c_y)$ diffère beaucoup selon la raie choisie; cette différence est certainement liée aux transitions entre les différents niveaux. Ainsi deux raies d'un même multiplet du chrome ⁽²⁾ ($\alpha^3 D - \gamma^3 D^0$) 2971,1 et 2975,4, conduisent à des pentes identiques, les raies 2971 et 3018,8 ($\alpha^3 D - x^3 P^0$) à des pentes voisines, mais les deux raies du nickel 2943 ($\alpha^3 D - \gamma^3 D^0$) et 3054 ($\alpha^3 D - \gamma^3 F^0$) à des pentes fort différentes (fig. 2).

β. *Pour une même raie en fonction du tiers élément :* La figure 3 montre

que pour les corps étudiés faisant tous partie des éléments de transition de la quatrième période, les pentes des droites sont du même ordre de grandeur; ceux-ci jouent entre eux un rôle sensiblement équivalent. Dans le cas précis de la raie 3 053 du chrome, il apparaît que la pente croît avec le numéro atomique; pour la raie 2 943 du nickel, l'influence du fer ou du chrome conduit à des pentes identiques.

Conclusion. — Ces résultats sont partiellement en accord avec ceux obtenus par Langstroth et Andrychuk ⁽³⁾ pour des poudres. Toutefois nous avons, dans notre cas, toujours trouvé un effet de tiers élément quel que soit le couple de raies utilisé. L'obtention d'une relation linéaire $\Delta c_x/c_x = f(c_y)$ s'avère très favorable pour des corrections d'influence, dans le cas étudié et ouvre des perspectives intéressantes pour l'analyse spectrographique sur solution des aciers inoxydables.

(*) Séance du 15 février 1960.

(1) A. G. KOMAROVSKII, *Izv. Akad. Nauk.*, série Fiz., 12, 1948, p. 422-428.

(2) CH. MOORE, *Multiplet Table*, Princeton Observatory, 1945.

(3) G. O. LANGSTROTH et D. ANDRYCHUK, *Canad. J. Res.*, A 26, 1948, p. 39-49.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*,
t. 250, p. 1463-1465, séance du 22 février 1960.

GAUTHIER-VILLARS,
55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6^e),
Éditeur-Imprimeur-Libraire.

157064

Imprimé en France.