

La fluctuation de l'intensité d'une radiation lumineuse: Moyens d'observation, résultats, applications

J. BRIL, H. DIEUDONNE et G. DUVERNEUIL

*Centre de recherches du Groupe Péchiney,
B. P. 24, 38 — Voreppe, France*

Manuscrit reçu le 3 novembre 1970

Les auteurs ont suivi la répartition des intensités des raies pour les décharges d'arcs en courant continu ainsi que d'étincelles à moyenne et haute tension au moyen d'un sélecteur d'amplitude. Cette répartition est une des causes de la fluctuation des résultats dans l'analyse spectrochimique. Les résultats obtenus en atmosphères des différents gaz sont comparés entre eux pour des modes d'excitation divers et des formes d'électrodes différentes.

By using a pulse-height selector, the distribution of spectral line intensities has been investigated for various discharges of the D. C. arc as well as of middle-voltage and high-voltage spark. This distribution is one of the causes of fluctuation of the results in spectrochemical analysis. The results obtained in the medium of various gases are examined with respect to different methods of excitation and different forms of electrodes.

La dispersion des résultats des mesures spectrographiques tient, selon le point de vue auquel on se place, à des causes de 2 ordres faisant intervenir des différences dans l'intensité lumineuse émise:

- d'une part d'une pose spectrographique à l'autre,
- d'autre part au cours d'une même pose spectrographique.

Dans la genèse de l'imprécision totale de la mesure, les effets de ces deux sortes de fluctuations se superposent.

Or, la pratique spectroanalytique se fondant sur la mesure de l'intensité lumineuse globale intégrée au cours du temps de pose (que la réception soit photographique ou photoélectrique), il est impossible de distinguer ces deux sources d'erreur, sauf en procédant à des enregistrements continus dans le temps de l'intensité lumineuse à observer. D'ailleurs, ce procédé, que divers auteurs [1—3] ont cherché à utiliser comme moyen d'analyse qualitative, ne se prête guère qu'à des estimations visuelles sous une forme peu propice à des comparaisons rigoureuses.

Appareillage et conditions instrumentales

C'est pour résoudre le problème posé par l'étude des fluctuations de la source lumineuse, c'est-à-dire par la possibilité de leur caractérisation, que nous avons tenté d'adapter à la réception photoélectrique d'un spectrographe un sélecteur d'amplitude multicanaux qui transforme l'enregistrement continu dans le temps en courbe de répartition des valeurs que peut prendre l'intensité d'une radiation.

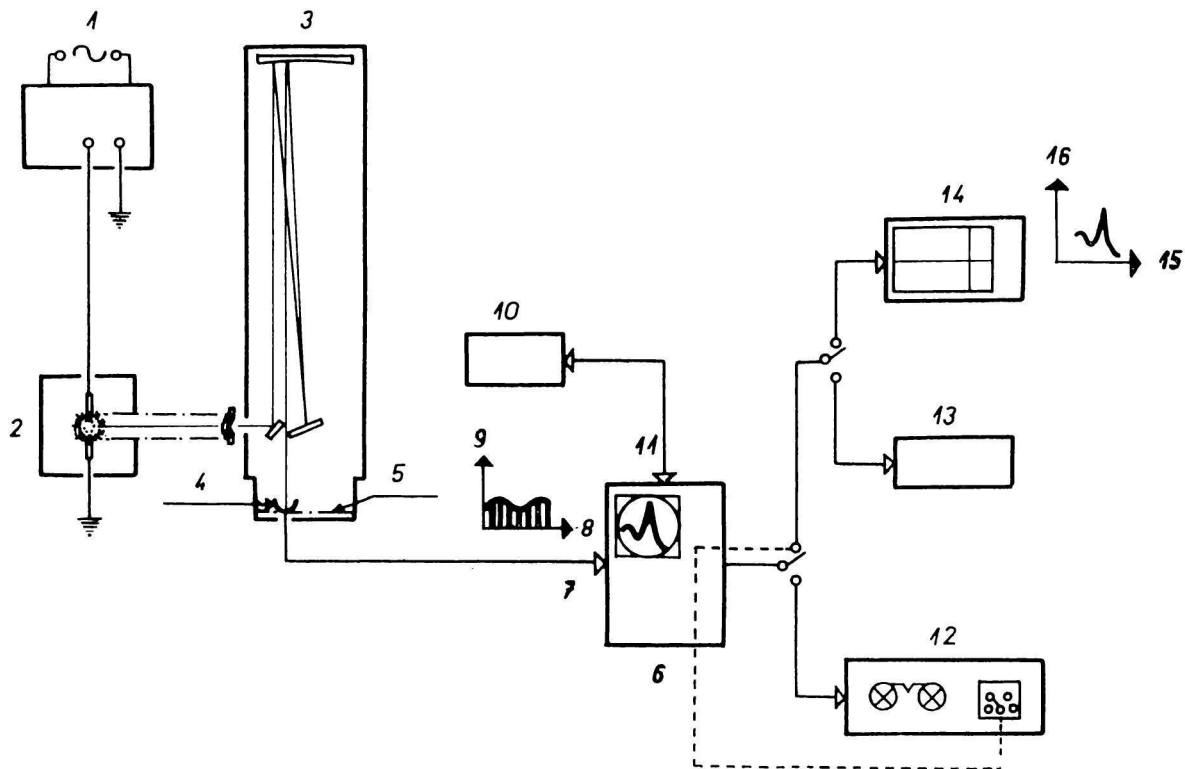


Fig. 1. Schéma d'ensemble de l'installation.

1. générateur de décharges spectrographiques; 2. décharge; 3. spectrographe $F = 3,5$ m; 4. photomultiplicateur mobile; 5. plan focal; 6. analyseur multicanaux (Intertechnique); 7. entrée d'un signal lentement variable; 8. temps; 9. amplitude; 10. générateur horloge; 11. entrée horloge; 12. enregistreur magnétique; 13. imprimante; 14. enregistreur XY; 15. amplitude; 16. fréquence.

L'ensemble de l'installation est schématisé sur la figure 1 sur laquelle sont représentés:

- le spectrographe, son générateur et son statif (décharge),
- le sélecteur d'amplitude et sa fonction „horloge“,
- les divers organes de réception.

Je ne m'étendrai pas sur l'installation spectrographique elle-même qui est constituée soit d'un spectrographe RSV montage Ebert de 3,50 m de focale avec réception photoélectrique mobile, soit d'un spectrographe, également de fabrication RSV, montage Ebert de 1,50 m de focale avec réception photoélectrique fixe comportant 11 photomultiplicateurs.

Différents générateurs ont été utilisés: d'arcs selon Pfeilsticker, d'arcs hautement stabilisés, de décharges condensées basse ou moyenne tension (500 à 1 500 volts), haute tension (12 000 V) et enfin de décharge lumineuse sous argon.

Le sélecteur d'amplitude, de fabrication Intertechnique fonctionne de la façon suivante: le signal continu émis par un photomultiplicateur est découpé à l'entrée de l'appareil de façon que ce dernier travaille ainsi sur impulsions. L'amplitude de chaque impulsion est ensuite transformée, à l'aide d'un convertisseur analogique-numérique, en un train d'oscillations périodiques dont le nombre N est proportionnel à l'amplitude du signal incident et représente l'adresse du canal où ce signal doit être compté. Une échelle d'adresse sélectionne le canal de rang N dans une mémoire à tores de ferrite et y inscrit une unité. Un tiroir horloge commande à intervalles réguliers l'opération d'exploration de chaque canal immédiatement après l'arrivée d'une impulsion élémentaire. L'appareil comporte 400 canaux; dans la plupart de nos expériences, l'échantillonnage, c'est-à-dire le découpage du signal, a lieu chaque millième de seconde et en conséquence, 1 000 unités sont inscrites chaque seconde dans la mémoire de l'appareil. La durée totale de l'attribution d'une impulsion à un canal dépend de l'ordre de ce canal et est $< 20 \mu\text{s}$. La durée des enregistrements effectués étant de l'ordre de 10 à 60 secondes, c'est donc selon un échantillonnage de 10 000 à 60 000 points qu'est analysé le signal continu entrant dans le convertisseur. L'efficacité de l'échantillonnage est évidemment moindre lorsque l'analyse a porté sur les signaux discontinus obtenus avec des générateurs d'étincelles mais le calcul montre que, même dans ce cas, et compte tenu du retard introduit dans la transmission du signal par la self propre des circuits de mesure relatifs aux photomultiplicateurs utilisés, c'est encore sur plusieurs milliers de points que, dans les cas les plus défavorables, porte l'échantillonnage des courbes de fréquence pour chaque type de décharge.

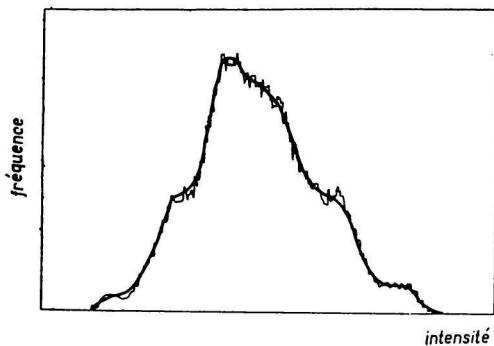


Fig. 2. Exemple des courbes de répartition d'intensité lumineuse.

Raie: C I 2 478 Å; décharge: arc 6 A.

La réception est assurée par plusieurs dispositifs qui, outre la visualisation sur l'oscilloscope incorporé au sélecteur d'amplitude, permettent la sortie directe sur enregistreur *XY* (fréquence en fonction d'intensité), la transcription numérique sur imprimante du contenu des différents canaux de l'analyseur et enfin sur enregistrement magnétique à partir duquel la lecture peut à nouveau être faite sur enregistreur *XY* ou sur imprimante.

Résultats

Les résultats qui seront présentés ici ne sont que les premiers obtenus par cette technique d'observation et doivent être considérés comme qualitatifs. Ils sont représentatifs de plusieurs centaines de courbes obtenues dans différentes combinaisons de conditions. La figure 2 reproduit l'une des courbes observées telle qu'elle apparaît sur l'enregistreur (en trait fin) et le tracé de la courbe lissée correspondante (en trait fort) telle qu'elle sera uniquement considérée sur les autres figures.

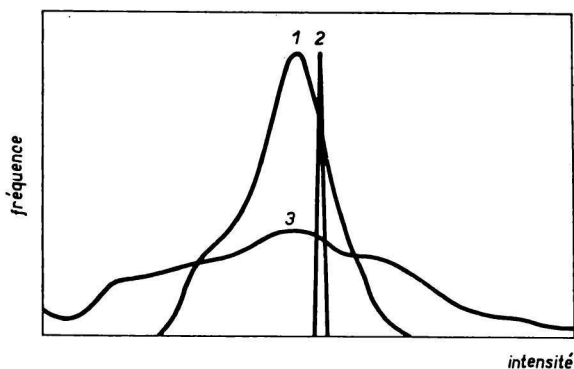


Fig. 3. Courbes de répartition d'intensité lumineuse fournies par différents types de décharges. Alliage Al—Mn. Raie: Mn II 2 594 Å.
1. étincelle haute tension; 2. décharge lumineuse; 3. étincelle moyenne tension.

Les comparaisons entre différents modes de décharges montrent la dispersion spécifique de chacun d'eux (figure 3). On voit ainsi comment se comparent les spectres d'intensité lumineuse propres à 3 types de décharges. Ici, le fonctionnement de la décharge lumineuse accuse une extrême régularité comparativement à d'autres types de décharges, en conformité d'ailleurs avec la grande stabilité des résultats analytiques fournis par ce mode d'analyse.

L'effet de la fréquence de la décharge *HT* sur le spectre d'intensité est représenté figure 4: l'intensité moyenne obtenue à fréquence élevée (300 Hz) est plus grande que celle obtenue à 100 Hz mais au détriment de la reproductibilité, la courbe étant d'autant plus étalée que la fréquence de la décharge est élevée.

Les décharges d'arcs continus ont fait l'objet d'investigations de divers ordres: — On constate tout d'abord que l'intensité lumineuse émise par l'arc, entre électrodes de graphite (figure 5), non seulement décroît selon l'intervalle de temps

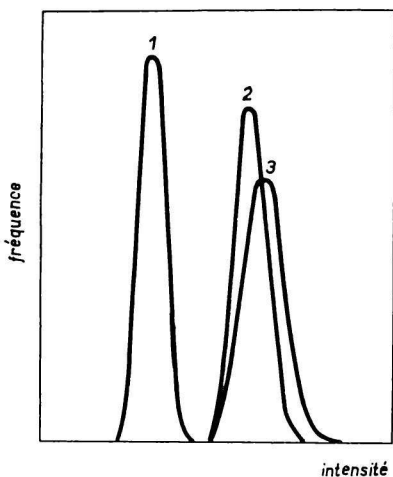


Fig. 4. Effet de la fréquence d'une décharge HT sur la répartition de l'intensité lumineuse; 2 électrodes de graphite. Raie: C I 2 478 Å; décharge: étincelle HT.

1. 100 Hz; 2. 200 Hz; 3. 300 Hz.

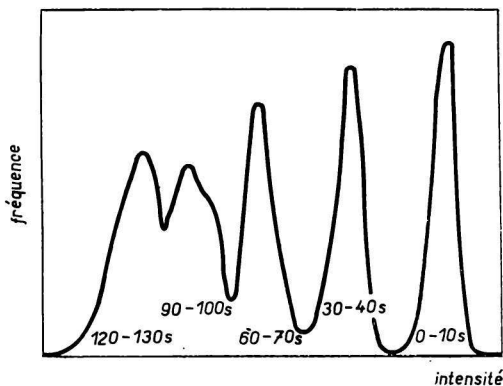


Fig. 5. Évolution de la répartition de l'intensité lumineuse au cours de la combustion d'électrodes de graphite.

Raie: C I 2 478 Å; décharge: arc 8 A; entrede: initiale 5 mm, finale 11 mm.

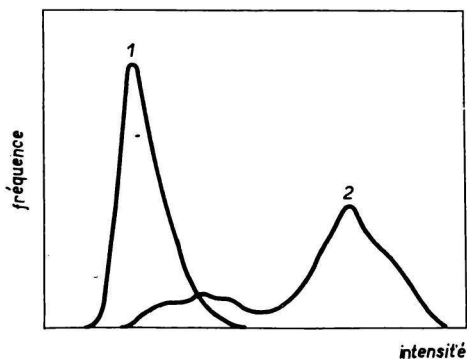


Fig. 6. Effet de l'argon sur la répartition de l'intensité lumineuse.

Raie: Mn II 2 594 Å; décharge: étincelle HT.

1. argon balayage; 2. air ambiant.

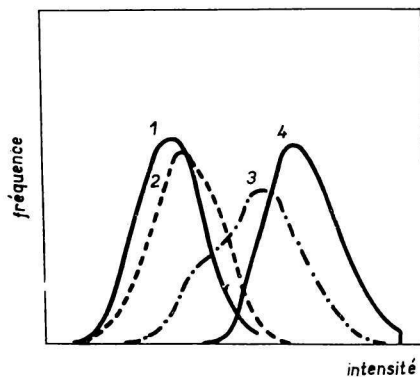


Fig. 7. Effet de la forme de la contre-électrode sur la répartition de l'intensité lumineuse. Alliage Al-Cu. Contre-électrode graphite.

Raie: Cu I 3 247,5 Å; décharge: étincelle HT.

1. cône 20°; 2. cône 60°; 3. cône 80°; 4. hémisphère.

considéré au cours de la pose spectrographique, mais encore tend à se disperser au fur et à mesure que brûle l'arc, c'est-à-dire que l'entrode s'accroît.

— L'effet de l'atmosphère d'argon sur la répartition de l'intensité lumineuse d'une décharge d'arc est illustré par la figure 6. Indépendamment des effets relatifs aux mécanismes de l'excitation eux-mêmes, on constate que l'argon accroît la régularité de la décharge tout en affaiblissant un peu l'intensité.

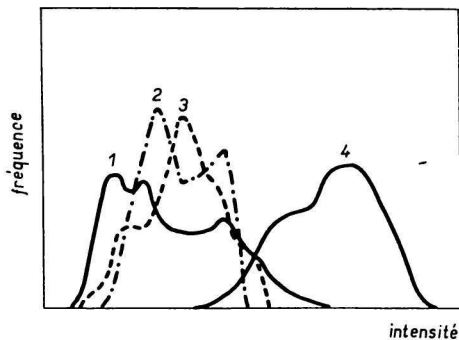


Fig. 8. Effet de la forme des électrodes sur la répartition de l'intensité lumineuse; 2 électrodes de graphite.

Raie: C I 2 478 Å; décharge: arc 8 A.

1. cônes 20°; 2. cônes 80°; 3. cônes 60°;
4. hémisphères.

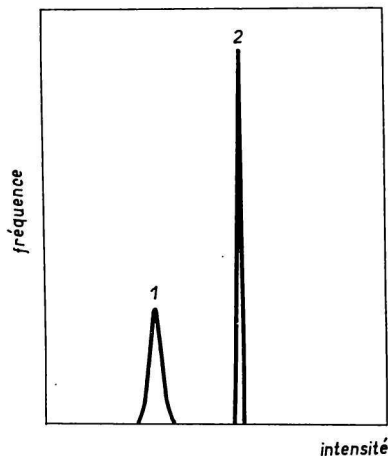


Fig. 9. Répartition de l'intensité lumineuse fournie par la décharge lumineuse. Effet de la matrice.

Raie: Fe 2 756 Å.

1. Al-Fe (Fe = 4,5%); 2. acier.

La forme des électrodes fait l'objet de nombreuses controverses, les affirmations les plus diverses étant avancées pour l'obtention d'une meilleure reproductibilité. On constate ici (figures 7 et 8) que, tant entre électrodes de graphite qu'avec une géométrie „point to plane“, tant en décharge d'arc qu'en décharge d'étincelles, les résultats les plus réguliers et surtout l'intensité la plus élevée sont obtenus pour des électrodes hémisphériques.

Une dernière figure (9) se distingue notablement des précédentes: aux profils souvent incertains et de grande dispersion correspondant aux décharges classiques et que nous avons vus jusqu'ici, s'oppose le profil étroit et extrêmement régulier du spectre d'intensité lumineuse donné par la décharge lumineuse. Il ne fait pas de doute que la grande stabilité de ce type de décharge telle que permet de l'attester le mode d'observation décrit ici, dénote une importante amélioration dans le domaine de l'excitation spectrographique.

Conclusion

Sans doute les quelques observations que nous nous sommes contentés de décrire brièvement demeurent-elles dans le domaine du qualitatif. Cependant la diversité des exemples proposés montre la puissance du moyen d'étude que constitue l'ac-

couplement d'un sélecteur d'amplitude à la réception photoélectrique d'un spectrographe. Tout paramètre intervenant dans une installation spectrographique peut faire par ce moyen l'objet d'une investigation profitable en tant que ce paramètre est lié d'une façon ou d'une autre à l'erraticité de la réponse de l'appareillage.

Mais il faut en outre remarquer que dans un très grand nombre de cas, les courbes obtenues semblent se prêter à une représentation mathématique satisfaisante, ce qui permettra d'accroître l'objectivité de nos jugements en les étayant sur des données quantitatives.

Bibliographie

1. Mellichamp J. W., *Anal. Chem.* **38** (9), 1372 (1966).
2. Mellichamp J. W., *Anal. Chem.* **37** (10), 1211 (1965).
3. Boumans P. W. J. M., *Thèse*, p. 100. Amsterdam, 1961.