

Laboratoire de Vitry (Seine, France) du Centre national de la Recherche scientifique.

## Dosage spectrographique du gallium dans l'aluminium\*.

Par

**F. Farhan.**

Avec 2 figures.

(Reçu le 17 août 1950.)

La spectrographie directe des électrodes métalliques est une méthode analytique relative, car elle est basée sur l'utilisation des étalons dosés par des méthodes de voie humide.

Dans certains cas de dosage de traces, la précision de la méthode spectrographique est largement supérieure à celle des méthodes chimiques comme la volumétrie et la colorimétrie. On peut corriger les erreurs des résultats des analyses chimiques par la spectrographie, les courbes ( $D$ ,  $\log c$ ) devant être rectilignes; mais ceci n'est pas suffisant. Il est donc désirable, pour les faibles concentrations, de préparer des étalons synthétiques d'une composition sûre.

Pour le dosage spectrographique du gallium dans l'aluminium ordinaire (de l'ordre de 0,01 %), nous avons utilisé des étalons préparés à partir de l'aluminium et du gallium purs, par fusion en présence de l'air.

L'impureté gallium qui provient de la bauxite est présente dans l'aluminium brut, de première fusion et les raies 4172, 4033, 2943,6, 2874,2 Å sont visibles dans les spectres. Dans les aluminiums purs (affinage électrolytique), on ne détecte le gallium qu'après un enrichissement très poussé.

*Sensibilité de la détection spectrographique.* Sur l'électrode de charbon, on peut déceler à l'arc direct, d'après nos essais, jusqu'à 0,03  $\gamma$  de gallium à l'état de solution diluée et acide de trichlorure  $\text{GaCl}_3$  en utilisant la raie 2943,6. La raie 4172 permet de déceler jusqu'à 0,005  $\gamma$  de gallium.

---

\* Résumé d'une Thèse soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris, le 22 juin 1950.

Par la spectrographie des électrodes d'aluminium à l'arc intermittent, on trouve respectivement les sensibilités de 0,001% et 0,0002% pour les raies 2943,6 et 4172.

Dans le cas de l'étincelle condensée, la raie 4172 accuse une limite de perceptibilité de 0,01% seulement.

*Préparation des alliages étalons.* L'affinité du gallium pour l'oxygène n'est pas très différente de celle de l'aluminium, et la croûte d'oxyde formée au cours de la fusion en présence de l'air, n'altère pas sensiblement la composition chimique. Le gallium donne une solution solide avec l'aluminium jusqu'à la concentration de 13%, d'après *Jenckel*<sup>1</sup>. Aucune

perte de gallium par volatilisation (point d'ébullition: vers 1700°) au cours de la fusion n'est à craindre.

D'après ces considérations, il nous a paru possible de préparer des alliages aluminium-gallium, bien homogènes et d'une composition certaine pour les teneurs en gallium inférieures à 0,3%, sans aucun recuit.

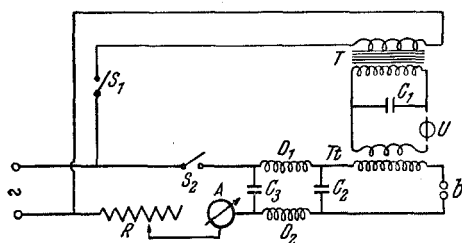


Fig. 1. Le montage à arc intermittent.

Un alliage-mère à 0,26% de gallium fut préparé à partir de ce métal pur (fabrication anglaise) et de l'aluminium raffiné qui est exempt de gallium, dans un creuset d'alumine, vers 700—750°. Par dilutions successives avec l'aluminium raffiné, nous avons obtenu les alliages à 0,04%, 0,02%, 0,01% et 0,005% en gallium. La coulée s'effectue dans le moule spectrographique qui donne des électrodes de 5 mm de diamètre.

*Arc intermittent.* Comme mode d'excitation des électrodes, nous avons utilisé l'arc intermittent à 100 interruptions par seconde. Cette source nous a permis le dosage des impuretés dans l'aluminium avec une bonne précision, ce qui est impossible avec l'arc direct. La sensibilité est voisine de celle obtenue avec ce dernier.

Une étincelle de Tesla est superposée au courant de l'arc *b* (Fig. 1) produit par le courant alternatif du secteur; cette étincelle à haute fréquence rétablit le courant entre chaque interruption. Le primaire du transformateur de Tesla *Tt* est connecté avec le circuit d'une étincelle condensée ordinaire (*Beaudouin*). L'éclateur synchrone du générateur *Beaudouin U* éteint l'étincelle de Tesla 100 fois par seconde, ce qui produit aux bornes *b* un arc à 100 interruptions par seconde. Le montage est voisin de celui proposé par *Rohner*<sup>2</sup>.

*Conditions opératoires.* Spectrographe-Quartz de *Jobin et Yvon*, modèle Nouvelle Zélande.

Largeur de la fente: 15 microns.

Système optique intermédiaire pour former l'image uniforme de la source sur la fente.

Mode d'excitation: arc intermittent de *Rohner*; intensité: 5 A; tension: 110 V.

Electrodes: barreaux cylindriques de diamètre 5 mm obtenus par le moule spectrographique. La surface d'excitation est plane; elle est limée après chaque passage de l'arc.

Plaques photographiques: Spectroguil rapide  $9 \times 12$ .

Enregistrement: temps de pose 30 secondes, sans flambage.

*Exploitation des spectres.* Les raies utilisées sont Ga 2943,6 Å et Al 2935 Å qui sont d'intensité égale pour 0,0105% Ga dans les conditions précitées.

La différence de noircissement entre les deux raies sert pour le tracé des droites de dosage ( $D$ , log  $c$ ).

Les spectres des étalons furent enregistrés dans ces conditions, chacun 4 ou 5 fois. Les courbes I et II (fig. 2) sont les résultats de mesure sur deux plaques différentes.

Elles sont rectilignes, ce qui montre bien que la composition des étalons est exacte en valeur relative.

Cette méthode de préparation des étalons synthétiques nous paraît d'une application générale; pour les concentrations plus élevées, on homogénéise par un recuit convenable; si l'oxydabilité des métaux est variable, on opère sous vide.

Pour analyser un aluminium, on enregistre les spectres sur la plaque photographique avec ceux des deux étalons, chacun 4 ou 5 fois (étalonnage externe). Une interpolation numérique ou graphique donne la teneur cherchée.

La précision de la méthode (l'écart type en pourcent) fut calculée d'après les méthodes statistiques. Elle est de 1 à 2% pour les teneurs de 0,02% et 0,01% en gallium respectivement.

*Contrôle de la méthode.* Dans un échantillon d'aluminium, l'impureté gallium fut dosée par la méthode précédente; nous avons trouvé 0,0096% de ce dernier.

Le même métal fut ensuite analysé par la spectrographie des solutions. L'alliage est dissous dans l'acide chlorhydrique, le gallium est extrait à l'état de trichlorure  $\text{GaCl}_3$  d'après *Swift*<sup>3</sup>; le résidu d'évaporation est repris par 1 ml de solution de chlorure stanneux (à 0,1 mg d'étain par ml). L'étain sert d'étalon de comparaison. La solution obtenue est

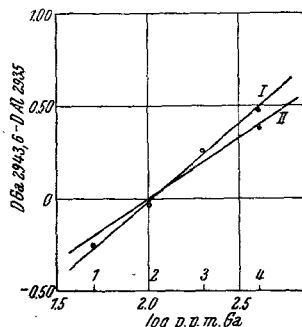


Fig. 2.

spectrographiée sur le charbon. On enregistre en même temps les spectres des solutions-étalons (contenant 5 à 50  $\gamma$  de gallium par ml et toujours 0,1 mg d'étain par ml). On mesure la différence de densité entre les raies Ga 2943,6 et Sn 3034. Le résultat du dosage était 0,01% (précision 10%).

Enfin, le dosage gravimétrique du gallium dans le même échantillon avec le cupferron, suivant une méthode voisine de celle de *Sherrer*<sup>4</sup> a donné 0,01%.

Ces deux résultats obtenus par des méthodes différentes de la spectrographie directe confirment, en valeur absolue, l'exactitude des étalons utilisés.

### Résumé.

L'auteur a préparé des alliages-types à partir d'aluminium et de gallium purs, puis, les a analysés par la méthode de l'arc intermittent comme contrôle. Application à l'analyse d'un échantillon d'aluminium renfermant 0,01% de gallium.

### Zusammenfassung.

Es wurden Legierungstypen aus reinem Aluminium und Gallium hergestellt und zur Kontrolle spektralanalytisch mit dem Abreißbogen untersucht. Die Anwendung dieses Verfahrens auf eine Aluminiumprobe mit 0,01% Gallium ergab befriedigende Resultate.

### Summary.

The author has prepared standard alloys, starting with aluminum and pure gallium, and then analyzed them by the intermittent arc method as control. Application to the analysis of a sample of aluminum containing 0,01% gallium.

### Bibliographie.

- <sup>1</sup> *E. Jenckel*, Z. Metallkunde **26**, 249 (1934).
- <sup>2</sup> *F. Rohner*, Helv. Chim. Acta **27**, 268 (1944).
- <sup>3</sup> *E. Swift*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2375 (1924).
- <sup>4</sup> *J. A. Sherrer*, J. Res. Nat. Bur. Standards **15**, 585 (1936).