

# La spectroscopie d'absorption atomique

## Un succès programmé ?

Christophe Genin

- Résumé** Le succès de la spectroscopie d'absorption atomique auprès des chimistes et des spectroscopistes est l'aboutissement d'une stratégie de communication élaborée par Alan Walsh. Il a organisé les recherches de toute une équipe avec un seul objectif : promouvoir son invention dans les laboratoires.
- Mots-clés** **Spectroscopie d'absorption atomique, AAS, Walsh, invention, développement, communication.**
- Abstract** **The atomic absorption spectroscopy: a planned success?**  
The Alan Walsh success in interesting spectroscopists and chemists to atomic absorption spectroscopy is the result of a plan of communication. Walsh organized the research of his staff to a single aim: developing his invention.
- Key-words** **Atomic absorption spectroscopy, AAS, Walsh, invention, development, communication.**

On parle souvent d'invention comme s'il s'agissait d'un événement ponctuel et soudain. On dit par exemple que la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) fut découverte en 1955 par Alan Walsh. Or cet énoncé est assez réducteur dans la mesure où il occulte l'ampleur des tâches à accomplir autant que l'importance des motivations, de la volonté de réussir et d'aller jusqu'au bout [1]. Après avoir rappelé quelle fut la carrière de Walsh et présenté le laboratoire dans lequel il a travaillé, cet article retrace son itinéraire en insistant sur la diversité des phases que comporte le processus d'invention, en mettant particulièrement l'accent sur les efforts qu'il a déployés pour convaincre et diffuser sa technique.

### Résumé de la carrière d'Alan Walsh



Sir Alan Walsh est né en 1916 en Angleterre près de Manchester [2]. Il fait ses études à l'université de Manchester où il suit les cours de cristallographie de Lawrence Bragg. Il passe son doctorat en 1938 et participe à des recherches postdoctorales en cristallographie. De 1939 à 1946, pendant la guerre, il travaille en tant que spectroscopiste à la mise au point de nouvelles méthodes d'analyse à la British Non-Ferrous Metals

Research Association. Walsh utilise l'arc et l'étincelle pour l'analyse de divers alliages et met également au point un appareillage électrique pour des analyses spectrométriques commercialisés à partir de 1950 par Hilger & Watts. En 1946, il rejoint le Commonwealth of Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) à Melbourne en Australie.

Walsh passe alors à la spectroscopie infrarouge (IR) et Raman. Au CSIRO, il devient responsable de la section spectroscopie de la division de physique appliquée à la chimie. Ses travaux concernent l'application de la spectroscopie IR à la détermination de la structure de petites molécules. A partir de 1952, il travaille sur l'absorption atomique. Il devient par la suite directeur de la recherche de sa division au CSIRO. Il prend sa retraite en 1977, tout en conservant un emploi de consultant auprès de Perkin-Elmer en Allemagne où il poursuit des recherches, entreprise avec laquelle il développe l'absorption atomique dès 1960. En 1967-68, il préside l'Institut de Physique d'Australie. Membre de plusieurs académies, il reçoit en outre de nombreuses distinctions pour ses travaux en absorption atomique en Amérique, en Australie et en Grande-Bretagne. Il est anobli en juin 1977 et décède en août 1998.

### Un laboratoire

Walsh est donc un spectroscopiste lorsqu'il arrive en Australie pour diriger un laboratoire de spectroscopie d'une dizaine de chercheurs spécialisés dans les diverses disciplines de ce domaine. Il n'y a que des physiciens qui, de temps en temps, font appels à des chimistes.

Le CSIRO est un institut relativement jeune [3]. Sa création remonte à la Première Guerre mondiale, en 1916, lorsque le gouvernement australien décide de développer une science nationale. Walsh intègre un centre de recherche indépendant des universités, créé pour développer la recherche et l'industrie en Australie. Le dépôt de brevets y constitue une activité aussi valorisante que la publication d'un article. Lorsqu'en 1986, le CSIRO décide d'amalgamer la division de chimie physique avec celle de science des matériaux pour former la division de la science des matériaux et de la

technologie, mettant fin à 42 ans d'existence de la première, le bilan présente plus de 1 700 articles publiés et de nombreux brevets déposés. C'est en effet en 1944 que la division de physico-chimie a été créée. Initialement, la division physico-chimie du CSIRO ne représente qu'une section de la division de chimie industrielle, créée dans les années 30 pour aider à la création d'industries dans le secteur secondaire. Ses objectifs sont clairement définis :

- améliorer l'efficacité des techniques utilisées par les industries déjà établies ;
- stimuler la création de nouvelles industries ;
- encourager l'utilisation des matériaux bruts d'origine australienne ;
- rechercher des substituts pour remplacer les matériaux importés ;
- trouver des applications aux dérivés non exploités ».

Au départ, les études portent sur les minéraux, les métaux, les alliages, les produits textiles et les peintures. Les sections comprennent la chimie physique, la chimie organique, la biochimie, la technologie chimique et l'utilisation des minéraux. Le directeur impose ces catégories plus en rapport avec les disciplines scientifiques qu'avec leurs applications, parce qu'il veut développer les aspects fondamentaux. L'intérêt porté aux méthodes instrumentales amène la création, en 1944, de la section de physico-chimie avec pour directeur un

spécialiste de la diffraction et des microscopes électroniques. Le directeur de la section est Albert Lyod Rees, spécialiste en spectroscopie moléculaire et Raman. Il résume ainsi la tâche à accomplir : « résoudre des problèmes de chimie par application de méthodes expérimentales issues de la physique et par l'application des mécanismes statistiques et quantiques ». Cette première période voit la volonté affichée de ne pas obligatoirement effectuer des recherches à buts technologiques. Les directeurs se réservent la possibilité d'orienter les travaux vers la connaissance des phénomènes physiques rencontrés dans les méthodes instrumentales et non vers la résolution d'un problème d'analyse spécifique. Lorsque Walsh intègre la section, c'est pour s'occuper de spectroscopie moléculaire et monter une équipe de spécialistes dans ce domaine. L'équipe est relativement jeune. En 1950, Walsh a 34 ans, John Bryan Willis, son proche collègue, 28 ans, et John Patten Shelton, 26 ans. Ils viennent aussi bien des centres universitaires d'Angleterre que d'Australie. Ils arrivent en même temps que des spectromètres de masse, des spectromètres ultraviolet de marque britannique Hilger et des spectromètres IR fabriqués par Perkin-Elmer. La section s'enrichit encore de personnels scientifiques et techniques recrutés pour la fabrication sur place des instruments. Les recherches se poursuivent dans les divers domaines de l'analyse chimique, avec une partie destinée au soutien des autres sections et une autre à des programmes propres d'études de nouvelles techniques analytiques.

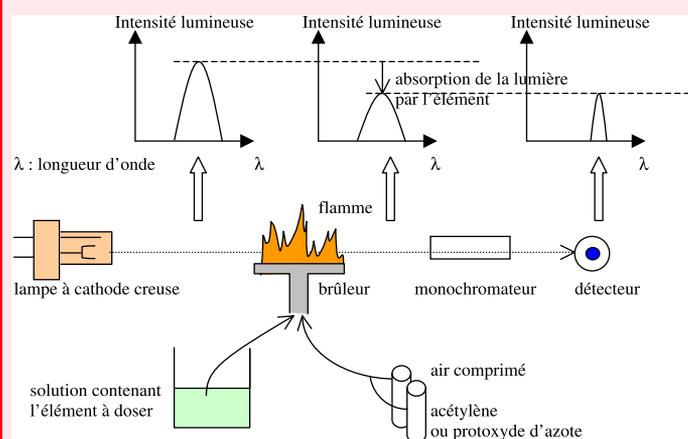
La démarche de breveter une invention afin d'en tirer des revenus est une demande du CSIRO qui, en principe, a été initiée pour aider l'industrie chimique australienne. Walsh a lui-même déposé un brevet antérieur à celui sur l'absorption atomique, en 1950, sur une nouvelle méthode pour augmenter la résolution du spectromètre IR. Le CSIRO dépose alors le brevet correspondant dans neuf pays, puis Walsh s'associe avec Perkin-Elmer qui obtient une licence exclusive d'exploitation pour toutes ses filiales. Le CSIRO initie également des études de commercialisation et de fabrication d'instruments scientifiques en Australie dont quelques-unes débouchent.

Walsh travaille donc dans un laboratoire scientifique qui systématise la valorisation de la recherche. Il possède une autonomie suffisante pour entreprendre les études qu'il souhaite, tant théoriques qu'appliquées. Sa liberté d'action dans le cadre de la politique de l'établissement est la clé du succès de son invention.

## Convaincre le monde scientifique

En 1952, Walsh invente la spectroscopie d'absorption atomique, puis la technique fait l'objet d'une campagne d'intérêt qui aboutit vers 1960 à son implantation dans les laboratoires d'analyses mondiaux. L'absorption atomique concurrence et parfois surpasse la spectroscopie d'émission atomique (AES) et les autres méthodes physiques instrumentales dans l'analyse élémentaire. Comment, en moins de dix ans, Walsh a-t-il pu convaincre les scientifiques ? Le *tableau 1* présente schématiquement le rôle attribué à quelques chercheurs du CSIRO et donne une idée de la stratégie développée pour faire admettre la spectrométrie d'absorption atomique comme technique d'analyse chimique compétitive. Par souci de simplicité, lorsqu'un auteur publie plusieurs articles sur le même sujet, seul le premier publié est référencé.

### Principe de fonctionnement du spectromètre d'absorption atomique



#### Principe

Un atome isolé acquiert de l'énergie apportée par les photons d'un faisceau lumineux à condition que la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière corresponde à une des valeurs discrètes propres à chaque élément chimique. L'atome absorbe de l'énergie, l'intensité lumineuse décroît et la diminution dépend de la quantité d'atomes. En mesurant l'absorption de la lumière, c'est-à-dire le taux de diminution de l'intensité lumineuse, la concentration de l'atome peut être déterminée.

L'instrument comprend :

- une source de lumière propre à l'élément dosé, la lampe à cathode creuse ;
- un monochromateur destiné à éliminer le plus de lumière parasite possible en sélectionnant la longueur d'onde d'analyse propre à l'élément ;
- un détecteur de lumière, un photomultiplicateur qui génère une tension proportionnelle à l'intensité lumineuse ; un logiciel permet de convertir cette tension en concentration ou en absorbance après étalonnage ;
- un brûleur dans lequel la solution contenant l'élément solubilisé, mais plus ou moins solvaté ou complexé, est pulvérisée dans un mélange de gaz combustibles ; la flamme atomise l'élément qui peut alors absorber la lumière.

Walsh signe seul le premier article montrant l'intérêt de l'AAS en analyse chimique à partir de considérations théoriques [4]. Il avertit au passage le lecteur qu'un spectrophotomètre a été construit et que les essais vont être publiés. Ce qui est fait un an après, avec au passage l'avis qu'un brevet a été déposé les années précédentes. A ce stade, la publication de Russell, Shelton et Walsh regroupe la description de l'instrument et des essais [5].

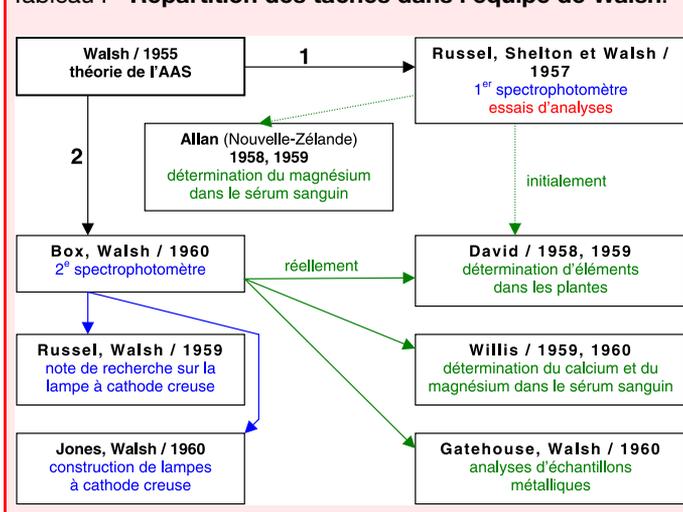
Le rôle d'Allan, du département d'agriculture de la station de recherche de Rukuhia en Nouvelle-Zélande, est plus difficile à cerner. Il est assurément en contact avec l'équipe de Walsh car ses premières publications sur l'absorption atomique datent de 1958 et 1959. Il fait référence aux deux articles de Walsh sur l'AAS de 1955 et 1957 et servira de référence aux écrits suivants provenant du CSIRO. Il fournit des données sur le dosage du magnésium qui seront connues de Willis, en insistant sur les performances de l'AAS puisqu'il détermine la sensibilité, la reproductibilité et la précision de la spectrophotométrie d'absorption atomique, qui hissent cette méthode au moins au même niveau que l'AES [6].

Dans un deuxième temps, avec le deuxième spectrophotomètre, la tactique change. En 1958, la section devenue une division est dirigée par Walsh, qui acquiert ainsi encore plus d'autonomie et d'initiative. Il peut se permettre de fixer l'absorption atomique comme priorité de recherche. Simultanément, plusieurs publications viennent étayer leurs arguments. L'article de Box ne présente que le nouvel appareil [7]. Le travail d'équipe est cependant visible. Initialement, l'article devait aussi être cosigné par Russel d'après une remarque antérieure de David [8]. En fait, Russel n'apparaît pas dans cette publication mais elle sera en premier auteur dans une autre, étudiant plus spécifiquement une partie de l'appareil [9]. Deux publications traitent de l'élément le plus original de l'instrument, à savoir la lampe à cathode creuse. Celle de Russel et Walsh apparaît très importante. Le fonctionnement des lampes à cathode creuse est étudié. L'objectif est de montrer l'efficacité de ces sources. Dans la conclusion, les auteurs remarquent leur utilité. Comme il a déjà été écrit dans la première partie, Walsh remarque que les résultats suggèrent l'utilisation de ces sources comme monochromateurs, c'est-à-dire comme moyen d'isoler la raie de résonance, et non comme sources directes de la lumière spécifique de l'élément. Le second article, celui de George Jones et Walsh, est par contre essentiel puisqu'il présente la manière de construire une lampe à cathode creuse [10].

En complément des publications techniques, trois articles de Willis montrent une utilisation particulièrement intéressante en situation réelle de l'appareil. Il teste la méthode avec du sérum sanguin [11]. Simultanément, David réalise les mêmes essais, mais avec des solutions issues de plantes [12]. Ce scientifique n'appartient pas directement à l'équipe de Walsh puisqu'il émerge à la « division of plant industry » du CSIRO. Déjà, Allan n'appartenait pas au CSIRO. Avec David, Walsh renouvelle la démonstration de la validité de la méthode sur des cas réels. Mais alors que pour les expériences sur le sang, Willis était membre de la division de Walsh, pour les plantes, l'expérimentateur est à chaque fois extérieur au groupe.

Walsh réussit à mettre à contribution un vaste ensemble de chercheurs pour promouvoir l'absorption atomique. Au sein de la section spectroscopie, il dispose de personnes chargées de la mise au point de spectromètre et de son amélioration. Walsh s'est chargé de la preuve théorique. Le travail pour arriver à développer l'absorption atomique nécessite

Tableau I - Répartition des tâches dans l'équipe de Walsh.



également des efforts spécifiques sur les parties essentielles de l'instrument. Initialement, le problème rencontré provient des lampes à cathode creuse. Le reste de l'appareil est emprunté à l'émission atomique. Pour l'ensemble, plusieurs spectroscopistes s'y attèlent.

Il faut montrer que l'utilisation de la méthode en analyse chimique est réaliste. Des membres de la section le prouvent par des essais de dosage. Pour montrer que la technique est compétitive, des expériences sur des milieux biologiques complexes sont menées en relation avec des biologistes extérieurs à la section, chargés de cautionner les résultats. Cette fois-ci, l'absorption atomique se place sur le terrain de l'émission atomique en vue d'établir une comparaison qui se révèle favorable à l'absorption en général. Mais elle se positionne aussi là où l'émission ne permet pas de dosage fiable. C'est le cas par exemple de la détermination du magnésium. La concurrence correspond alors aux méthodes chimiques traditionnelles qui ne peuvent rivaliser en rapidité et en précision, si l'absorption réussit l'essai.

Précédemment, Russell, Shelton et Walsh, de même que Allan, avaient effectué des essais sur des solutions préparées en laboratoire. Les problèmes rencontrés ne concernent plus la mise au point d'un appareil nouveau, mais la mise au point des méthodes de dosage chimique, avec des solutions qui ne sont plus des éléments dans un solvant. Les échantillons sont de constitution plus complexe avec, dans le cas des solutions sanguines de Willis, la présence de protéines qui peuvent interférer et conduire à des résultats erronés. C'est une difficulté également rencontrée par l'émission atomique, la colorimétrie ou les méthodes chimiques de cette époque.

Parallèlement, les données et la description des appareils seront systématiquement publiées dans des revues de spectroscopie et dans celles réservées aux chimistes ou biologistes pratiquant les analyses. La démonstration passe par une divulgation à tous les publics potentiellement intéressés par l'absorption atomique.

Vers 1955, Walsh veut convaincre la communauté scientifique de l'intérêt d'une nouvelle méthode d'analyse avec des arguments issus de son laboratoire. Après 1958, il se porte vers d'autres lieux et d'autres conditions expérimentales. L'absorption atomique est alors directement mise en concurrence avec les autres techniques d'analyse chimique et doit faire ses preuves avec des situations multiples et réelles. En 1960, c'est moins la méthode de dosage dont il faut montrer l'utilité, que l'appareil qu'il convient de mettre en



Sir Alan Walsh travaillant sur un spectromètre Techtron en 1965.

valeur. En 1955, le principe de la méthode et l'instrument sont validés théoriquement et expérimentalement. En 1960, un nouvel appareil est construit, plus simple, plus pratique et surtout adapté à des dosages de natures différentes. Les détails nécessaires à sa construction ne sont pas regroupés dans un seul article mais dans deux, dont l'un est spécifiquement pour la source de lumière.

Pour développer l'absorption atomique, Walsh s'est réservé les parties les plus prestigieuses et les plus propres à se voir reconnaître la paternité de la découverte. D'une part, sa publication de 1955, qu'il signe seul, fournit la preuve théorique de l'utilité de l'absorption atomique. D'autre part, c'est son seul nom qui orne la page de garde du brevet déposé [13]. Enfin, il apparaît en troisième auteur pour l'article sur le premier spectromètre et en second pour celui sur les lampes à cathode creuse. Il s'impose comme l'initiateur de la méthode, sur le principe, sur l'instrument en général et sur les sources spectrales. Ce n'est cependant pas anormal, vu qu'il dirige la section spectroscopie et qu'il a été engagé pour développer la spectroscopie atomique avec une garantie sur le nombre de chercheurs qui lui seraient rattachés. Ce n'est pas la publication de Gatehouse qui peut faire exception [14]. Il existe un domaine de la chimie analytique qu'il connaît bien pour y avoir travaillé en Angleterre, où il participe aux travaux. Connaissant les dosages des alliages et des métaux par spectroscopie d'émission, il partage avec Gatehouse un article sur leur détermination par absorption, où s'impose une innovation instrumentale importante. Walsh laisse aux autres scientifiques de son équipe la description du second appareil et les essais analytiques. Plus tard seulement, il partagera les brevets avec d'autres chercheurs ou avec des entreprises commerciales. En 1960, il achève pratiquement de développer un ensemble de communications visant :

- les spectroscopistes avec les articles publiés dans *Spectrochimica Acta* ;
- les chimistes, les biochimistes et tous ceux qui doivent effectuer des analyses élémentaires, par la nature des essais réalisés et les collaborations entretenues.

Walsh a touché tous les publics potentiellement intéressés par l'absorption atomique : les spécialistes des méthodes optiques d'analyse élémentaire et les utilisateurs de techniques d'analyse chimique. La promotion de l'absorption atomique est donc prioritaire pour lui entre 1952 et 1960. Toute la communauté scientifique intéressée est potentiellement atteinte aux travers des communications. De plus, Walsh est susceptible de rencontrer une reconnaissance internationale et d'apparaître pour ce qu'il est, l'initiateur de l'absorption atomique.

Début 1960, l'AAS est connue des laboratoires. Ce n'est pas grâce au seul article de Walsh daté de 1955, mais à un ensemble d'articles d'une équipe dirigée et orientée par Walsh depuis le début des années 1950. Walsh communique sur la méthode, sur l'instrument et sur les résultats de multiples analyses différentes. En somme, il organise une étude systématique de son invention en mettant à contribution des chercheurs d'origines diverses, afin de convaincre un public également divers de spectroscopistes et d'analystes. En ce sens, oui, Walsh est le personnage qui a décidé du sort de la spectroscopie d'absorption atomique, d'autant plus qu'il a su convaincre, en plus des scientifiques, des industriels et des fabricants de spectromètres.

### Références

- [1] Genin C., *Histoire de la spectroscopie d'absorption atomique*, Thèse de doctorat (université Paris X Nanterre), **2002**.
- [2] Hannaford P., Sir Alan Walsh 19 December 1916-3 August 1998, *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society of London*, **2000**, 46, p. 533.
- [3] Walsh A., The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta*, 1955, 7, p. 108.
- [4] Willis J.B., The CSIRO Division of chemical physics 1944-1986, *Historical Records of Australian Sciences*, **1988**, 7 (2), p. 153.
- [5] Russel B.J., Shelton J.P., Walsh A., An atomic-absorption spectrophotometer and its application to the analysis of solutions, *Spectrochim. Acta*, **1957**, 8, p. 317.
- [6] Allan J.E., Atomic-absorption spectrophotometry with special reference to the determination of magnesium, *Analyst*, 1958, 83, p. 466.
- [7] Box G.F., Walsh A., A simple atomic absorption spectrophotometer, *Spectrochim. Acta*, **1960**, 16, p. 255.
- [8] David D.J., Determination of zinc and other elements in plants by atomic absorption spectroscopy, *Analyst*, **1958**, 83, p. 655.
- [9] Russel B.J., Walsh A., Resonance from a hollow-cathode, *Spectrochim. Acta*, **1959**, 10, p. 883.
- [10] Jones W.G., Walsh A., Hollow cathode discharges. The construction and characteristics of sealed off tubes for uses as spectroscopic light sources, *Spectrochim. Acta*, 1960, 16, p. 249.
- [11] Willis J.B., Determination of magnesium in blood serum by atomic absorption spectroscopy, *Nature*, **1959**, 184, p. 186.
- [12] David D.J., The determination of calcium in plant material by atomic absorption spectrophotometry, *Analyst*, **1959**, 84, p. 536.
- [13] CSIRO, Procédé et appareil pour l'analyse spectrochimique, brevet FR 1 133 308, **1956**.
- [14] Gatehouse B.M., Walsh A., Analysis of metallic samples by atomic absorption spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, **1960**, 16, p. 602.



#### Christophe Genin

est professeur agrégé de chimie, docteur en sciences humaines, à l'IUT du Limousin\*.

\* Département Génie biologique, IUT du Limousin, allée André Maurois, 87035 Limoges.

Tél. : 05 55 43 43 90.

Courriel : genin@unilim.fr