

Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- [Le Conservatoire numérique](#) communément appelé [le Cnum](#) constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre (www.eclydre.fr).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](https://cnum.cnam.fr))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment possible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

NOTICE DE LA REVUE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	Auteur collectif - Revue
Titre	L'Industrie nationale : comptes rendus et conférences de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1949-2003
Collation	167 vol.
Nombre de volumes	167
Cote	INDNAT
Sujet(s)	Industrie
Note	Numérisation effectuée grâce au prêt de la collection complète accordé par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (S.E.I.N.)
Notice complète	https://www.sudoc.fr/039224155
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?INDNAT
LISTE DES VOLUMES	
	1949, n° 1 (janv.-mars)
	1949, n° 2 (avril-juin)
	1949, n° 3 (juil.-sept.)
	1949, n° 4 (oct.-déc.)
	1949, n° 4 bis
	1950, n° 1 (janv.-mars)
	1950, n° 2 (avril-juin)
	1950, n° 3 (juil.-sept.)
	1950, n° 4 bis
	1951, n° 1 (janv.-mars)
	1951, n° 2 (avril-juin)
	1951, n° 3 (juil.-sept.)
	1951, n° 4 (oct.-déc.)
	1952, n° 1 (janv.-mars)
	1952, n° 2 (avril-juin)
	1952, n° 3 (juil.-sept.)
	1952, n° 4 (oct.-déc.)
	1952, n° spécial
	1953, n° 1 (janv.-mars)
	1953, n° 2 (avril-juin)
	1953, n° 3 (juil.-sept.)
	1953, n° 4 (oct.-déc.)
	1953, n° spécial
	1954, n° 1 (janv.-mars)
	1954, n° 2 (avril-juin)
	1954, n° 3 (juil.-sept.)
	1954, n° 4 (oct.-déc.)
	1955, n° 1 (janv.-mars)

	1955, n° 2 (avril-juin)
	1955, n° 3 (juil.-sept.)
	1955, n° 4 (oct.-déc.)
	1956, n° 1 (janv.-mars)
	1956, n° 2 (avril-juin)
	1956, n° 3 (juil.-sept.)
	1956, n° 4 (oct.-déc.)
	1957, n° 2 (avril-juin)
	1957, n° 3 (juil.-sept.)
	1957, n° 4 (oct.-déc.)
	1957, n° spécial (1956-1957)
	1958, n° 1 (janv.-mars)
	1958, n° 2 (avril-juin)
	1958 n° 3 (juil.-sept.)
	1958, n° 4 (oct.-déc.)
	1959, n° 1 (janv.-mars)
	1959, n° 2 (avril-juin)
	1959 n° 3 (juil.-sept.)
	1959, n° 4 (oct.-déc.)
	1960, n° 1 (janv.-mars)
	1960, n° 2 (avril-juin)
	1960, n° 3 (juil.-sept.)
	1960, n° 4 (oct.-déc.)
	1961, n° 1 (janv.-mars)
	1961, n° 2 (avril-juin)
	1961, n° 3 (juil.-sept.)
	1961, n° 4 (oct.-déc.)
	1962, n° 1 (janv.-mars)
	1962, n° 2 (avril-juin)
	1962, n° 3 (juil.-sept.)
	1962, n° 4 (oct.-déc.)
	1963, n° 1 (janv.-mars)
	1963, n° 2 (avril-juin)
	1963, n° 3 (juil.-sept.)
	1963, n° 4 (oct.-déc.)
	1964, n° 1 (janv.-mars)
	1964, n° 2 (avril-juin)
	1964, n° 3 (juil.-sept.)
	1964, n° 4 (oct.-déc.)
	1965, n° 1 (janv.-mars)
	1965, n° 2 (avril-juin)
	1965, n° 3 (juil.-sept.)
	1965, n° 4 (oct.-déc.)
	1966, n° 1 (janv.-mars)
	1966, n° 2 (avril-juin)
	1966, n° 3 (juil.-sept.)
	1966, n° 4 (oct.-déc.)
	1967, n° 1 (janv.-mars)
	1967, n° 2 (avril-juin)
	1967, n° 3 (juil.-sept.)

	1967, n° 4 (oct.-déc.)
	1968, n° 1
	1968, n° 2
	1968, n° 3
	1968, n° 4
	1969, n° 1 (janv.-mars)
	1969, n° 2
	1969, n° 3
	1969, n° 4
	1970, n° 1
	1970, n° 2
	1970, n° 3
	1970, n° 4
	1971, n° 1
	1971, n° 2
	1971, n° 4
	1972, n° 1
	1972, n° 2
	1972, n° 3
	1972, n° 4
VOLUME TÉLÉCHARGÉ	1973, n° 1
	1973, n° 2
	1973, n° 3
	1973, n° 4
	1974, n° 1
	1974, n° 2
	1974, n° 3
	1974, n° 4
	1975, n° 1
	1975, n° 2
	1975, n° 3
	1975, n° 4
	1976, n° 1
	1976, n° 2
	1976, n° 3
	1976, n° 4
	1977, n° 1
	1977, n° 2
	1977, n° 3
	1977, n° 4
	1978, n° 1
	1978, n° 2
	1978, n° 3
	1978, n° 4
	1979, n° 1
	1979, n° 2
	1979, n° 3
	1979, n° 4
	1980, n° 1
	1982, n° spécial

	<u>1983, n° 1</u>
	<u>1983, n° 3-4</u>
	<u>1983, n° 3-4</u>
	<u>1984, n° 1 (1er semestre)</u>
	<u>1984, n° 2</u>
	<u>1985, n° 1</u>
	<u>1985, n° 2</u>
	<u>1986, n° 1</u>
	<u>1986, n° 2</u>
	<u>1987, n° 1</u>
	<u>1987, n° 2</u>
	<u>1988, n° 1</u>
	<u>1988, n° 2</u>
	<u>1989</u>
	<u>1990</u>
	<u>1991</u>
	<u>1992</u>
	<u>1993, n° 1 (1er semestre)</u>
	<u>1993, n° 2 (2eme semestre)</u>
	<u>1994, n° 1 (1er semestre)</u>
	<u>1994, n° 2 (2eme semestre)</u>
	<u>1995, n° 1 (1er semestre)</u>
	<u>1995, n° 2 (2eme semestre)</u>
	<u>1996, n° 1 (1er semestre)</u>
	<u>1997, n° 1 (1er semestre)</u>
	<u>1997, n°2 (2e semestre) + 1998, n°1 (1er semestre)</u>
	<u>1998, n° 4 (4e trimestre)</u>
	<u>1999, n° 2 (2e trimestre)</u>
	<u>1999, n° 3 (3e trimestre)</u>
	<u>1999, n° 4 (4e trimestre)</u>
	<u>2000, n° 1 (1er trimestre)</u>
	<u>2000, n° 2 (2e trimestre)</u>
	<u>2000, n° 3 (3e trimestre)</u>
	<u>2000, n° 4 (4e trimestre)</u>
	<u>2001, n° 1 (1er trimestre)</u>
	<u>2001, n° 2-3 (2e et 3e trimestres)</u>
	<u>2001, n°4 (4e trimestre) et 2002, n°1 (1er trimestre)</u>
	<u>2002, n° 2 (décembre)</u>
	<u>2003 (décembre)</u>

NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ	
Titre	L'Industrie nationale : comptes rendus et conférences de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale
Volume	<u>1973, n° 1</u>
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1973

Collation	1 vol. (46 p.) : ill. ; 27 cm
Nombre de vues	52
Cote	INDNAT (102)
Sujet(s)	Industrie
Thématique(s)	Généralités scientifiques et vulgarisation
Typologie	Revue
Langue	Français
Date de mise en ligne	03/09/2025
Date de génération du PDF	08/09/2025
Recherche plein texte	Non disponible
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?INDNAT.102

Note d'introduction à [l'Industrie nationale \(1947-2003\)](#)

[L'Industrie nationale](#) prend, de 1947 à 2003, la suite du [Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#), publié de 1802 à 1943 et que l'on trouve également numérisé sur le CNUM. Cette notice est destinée à donner un éclairage sur sa création et son évolution ; pour la présentation générale de la Société d'encouragement, on se reporterà à la [notice publiée en 2012 : « Pour en savoir plus »](#)

[Une publication indispensable pour une société savante](#)

La Société, aux lendemains du conflit, fait paraître dans un premier temps, en 1948, des [Comptes rendus de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#), publication trimestrielle de petit format résumant ses activités durant l'année sociale 1947-1948. À partir du premier trimestre 1949, elle lance une publication plus complète sous le titre de [L'Industrie nationale. Mémoires et comptes rendus de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#).

Cette publication est différente de l'ancien [Bulletin](#) par son format, sa disposition et sa périodicité, trimestrielle là où ce dernier était publié en cahiers mensuels (sauf dans ses dernières années). Elle est surtout moins diversifiée, se limitant à des textes de conférences et à des rapports plus ou moins développés sur les remises de récompenses de la Société.

[Une publication qui reflète les ambitions comme les aléas de la Société d'encouragement](#)

À partir de sa création et jusqu'au début des années 1980, [L'Industrie nationale](#) ambitionne d'être une revue de référence abondant, dans une sélection des conférences qu'elle organise — entre 8 et 10 publiées annuellement —, des thèmes extrêmement divers, allant de la mécanique à la biologie et aux questions commerciales, en passant par la chimie, les différents domaines de la physique ou l'agriculture, mettant l'accent sur de grandes avancées ou de grandes réalisations. Elle bénéficie d'ailleurs entre 1954 et 1966 d'une subvention du CNRS qui témoigne de son importance.

À partir du début des années 1980, pour diverses raisons associées, problèmes financiers, perte de son rayonnement, fin des conférences, remise en question du modèle industriel sur lequel se fondait l'activité de la Société, [L'Industrie nationale](#) devient un organe de communication interne, rendant compte des réunions, publient les rapports sur les récompenses ainsi que quelques articles à caractère rétrospectif ou historique.

La publication disparaît logiquement en 2003 pour être remplacée par un site Internet de même nom, complété par la suite par une lettre d'information.

Commission d'histoire de la Société d'Encouragement,

Juillet 2025.

Bibliographie

Daniel Blouin, Gérard Emtoz, [« 220 ans de la Société d'encouragement »](#), Histoire et Innovation, le carnet de recherche de la commission d'histoire de la Société d'encouragement, en ligne le 25 octobre 2023.

Gérard EMTOZ, [« Les parcours des présidents de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale des années 1920 à nos jours. Deuxième partie : de la Libération à nos jours »](#), Histoire et Innovation, carnet de recherche de la commission d'histoire de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, en ligne le 26 octobre 2024.

S. E. I. N.
Bibliothèque

L'INDUSTRIE NATIONALE

*Comptes rendus et Conférences
de la Société d'Encouragement
pour l'Industrie Nationale*

*fondée en 1801
reconnue d'utilité publique*

Revue trimestrielle
1973 - N° 1

N° 1-1973

SOMMAIRE

TEXTES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

- Développements récents en analyse par activation,
par M. Gilles REVEL, p. 3
- Histoire du lancement d'un produit industriel nouveau dans le
domaine de la chimie organique,
par M. Robert SUREAU, p. 25

ACTIVITES DE LA SOCIETE D'ENCOURAGEMENT POUR
L'INDUSTRIE NATIONALE

- Prix et médailles 1972-1973, cérémonie du 29 septembre
1973 PALMARES p. 41

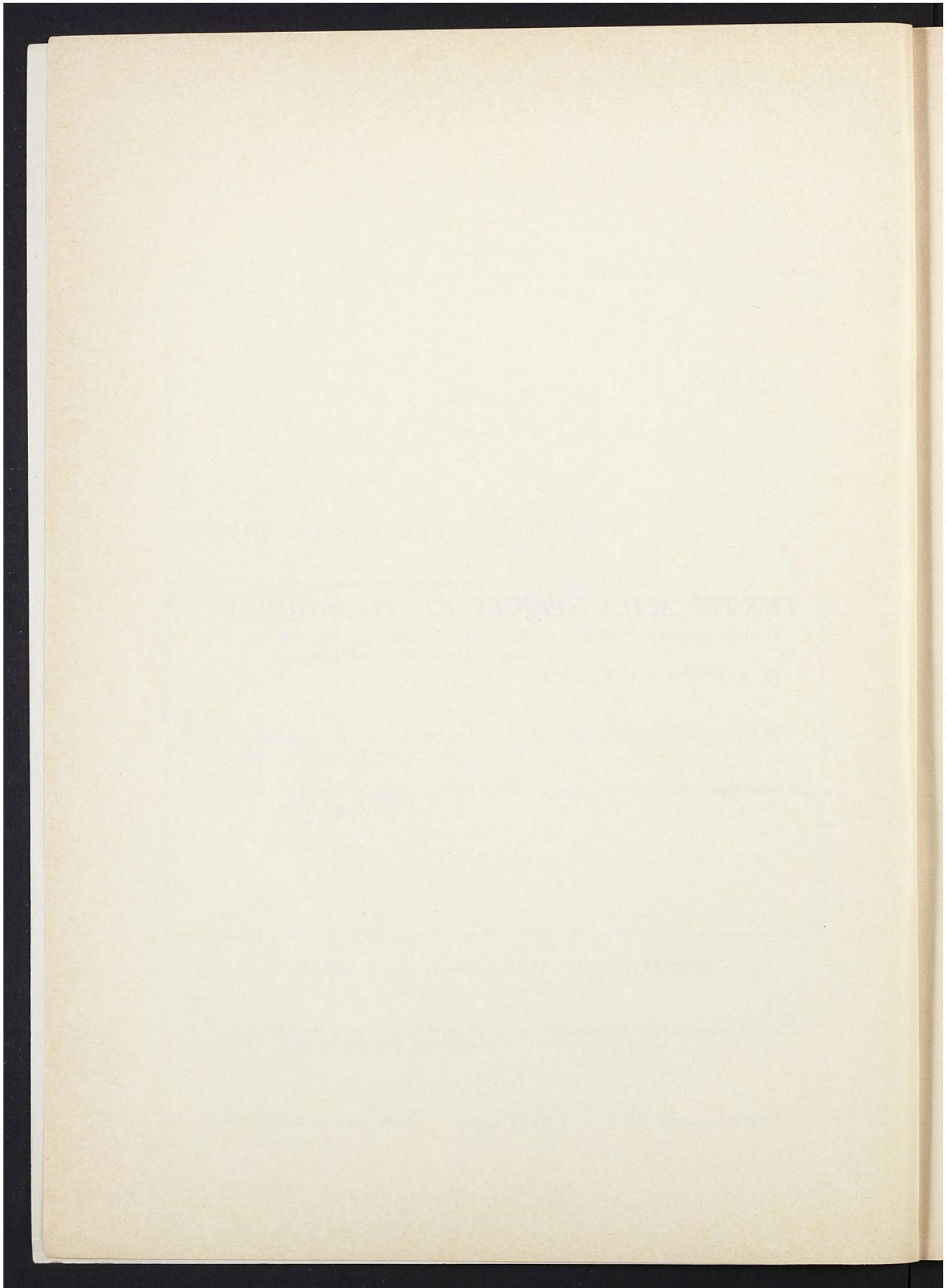
Publication sous la direction de M. Jacques TREFOUËL

Membre de l'Institut, Président

Les textes paraissant dans *L'Industrie Nationale* n'engagent pas la responsabilité de la
Société d'Encouragement quant aux opinions exprimées par leurs auteurs.

Abonnement annuel : 40 F le n° : 20,00 F C.C.P. Paris, n° 618-48

TEXTES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

Développements récents en analyse par activation *

par Gilles REVEL

*Maitre de Recherche au C.N.R.S.
Chef de Groupe au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique.*

RÉSUMÉ

Le principe et les avantages de l'analyse par activation sont brièvement rappelés. La mise en œuvre de la méthode est décrite. Les développements actuels dus aux progrès récents des méthodes de séparation chimique et de mesure de radioactivité sont évoqués. Des exemples choisis en métallurgie, minéralogie et

biologie illustrent quelques possibilités d'application de l'analyse par activation dans quelques domaines où son utilisation se développe beaucoup. L'importance de cette technique par rapport aux autres méthodes d'analyse est discutée. Son avenir est envisagé.

INTRODUCTION

L'analyse par activation est une application directe de la chimie nucléaire aux problèmes d'analyse et de microanalyse. Depuis les premiers dosages faits en 1936 par Hevesy et Lévi, plus de 10 000 articles scientifiques font état de techniques ou d'applications de l'analyse par activation (1).

Ces applications s'étendent dans de nombreux domaines de la métallurgie aux sciences de la terre, de la biologie aux semi-conducteurs, des problèmes de pollution aux enquêtes criminelles.

En France, une vingtaine de laboratoires pratiquent quotidiennement l'analyse par activation, c'est dire qu'actuellement cette méthode ou plutôt cet ensemble de méthodes est éprouvé et connu.

I. — PRINCIPE ET AVANTAGES DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION

Le principe de l'analyse par activation en lui-même est simple. Lorsque l'on veut analyser un échantillon, on irradie cet échantillon dans un flux de particules. Après l'irradiation, l'on identifie les radioisotopes formés à partir des impuretés de l'échantillon. Cette identification, qui est faite grâce aux caractéristiques nucléaires et éventuellement chimiques des radioisotopes formés, constitue l'analyse qualitative.

L'analyse quantitative est obtenue en comparant la radio-activité d'un même radioisotope dans l'échantillon et dans un étalon irradié dans des conditions similaires.

(*) XXXI^e Conférence Bardy prononcée le 23 février 1973, à la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.

Les avantages de l'analyse par activation sont nombreux. Les deux les plus souvent cités sont la sensibilité et la sélectivité.

La sensibilité est très grande puisque, en moyenne les concentrations que l'on peut doser par activation sont de l'ordre de la partie par milliard, c'est-à-dire du nanogramme pour un échantillon d'un poids de 1 g. Dans certains cas favorables les limites de détection peuvent atteindre le picogramme (10^{-12} gramme).

La sélectivité est également remarquable. Grâce à leurs propriétés nucléaires et chimiques les radioisotopes formés au cours de l'irradiation peuvent être identifiés avec certitude.

Mais en fait, si l'analyse par activation continue à être appliquée et développée malgré l'apparition de techniques d'analyse de trace plus récentes parfois aussi sensibles et sélectives, souvent plus faciles à mettre en œuvre, cela tient à un avantage unique : celui d'être à l'abri des risques d'erreurs dus aux pollutions.

Il ne suffit pas en effet qu'une méthode d'analyse soit très sensible pour qu'elle permette la détermination de très faibles quantités d'impuretés dans des échantillons réels. Très souvent, dans la pratique les blancs dus à la surface, aux récipients, aux réactifs limitent considérablement la sensibilité des dosages.

En analyse par activation, seuls les éléments activés pendant l'irradiation seront concernés par les mesures de radioactivités. Les mêmes éléments contenus à l'état d'impuretés dans les réactifs ou sur les parois des récipients ne peuvent fausser les résultats des dosages, puisqu'ils n'ont pas été activés. Quant aux impuretés situées à la surface qui, elles sont activées, un décapage soigné après irradiation suffira à les éliminer de façon définitive. Même si d'autres impuretés se réadsorbent, ces impuretés sont inactives et n'interviennent plus dans les mesures.

Enfin, entre l'irradiation et les séparations chimiques, il est possible de rajouter volontairement des quantités connues des éléments que l'on recher-

che. Cette technique appelée « technique de l'entraîneur » permet de réaliser les séparations chimiques sur des quantités convenables d'éléments et de diminuer les pertes par absorption sur les parois des récipients.

Après séparation chimique, le dosage par une méthode classique de l'entraîneur récupéré permet de déterminer, si on le souhaite, le rendement exact de la séparation.

II. — MISE EN ŒUVRE DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION

Quel que soit le produit analysé, l'élément recherché et les quantités mesurées, les différentes étapes de l'analyse par activation peuvent être schématisées sous la forme présentée dans le tableau I.

1) Préparation de l'échantillon et de l'étalement.

Cette préparation est très simple en analyse par activation.

L'échantillon peut avoir dans la plupart des cas une forme quelconque. Son poids peut être compris entre quelques milligrammes et plusieurs dizaines de grammes.

L'étalement est un corps pur dans lequel la masse de l'élément recherché est facile à déterminer. Par exemple, pour le dosage des impuretés métalliques, il est possible de prendre un morceau du métal recherché. Comme, dans la pratique, la masse de l'élément à doser dans l'échantillon est beaucoup plus petite que la quantité pouvant être pesée avec une précision suffisante, on utilisera une solution titrée de l'élément dont on dépose une quantité connue, soit dans un tube de quartz scellé, soit sur un support s'activant aussi peu que possible (graphite, papier filtre spécial...).

Après l'irradiation, il est encore possible de dissoudre l'étalement et d'en prélever une partie aliquote de façon à ce que la concentration de l'élément recher-

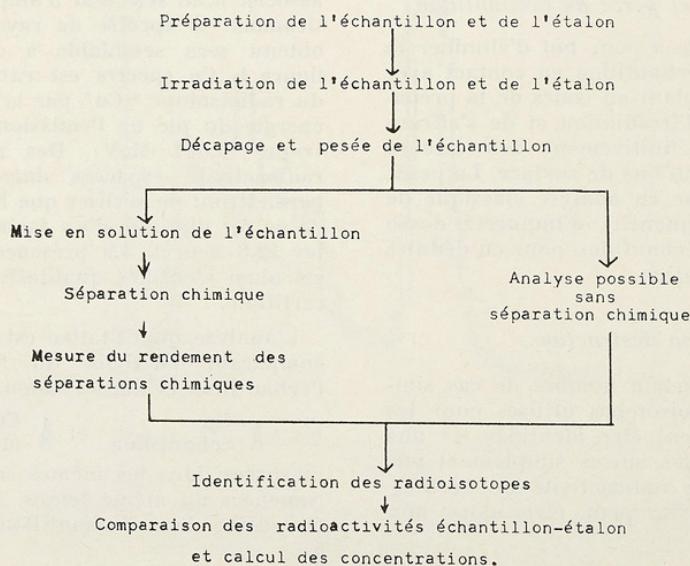
ché soit du même ordre de grandeur dans l'échantillon et dans l'étalon mesuré. C'est ce qui explique qu'en analyse par activation on puisse doser avec la même précision des teneurs comprises entre le pour cent et la partie par milliard, ce qui n'est pas le cas pour toutes les méthodes d'analyse de trace. La spectrométrie de masse par exemple, qui est une technique également très

intéressante et que l'on oppose souvent à tort à l'analyse par activation, ne possède pas cet avantage de pouvoir procéder par étalonnage direct.

Aussi, faute d'étalons appropriés, il est souvent difficile de certifier les valeurs obtenues par spectrométrie de masse pour des concentrations inférieures à la partie par million.

TABLEAU I

Schéma de principe de l'analyse par activation



2) Irradiation de l'échantillon et de l'étalon.

L'irradiation a pour but de créer à partir des impuretés de l'échantillon des isotopes radioactifs pouvant être identifiés ultérieurement par des mesures de radioactivité.

L'échantillon et l'étalon sont irradiés simultanément, dans les mêmes conditions, toutes les fois où cela est possible, c'est-à-dire dans la majorité des cas. Le choix du flux et de la durée d'irradiation dépend des caractéristiques des réactions nucléaires que l'on compte utiliser pour l'analyse.

Les 81 éléments naturels de l'hydrogène au bismuth ont 270 isotopes stables ou de très longues périodes. Après irradiation, on peut créer près d'un million de radioisotopes dont un grand nombre possède des caractéristiques nucléaires propres à leur identification. Actuellement, presque n'importe quel élément peut être dosé par un ou plusieurs des radioisotopes auxquels il peut conduire après irradiation. Les particules les plus utilisées sont les neutrons thermiques et rapides, les photons γ et les particules chargées. Le premier exemple choisi, l'analyse d'un métal pur, permettra d'illustrer les domaines d'applications respectifs de ces différentes particules en analyse par activation.

3) Décapage et pesée de l'échantillon.

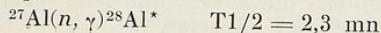
Le décapage a pour but d'éliminer la surface de l'échantillon en contact avec le milieu ambiant au cours de la préparation et de l'irradiation et de s'affranchir ainsi définitivement des erreurs dues aux pollutions de surface. La pesée permet comme en analyse classique de ramener la quantité d'impureté dosée à un poids d'échantillon pour en déduire une concentration.

4) Analyse non destructive.

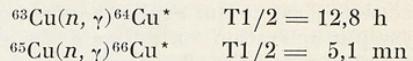
Dans un certain nombre de cas simples, les radioisotopes utilisés pour les dosages peuvent être identifiés les uns en présence des autres simplement par mesure de la radioactivité de l'échantillon. L'analyse peut être alors non destructive.

C'est par exemple le cas du dosage du cuivre dans un échantillon d'aluminium. Si l'on admet que cet échantillon ne contient que des atomes d'aluminium et de cuivre, l'irradiation dans un flux de neutrons thermiques produira les réactions nucléaires suivantes :

Sur l'aluminium qui n'a qu'un seul isotope stable : ^{27}Al .



Sur le cuivre qui a deux isotopes stables : ^{63}Cu et ^{65}Cu .



$T_{1/2}$ est la période de décroissance du radioisotope formé, c'est-à-dire le temps que met le radioisotope pour perdre la moitié de sa radioactivité. Ainsi, l'activité de $^{28}\text{Al}^*$ diminue d'un facteur 2 en 2,3 mn d'un facteur mille en 23 mn et ainsi de suite. S'il s'écoule 2 heures entre la fin de l'irradiation et la mesure, l'activité de $^{28}\text{Al}^*$ aura diminué d'un facteur $5 \cdot 10^{15}$, celle du $^{66}\text{Cu}^*$ d'un facteur 10^7 et celle de $^{64}\text{Cu}^*$ de 10 % seulement. Les mesures de radioactivité ne permettront de détecter que ce radioisotope. Si ces mesures sont faites au moyen d'un détecteur à scintillation associée à un sélecteur d'amplitude multicanaux, le spectre de rayonnement γ obtenu sera semblable à celui de la figure 1. Ce spectre est caractéristique du radioisotope $^{64}\text{Cu}^*$ par la position en énergie du pic de l'émission photoélectrique (0,511 MeV). Des mesures de radioactivité espacées dans le temps permettront de vérifier que l'importance de ce pic diminue d'un facteur 2 toutes les 12,8 heures. La présence du cuivre est ainsi identifiée qualitativement avec certitude.

L'analyse quantitative est obtenue en comparant l'activité du $^{64}\text{Cu}^*$ dans l'échantillon et dans l'étalon. Ces activi-

tés ($A_{\text{échantillon}}^{64\text{Cu}}$ et $A_{\text{étalon}}^{64\text{Cu}}$) sont mesurées dans les mêmes conditions et ramenées au même temps. La quantité du cuivre dans l'échantillon sera égale à :

$$Q_{\text{échantillon}}^{64\text{Cu}} = \frac{A_{\text{échantillon}}^{64\text{Cu}}}{A_{\text{étalon}}^{64\text{Cu}}} \times Q_{\text{étalon}}^{64\text{Cu}}$$

$Q_{\text{étalon}}^{64\text{Cu}}$ étant la quantité de cuivre dans l'étalon.

En fait très souvent plusieurs radioisotopes différents sont créés au cours de l'irradiation de l'échantillon et il

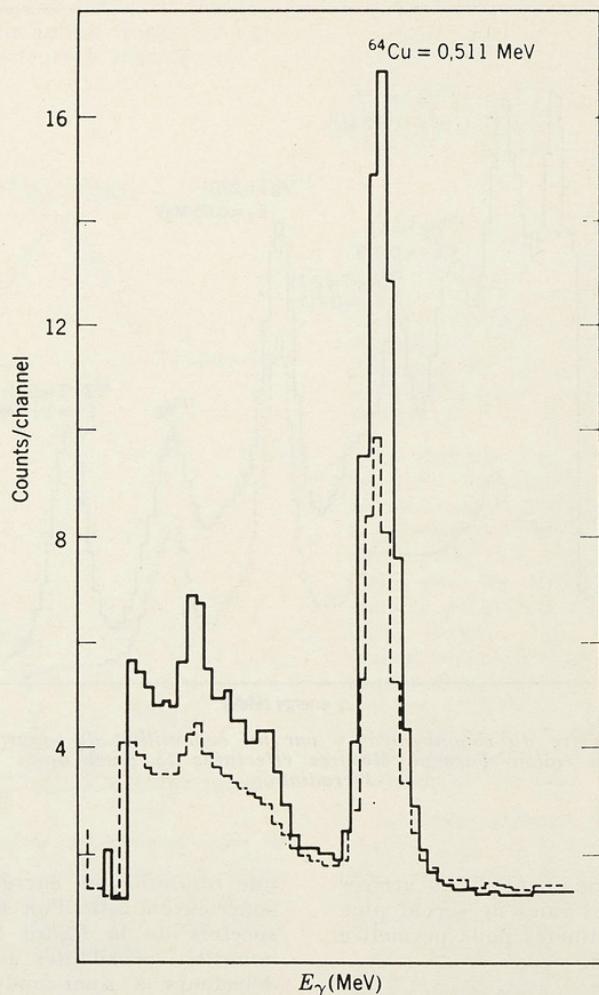


FIG. 1. — Spectre du rayonnement γ émis par le Cuivre 64. La courbe en trait plein est relative à l'échantillon d'aluminium, celle en trait discontinu à l'étalon cuivre irradié en même temps. Mesures effectuées 13 heures après la fin de l'irradiation.

n'est pas toujours possible de jouer sur les périodes de décroissance pour qu'un seul de ces radioisotopes subsiste lors des mesures de radioactivité.

Les courbes de la figure 2 illustrent le cas du dosage de l'argent au moyen de ${}^{110}\text{Ag}^*$ $T_{1/2} = 270$ jours. Sur le

spectre des rayonnements γ de l'échantillon les raies photoélectriques de plusieurs radioisotopes de longues périodes (${}^{197}\text{Hg}^*$, ${}^{203}\text{Hg}$, ${}^{198}\text{Au}^*$, ${}^{65}\text{Zn}^*$) viennent s'ajouter à celle de l' ${}^{110}\text{Ag}^*$ qu'il est encore possible d'identifier, mais l'on conçoit que si le nombre des radioisoto-

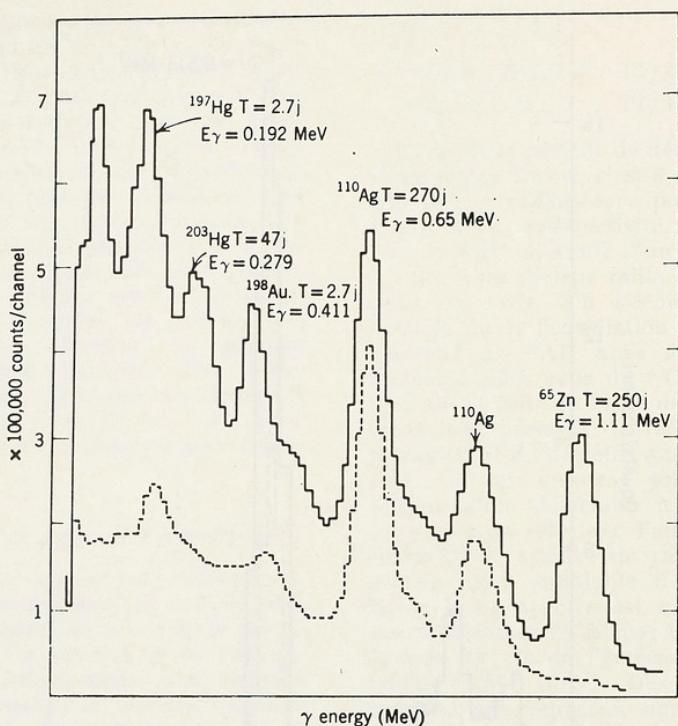


FIG. 2. — Spectre du rayonnement γ par un échantillon de cuivre de haute pureté et un étalon d'argent. Mesures effectuées 15 jours après la fin de l'irradiation.

pes en présence augmente il va arriver un moment où les raies ne seront plus suffisamment distinctes pour permettre leur identification.

En fait, ce moment dépend du nombre des radioisotopes en présence et de leur caractéristique nucléaire mais également de la résolution en énergie c'est-à-dire du pouvoir séparateur du détecteur utilisé.

Jusqu'à ces dernières années, on employait en analyse par activation des détecteurs à scintillation associant le plus souvent un cristal NaI à un photomultiplicateur. Récemment un nouveau type de détecteur utilisant les propriétés des semi-conducteurs a fait son apparition. Ce nouveau type de détecteur à

une résolution en énergie 20 à 30 fois supérieure à celle d'un scintillateur. Les spectres de la figure 3 illustrent les nouvelles possibilités offertes par les détecteurs à semi-conducteur pour la spectrométrie du rayonnement gamma. Alors que le spectre enregistré au moyen d'un scintillateur (NaI) ne présente qu'un pic unique, le détecteur à semi-conducteur (jonction Ge-Li) permet de distinguer nettement les deux raies du ^{95}Zr à 0,724 et à 0,757 KeV de la raie du ^{95}Nb à 0,766 MeV.

Les détecteurs à semi-conducteurs permettent de pousser très loin l'analyse purement instrumentale. Leur commercialisation récente donne lieu à l'un des développements les plus importants

dans les techniques d'analyse par activation sans pour autant remplacer totalement les détecteurs à scintillation.

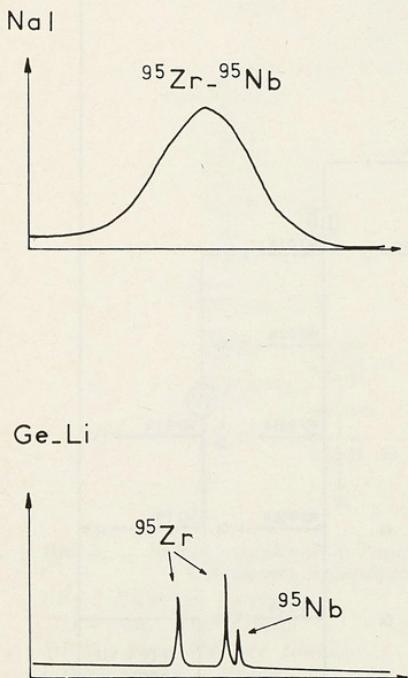


FIG. 3. — Spectre du rayonnement γ des radioisotopes ^{95}Zr et ^{95}Nb ($^{95}\text{Zr}^* \xrightarrow{\beta^-} {}^{95}\text{Nb}^*$) obtenu au moyen d'un détecteur à scintillation (NaI) et au moyen d'un détecteur à jonction (Ge-Li).

5) Analyse après séparation chimique.

Malgré l'excellente résolution en énergie des détecteurs à semi-conducteurs, il n'est pas toujours possible de détecter un radioisotope au sein d'un mélange, soit que les activités en présence sont trop dissemblables, soit que les caractéristiques nucléaires sont trop similaires. Aussi des séparations chimiques préalables aux mesures de radioactivité restent encore très souvent indispensables.

Les radioisotopes ayant les mêmes propriétés chimiques que l'élément dont ils ont le numéro atomique, les séparations feront appel aux techniques classiques : précipitation sélective, extraction par solvant, électrolyse, résine échangeuse d'ions, combustion oxydante ou réductrice...

L'extraction par solvant et la fixation sur colonne sont les deux techniques qui donnent lieu au plus grand nombre d'études récentes en radiochimie. L'extraction liquide-liquide permet des séparations très rapides, aussi cette technique est très précieuse pour isoler les radioisotopes ayant une période de décroissance de courte durée.

La fixation sur colonne permet de faire des séparations très sélectives avec un minimum d'intervention manuelle. Il est ainsi possible de travailler à l'abri d'une protection lourde et de traiter de fortes activités sans risque d'irradiation pour le personnel. Les échangeurs utilisés jusqu'à ces dernières années étaient principalement des résines organiques fixant soit les anions, soit les cations. L'élution sélective des éléments fixés est alors possible au moyen d'un choix judicieux sur la nature et la molarité de l'éluant.

La figure 4 donne un exemple d'association des résines organiques appliquée au dosage en cascade de plus de quarante éléments dans des échantillons métalliques (2).

Ces résines sont encore très utilisées, mais à côté d'elles se développent des « fixateurs minéraux ». Les mécanismes de fixation sont variés (échange d'ions, coprécipitation, substitution, absorption...) et les produits utilisés sont multiples (3). On y rencontre des oxydes (pentoxyde d'antimoine, alumine, oxyde d'étain, de manganèse, de titane...), des sulfures (de cuivre, de plomb...), des chlorures, des bromures, des phosphates... Pratiquement n'importe quel composé minéral insoluble dans un milieu donné peut servir de fixateur avec ce milieu comme éluant. Il en résulte un très grand nombre de possi-

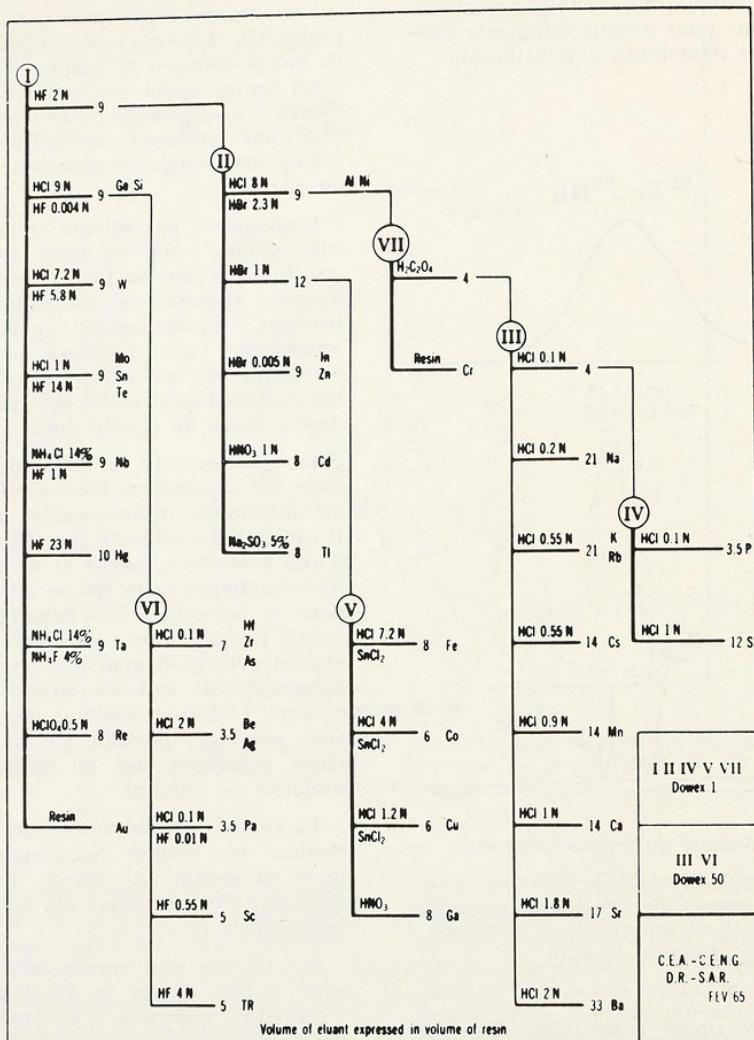


FIG. 4. — Schéma utilisé pour l'analyse systématique de quelques métaux de haute pureté (2). Les radioisotopes sont séparés au cours des passages successifs sur colonne de résine Dowex 1 et Dowex 50. Le volume d'éluant est exprimé en volume de résine.

bilités de séparation. Aussi certains auteurs ont proposé d'avoir recours à un ordinateur pour sélectionner la suite des séparations la mieux adaptée à chaque cas en fonction des éléments en

présence et des impuretés recherchées. La figure 5 montre un schéma associant des échangeurs minéraux et organiques pour l'analyse d'échantillon de zinc de haute pureté (4).

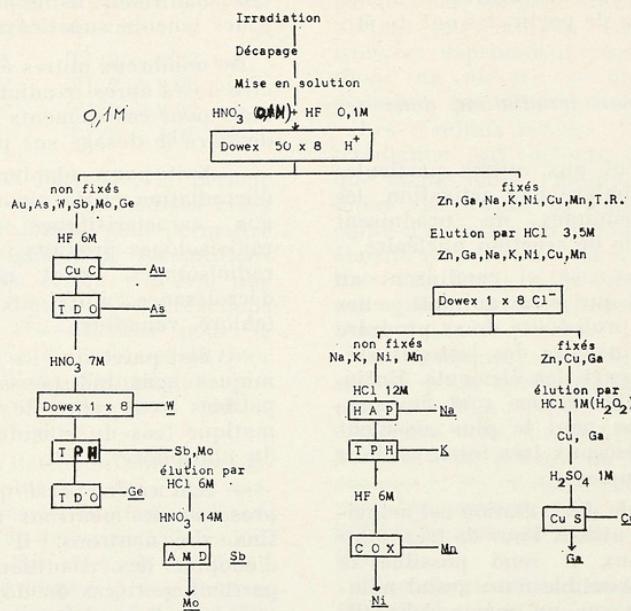


FIG. 5. — Schéma appliqué à l'analyse du zinc de haute pureté associant les échangeurs organiques et les fixateurs minéraux (4) :

Cu C : Chlorure cuivreux.

Cu S : Sulfure de cuivre.

T D O : Dioxyde d'étain.

H A P : Pentoxyde d'antimoine hydraté.

T P H : Phosphate de titane.

A M D : Bioxyde de manganèse anhydre.

C O X : Oxyalte céreaux.

Cu, Ga

III. — EXEMPLES D'APPLICATION DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION

Les quelques exemples d'application présentés ont été choisis pour illustrer les possibilités de l'analyse par activation pour le dosage d'impuretés de nature et de concentration très différentes dans des matériaux de diverses provenances.

1^{er} exemple.

ANALYSE D'UN MÉTAL DE HAUTE PURETÉ : l'aluminium de fusion de zone.

Dans un tel métal la concentration globale en impureté est de l'ordre de la partie par million (10^{-6} g/g).

Comme *a priori* tous les éléments de la classification périodique peuvent être présents à l'état de trace dans un métal, il faut disposer d'un ensemble de méthodes permettant le dosage de chacun de ces éléments avec une sensibilité moyenne du centième de partie par million.

Pour ce faire, les méthodes d'analyse par activation semblent particulièrement bien adaptées. On peut remarquer que certains éléments ont une radioactivité naturelle suffisamment élevée pour que leur présence puisse être détectée jusqu'à des teneurs de 10^{-8} g par une simple mesure de radioactivité faite préalablement à toute irradiation. Du reste ces éléments sont en général absents des échantillons analysés,

Pour le dosage des autres éléments, plusieurs types de particules ont dû être utilisés.

a) *Dosages par irradiation dans les neutrons.*

Contrairement aux autres particules utilisées en analyse par activation, les neutrons thermiques ne produisent qu'un seul type de réaction nucléaire.

Ces réactions : (n, γ) conduisent au même élément que le noyau cible ; elles ont une forte probabilité de se produire avec un ou plusieurs des isotopes stables de la plupart des éléments. Enfin, les neutrons thermiques sont des particules dont on peut le plus aisément obtenir des faisceaux très intenses dans de grands volumes.

Aussi ce mode d'irradiation est actuellement le plus utilisé. Pour de très nombreux matériaux il rend possible le dosage sûr et sensible d'un grand nombre d'éléments sur un même échantillon. Des séparations chimiques faites les unes à la suite des autres sont alors très souvent nécessaires.

Pour l'aluminium, plusieurs schémas ont été proposés au fur et à mesure du développement de nouvelles techniques de séparation chimique (5). Il est même possible, grâce à la résolution en énergie des détecteurs à semi-conducteurs et aux caractéristiques nucléaires de l'aluminium, de procéder au dosage d'une trentaine d'éléments sur un même échantillon par spectrométrie gamma sans aucune séparation chimique préalable (6).

En plus des éléments recherchés et pour lesquels il est obligatoire d'irradier un étalon, on peut s'assurer de l'absence des pics photoélectriques de nombreux radioisotopes sur les spectres de rayonnement gamma. Pour les éléments à partir desquels sont produits ces radioisotopes par réaction (n, γ) , il ne sera pas possible d'indiquer des limites de détection précises, mais compte tenu des sections efficaces des réactions nucléaires considérées, on peut affirmer que si ces éléments sont présents dans

les échantillons, ils ne peuvent pas l'être à des teneurs supérieures à 10^{-8} g.

De nombreux autres éléments peuvent être dosés après irradiation neutronique mais pour ces éléments il est nécessaire de faire le dosage sur prise séparée.

— Soit pour adapter les conditions d'irradiation et de séparation chimique aux caractéristiques nucléaires des radioisotopes produits : c'est le cas des radioisotopes ayant une période de décroissance inférieure à 2 heures (chlore, vanadium...).

— Soit parce que les séparations chimiques sont indispensables et incompatibles avec celles de l'analyse systématique (cas du silicium, du soufre et du phosphore).

— Soit enfin, parce qu'à cause de la présence des neutrons rapides dans le flux de neutrons, il est nécessaire d'adopter des conditions d'irradiation particulières [cas du dosage du sodium qui dans l'aluminium peut être faussé par la réaction : $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}^*$ conduisant au même radioisotope que celui produit à partir du sodium par la réaction : $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}^*$].

Au total, c'est plus de 70 éléments qu'il est possible de doser par irradiation dans les neutrons thermiques. Mais un certain nombre d'impuretés très importantes pour le métallurgiste échappent à ces contrôles, c'est le cas des éléments légers entre autres. Pour doser par activation ces impuretés, il est indispensable de faire appel à d'autres particules.

b) *Dosages par irradiation dans les photons γ .*

Les photons γ utilisés en analyse sont produits par le rayonnement de freinage d'électrons à travers une cible refroidie (généralement en platine ou en tungstène). Les réactions nucléaires sont surtout du type γ, n . Ces réactions, symétriques des réactions n, γ produites par les neutrons thermiques, conduisent à un radioisotope ayant un neutron de moins que le noyau cible.

Par exemple, sur les éléments légers, les réactions nucléaires sont :

^{12}C (γ, n)	$^{11}\text{C}^*$	T1/2 = 20,3 mn
^{14}N (γ, n)	$^{13}\text{N}^*$	T1/2 = 9,96 mn
^{16}O (γ, n)	$^{15}\text{O}^*$	T1/2 = 2,03 mn
^{17}F (γ, n)	$^{18}\text{F}^*$	T1/2 = 110 mn

A l'exception de l'oxygène, la période de décroissance des radioisotopes créés est suffisamment longue pour permettre le décapage soigné des échantillons après l'irradiation et s'il y a lieu une séparation chimique. Ces réactions nucléaires ont été utilisées pour le dosage du carbone, de l'azote et du fluor dans les échantillons d'aluminium jusqu'à des concentrations aussi faibles que 10^{-7} ou 10^{-8} g.

Ces limites de détection sont plus élevées que celles obtenues pour les éléments dosés après irradiation neutronique mais elles n'en demeurent pas moins exceptionnelles. En effet, à cause du blanc, dus entre autres aux pollutions de surface, seule l'analyse par activation permet de doser avec certitude les éléments légers à des concentrations inférieures à la partie par million, ceci est non seulement vrai pour l'aluminium mais aussi pour bien d'autres matériaux.

c) *Dosages par irradiation dans les particules chargées.*

Les neutrons pas plus que les photons γ ne permettent de doser tous les éléments par activation ; pour la détermination de certains d'entre eux à de très faibles teneurs il faut avoir recours aux particules chargées.

Les particules chargées utilisées en analyse par activation sont : les protons (${}_1^1\text{H}^+$), les deutons (${}_2^2\text{H}^+$), les tritons (${}_3^3\text{H}^+$), les hélions 3 (${}_2^3\text{He}^{++}$), les hélions 4 ou alpha : (${}_2^4\text{He}^{++}$). Actuellement ces particules sont accélérées par des cyclotrons. La principale utilisation des particules chargées pour l'analyse des métaux concerne le dosage de l'oxygène. Dans le cas de l'aluminium les teneurs annoncées jusqu'à l'année dernière étaient comprises entre quelques

parties par million et la centaine de parties par million. Les différences trouvées dépendaient plus de la méthode de mesure et du Laboratoire d'analyse que de la pureté du métal.

Les résultats récents (7) obtenus par irradiation aux hélions 3 ont montré que même dans l'aluminium de première électrolyse, en l'absence de précipité d'alumine, les teneurs en oxygène étaient inférieures à la partie par million. Une limite inférieure à 50 parties par milliard a été obtenue sur l'aluminium de haute pureté.

De nombreux autres dosages ont été mis au point après irradiation dans les particules chargées. On peut citer à titre d'exemple ceux du Beryllium, dans les hélions 3 et 4, ceux du bore dans les protons et les deutons, ceux du carbone pour les protons, les deutons et les hélions 3, ceux de l'azote pour les deutons.

D'autres éléments plus lourds peuvent être dosés avec une sensibilité plus grande avec irradiation dans les particules chargées que la sensibilité atteinte après irradiation dans les neutrons thermiques ; tel est le cas du titane et du fer après irradiation dans les protons (8). Ce type de particule permet du reste le dosage sensible d'un grand nombre d'éléments et peut être très avantageux pour l'analyse des matériaux ayant une très forte section efficace de capture neutronique, tel le cobalt, par exemple (9).

d) *Bilan des dosages par activation.*

Les différentes méthodes d'analyse par activation permettent ainsi la caractérisation d'un très grand nombre d'éléments à des teneurs inférieures à la partie par million dans des échantillons réels (tableau II). Le tableau II rassemble les limites de détections effectivement obtenues sur un échantillon d'aluminium de fusion de zone. Seul un très petit nombre d'éléments échappent encore à ces méthodes : le rhodium pourrait être dosé avec une très bonne sensibilité par son radioisotope de courte période produit par les neutrons

TABLEAU II

Limites de détection effectivement obtenues au cours d'analyses par activation d'échantillons d'aluminium de haute pureté.

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O	
1	H															² He	
2	³ Li ⁴ Be 10^{-8}								⁵ B 10^{-7}	⁶ C 10^{-7}	⁷ N 10^{-7}	⁸ O $5 \cdot 10^{-8}$	⁹ F 10^{-8}			¹⁰ Ne	
3	¹¹ Na ¹² Mg 10^{-8}									¹⁴ Si $3 \cdot 10^{-8}$	¹⁵ P 10^{-9}	¹⁶ S 10^{-8}	¹⁷ Cl 10^{-8}	¹⁸ A C.A.			
4	¹⁹ K ²⁰ Ca ²¹ Sc ²² Ti ²³ V ²⁴ Cr ²⁵ Mn ²⁶ Fe ²⁷ Co ²⁸ Ni ²⁹ Cu ³⁰ Zn ³¹ Ga ³² Ge ³³ As ³⁴ Se ³⁵ Br ³⁶ K 10^{-9} 10^{-8} 10^{-10} 10^{-9} 10^{-8} 10^{-10} 10^{-10} $3 \cdot 10^{-8}$ 10^{-10} 10^{-8} 10^{-10} 10^{-10} 10^{-10} 10^{-7} 10^{-11} 10^{-10} 10^{-8}																
5	³⁷ Rb ³⁸ Sr ³⁹ Y ⁴⁰ Zr ⁴¹ Nb ⁴² Mo ⁴³ Tc ⁴⁴ Ru ⁴⁵ Rh ⁴⁶ Pd ⁴⁷ Ag ⁴⁸ Cd ⁴⁹ In ⁵⁰ Sn ⁵¹ Sb ⁵² Te ⁵³ I ⁵⁴ Xe 10^{-5} 10^{-8} 10^{-9} 10^{-8} 10^{-8} 10^{-9} — C.A. 10^{-10} 10^{-10} 10^{-10} 10^{-9} 10^{-8} 10^{-11} 10^{-10} 10^{-8} 10^{-11} 10^{-10} 10^{-8}																
6	⁵⁵ Cs ⁵⁶ Ba ⁵⁷ Tl ⁷² Hf ⁷³ Ta ⁷⁴ W ⁷⁵ Re ⁷⁶ Os ⁷⁷ Ir ⁷⁸ Pt ⁷⁹ Au ⁸⁰ Hg ⁸¹ Tl ⁸² Pb ⁸³ Bi ⁸⁴ Po ⁸⁵ At ⁸⁶ Ra 10^{-9} 10^{-8} T.R. 10^{-10} 10^{-10} 10^{-10} C.A. C.A. C.A. C.A. 10^{-11} 10^{-10} 10^{-7} 10^{-7} 10^{-8} — — —																
7	⁸⁷ Fr ⁸⁸ Ra ⁸⁹ Ac ⁹⁰ Th ⁹¹ Pd ⁹² U — — — 10^{-9} — 10^{-10}																
	T.R.	⁵⁷ La ⁵⁸ Ce ⁵⁹ Pr ⁶⁰ Nd ⁶¹ Pm ⁶² Sm ⁶³ Eu ⁶⁴ Gd ⁶⁵ Tb ⁶⁶ Dy ⁶⁷ Ho ⁶⁸ Er ⁶⁹ Tm ⁷⁰ Yb ⁷¹ Lu	10^{-10}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-9}	—	10^{-10}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-10}

Les limites sont exprimées en 10^{-6} poids.

C.A. Eléments non recherchés systématiquement mais pour lesquels des teneurs supérieures à 10^{-8} seraient détectées après irradiation aux neutrons thermiques.

(*) Eléments ne comprenant que des isotopes radioactifs de très fortes activités spécifiques, ce qui permet de les détecter préalablement à toute irradiation avec une très grande sensibilité ($\geq 10^{-9}$ g).

thermiques. Le beryllium pourrait être dosé par irradiation dans les particules chargées (hélions 3 et 4). Le magnésium par irradiation sinon dans les neutrons du moins dans les tritons. Des méthodes de dosage par activation ont également été proposées pour Ne, He et H. Mais d'autres méthodes d'analyse de trace permettent le dosage de certains éléments avec une certitude et une sensibilité très compétitives avec celles de l'analyse par activation. C'est, par exemple, le cas du dosage du plomb par polarographie, du magnésium par absorption

atomique, du lithium et du bore par dilution isotopique, de l'hydrogène par spectrométrie de masse à étincelle... Aussi ces méthodes doivent être utilisées parallèlement à l'analyse par activation pour doser dans les échantillons à analyser le plus possible d'éléments avec sûreté, sensibilité et précision.

Ces analyses très complètes ne constituent pas un exercice de style. Il existe de nombreux exemples de propriétés modifiées de façon significative par des teneurs en impuretés aussi faibles que le dizième et même le centième de par-

tie par million. Cette influence des impuretés à l'état de trace dépend non seulement de la propriété mais aussi de la nature des impuretés. Aussi, il est indispensable de pouvoir doser quantitativement le plus grand nombre possible d'éléments avec une très bonne sensibilité et une non moins bonne sûreté. Pour ce faire, les méthodes par activation sont indispensables bien qu'il y ait souvent intérêt à leur associer d'autres méthodes d'analyse de trace. Soit pour faire un bilan complet plus rapide mais semi-quantitatif dans ce domaine de concentration. Dans ce cas, la spectrographie de masse à étincelle source solide est toute indiquée. Soit pour doser certains éléments dont les caractéristiques nucléaires se prêtent moins bien à l'analyse par activation.

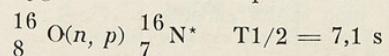
La nécessité d'obtenir des résultats d'analyse complets et sûrs dans ce domaine de très faibles concentrations est encore accrue lorsque l'on passe des métaux aux matériaux semi-conducteurs. Pour ces matériaux l'unité de concentration n'est plus la partie par million mais la partie par milliard (10). Souvent même les utilisateurs et fabricants s'expriment en nombre d'atomes par cm^3 , ce qui laisse encore une large marge pour l'amélioration des sensibilités des méthodes d'analyse de trace.

2^e exemple.

DOSAGE DE ROUTINE DANS DES ÉCHANTILLONS INDUSTRIELS.

Dans un certain nombre de cas, l'emploi de méthode par activation peut être très avantageux pour obtenir de façon rapide et économique un grand nombre de résultats pour le dosage d'un ou plusieurs éléments dans un matériau déterminé.

L'exemple le plus connu de ce type d'application concerne le dosage de l'oxygène dans l'acier par la réaction :



Après une irradiation de 10 secondes, il est possible de doser en quelques minutes la teneur en oxygène des aciers industriels avec une précision de quelques pour cent pour des teneurs de l'ordre de 100 μg (11).

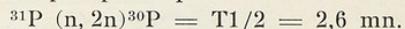
Les avantages de cette méthode de dosage sont sa rapidité et sa facilité d'utilisation. Le matériel mis en œuvre est relativement simple : des petits génératrices de neutrons rapides sont commercialisés. Ces appareils sont constitués par un accélérateur de particules de faible énergie et d'une cible qui émet des neutrons rapides sous l'effet du bombardement de particules. Aussi quelques aciéries se sont déjà équipées avec ce type d'accélérateur pour doser journallement l'oxygène dans plusieurs centaines d'échantillons d'acier.

Un exemple d'application plus récent concerne le dosage du phosphore, du silicium et de l'aluminium (12) (13).

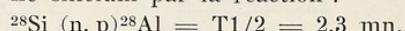
Ces 3 éléments ont des actions importantes sur les propriétés de l'acier et il importe d'être fixé rapidement sur leur teneur dans les échantillons, si possible en cours de fabrication pour en modifier éventuellement la composition.

Les neutrons rapides offrent la possibilité de doser très rapidement ces trois éléments :

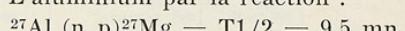
Le phosphore par la réaction :



Le silicium par la réaction :



L'aluminium par la réaction :



La figure 6 schématisse les séparations chimiques utilisées et montre l'intérêt des extractions liquide-liquide.

L'étude cinétique des conditions d'extraction a permis de ramener les temps d'agitation et de décantation à des durées de l'ordre de dix secondes. Il est ainsi possible de procéder à plusieurs extractions en cascade pour éliminer les radioisotopes gênants sans nuire à la sensibilité des dosages (13).

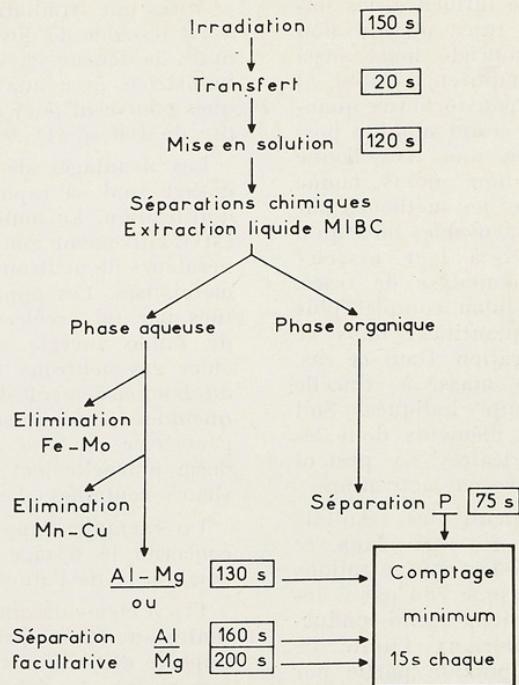


FIG. 6. — Schéma utilisé par le dosage simultané du phosphore, du silicium et de l'aluminium dans l'acier au moyen des réactions nucléaires : ^{31}P ($n, 2\text{N}$) $^{30}\text{P}^*$; ^{28}Si (n, p) $^{28}\text{Al}^*$; ^{27}Al (n, p) ^{27}Mg (13).

T A B L E A U III

Dosage du Phosphore, du Silicium et de l'Aluminium
dans l'acier (13).

Elément dosé	Isotope utilisé période	Durée du dosage	Sensibilité en 10^{-6} g	Précision expérimentale pour une teneur de
P	$^{30}\text{P}^*$ 2,5 mn	6,3 mn	22 à 50	6% pour 100 µg
Si	$^{28}\text{Al}^*$ 2,3 mn	7,25 - 7,75 mn	30	4% pour 100 µg
Al	$^{27}\text{Mg}^*$ 9,5 mn	7,25 - 8,25 mn	10	15% pour 250 µg

Le tableau III résume les résultats obtenus. En dix minutes environ, il est possible de doser le phosphore, le silicium et l'aluminium sur un même échantillon d'acier. La sensibilité et la précision sont satisfaisantes et rendent la méthode très compétitive par rapport aux techniques classiques.

3^e exemple.

APPLICATION DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION AUX SCIENCES DE LA TERRE.

Grâce à la possibilité de doser un grand nombre d'éléments dans un très large domaine de concentration et sur un même échantillon de faible volume, les méthodes d'analyse par activation sont de plus en plus utilisées par les géologues.

Les échantillons lunaires rapportés

par les programmes Apollo (11, 12, 14, 15 et 16) et Luna 16 ont donné lieu à des études très approfondies. Ces études ont non seulement permis de mettre en évidence des différences de composition entre les échantillons terrestres et lunaires, mais encore de comparer les résultats obtenus par de nombreux laboratoires utilisant des techniques semblables ou différentes.

Il ressort de ces intercomparaisons que les deux méthodes les mieux adaptées et les plus universelles pour ces échantillons sont la spectrométrie de masse avec dilution isotopique et l'analyse par activation (14). Ces échantillons étant très précieux, les analyses par activation neutronique ont été les plus utilisées pour doser le plus grand nombre possible d'éléments sur une même prise d'essais. La figure 7 montre

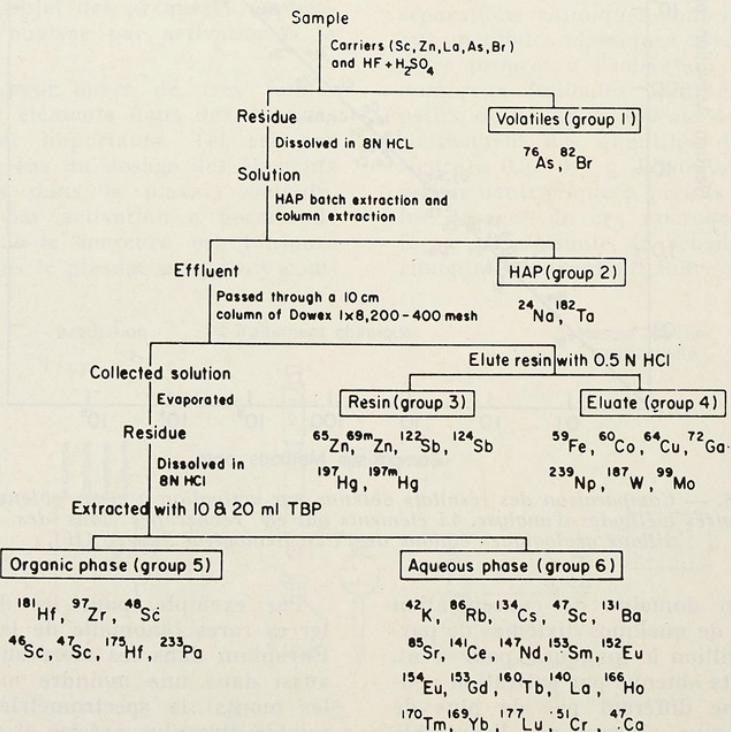


FIG 7. — Schéma utilisé pour l'analyse systématique de quelques échantillons lunaires ramenés par Apόllo 11 et 12 (15). H.A.P. pentoxyde d'antimoine hydraté.
T.B.P. : Tri-n-butyl phosphate.

un schéma utilisé pour le dosage d'une quarantaine d'éléments par spectrométrie gamma au moyen d'un détecteur à semi-conducteur, après séparation chimique des impuretés en six groupes.

D'autres particules ont également été utilisées pour compléter les résultats de ces dosages : les neutrons rapides pour l'oxygène et le silicium, les photons γ pour le fluor, les particules chargées pour le carbone, l'oxygène, le sou-

fre, l'azote, le beryllium et le phosphore bien que leur faible pénétration dans la matière en limite l'emploi.

La figure 8 permet de comparer les résultats de l'activation neutronique à ceux obtenus par les autres méthodes d'analyse : gravimétrie, colorimétrie, fluorimétrie, spectrophométrie, fluorescence X, polarographie, absorption atomique, spectrométrie de masse avec dilution isotopique... (16).

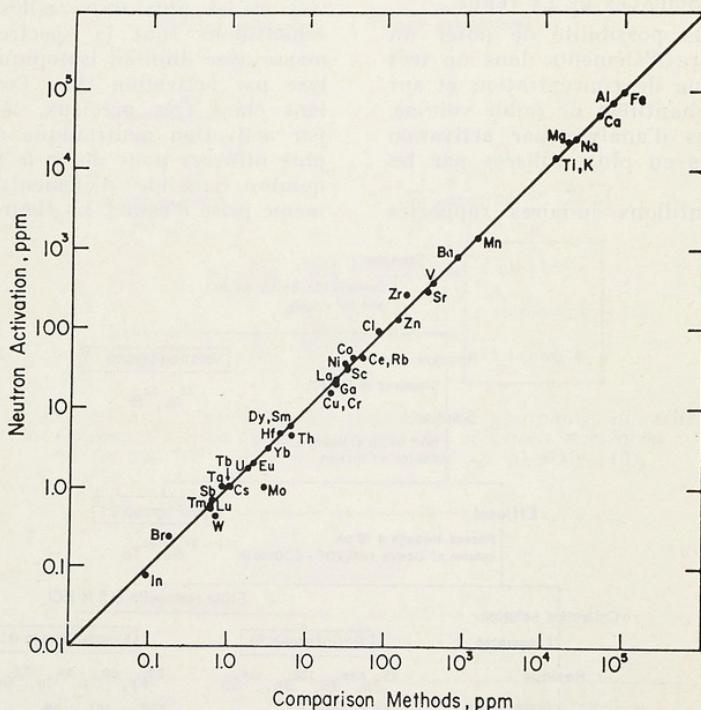


FIG. 8. — Comparaison des résultats obtenus par activation à ceux obtenus par les autres méthodes d'analyse. 45 éléments ont été recherchés dans des échantillons géologiques étalons de l'U.S. Geological Survey (16).

Dans un domaine de concentration s'étendant de quelques dixièmes de parties par million à quelques pour cent, les résultats obtenus par activation neutronique ne diffèrent pas de plus de 10 % de ceux obtenus par l'ensemble des autres méthodes d'analyse. Mais, comme pour les métaux, il y aura intérêt à associer les techniques d'analyse.

Par exemple, pour les dosages des terres rares (anomalie de la teneur en Europium dans les mers surtout, mais aussi dans une moindre mesure dans les monts) la spectrométrie de masse semble être plus précise et plus rapide pour étudier des variations de l'ordre de la partie par million dans des échantillons d'un poids inférieur au mg. Par

contre, pour les éléments de transition pour lesquels l'on a aussi observé des différences de répartition par rapport aux échantillons terrestres, l'activation semble préférable à cause des difficultés rencontrées pour thermoïoniser certains de ces éléments au cours de la spectrométrie de masse.

4^e exemple :

APPLICATION DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION EN BIOLOGIE.

En biologie animale et végétale les méthodes d'analyse par activation sont de plus en plus utilisées. On peut distinguer actuellement trois domaines d'application.

1) *Dosage de microquantités d'éléments.*

Ce fut l'objet des premières applications de l'analyse par activation à la biologie.

— Soit pour doser de très faibles teneurs en éléments dans des volumes relativement importants. Tel est par exemple le cas du dosage des éléments métalliques dans le plasma sanguin. L'analyse par activation a permis de montrer que le mercure est toujours présent dans le plasma sanguin, y com-

pris dans celui des nouveaux-nés, à une concentration voisine de 2 à 6 nanogramme par cm³. Le métabolisme du manganèse en liaison avec des traitements à la cortisone a pu être étudié par les mêmes méthodes de dosage.

— Soit pour doser des éléments à de fortes concentrations dans des échantillons très petits. C'est par exemple le cas du dosage de l'iode dans les follicules thyroïdiens (17). Ces follicules d'un poids pouvant varier de 0,5 à 500 µg représentent l'unité fonctionnelle de la glande. Après prélèvement, les échantillons sont irradiés 30 minutes dans un flux de neutrons thermiques de $6 \cdot 10^{12} n \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Les différentes étapes du dosage sont schématisées sur la figure 9. Il est à noter que, comme pour les échantillons métalliques et géologiques, le principe général de l'analyse demeure le même et les techniques de séparations chimiques sont empruntées aux méthodes classiques avec les avantages propres à l'activation. Parmi les nombreux follicules analysés les plus petits, de moins de 100 µm de diamètre, contiennent des quantités d'iode inférieure à $0,5 \cdot 10^{-9}$ g. L'analyse par activation neutronique a permis d'effectuer les dosages de ces microquantités de façon satisfaisante, la sensibilité expérimentale pouvant atteindre $5 \cdot 10^{-11}$ g.

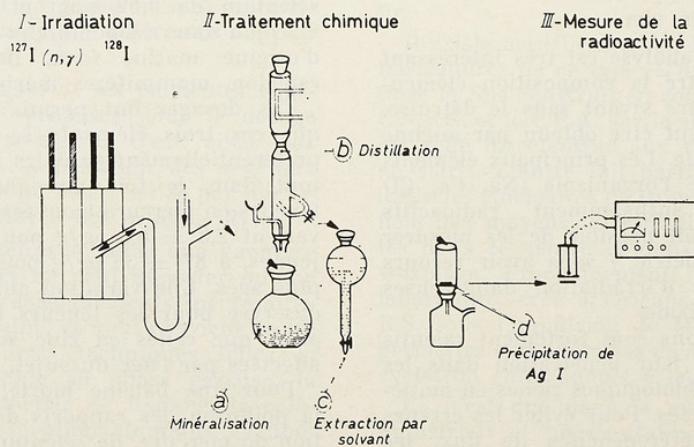


FIG. 9. — Schéma utilisé pour le dosage de l'iode dans des échantillons biologiques (17).

2) *Dosage d'un indicateur non radioactif.*

L'emploi d'un indicateur radioactif pour les diagnostics médicaux n'est pas toujours sans inconvénients. Les radioactivités utilisées et les temps d'étude sont obligatoirement limités. Ces inconvénients disparaissent si l'on remplace l'isotope radioactif par un élément stable fortement enrichi en l'un de ces isotopes stables. Le métabolisme pourra être suivi par le dosage par activation de cet isotope dans des échantillons prélevés au temps choisi.

Tel est par exemple le cas du marquage de l'iode par l'isotope ^{129}I qui peut être considéré comme stable puisqu'ayant une période de décroissance de $1,7 \cdot 10^7$ ans. Les mouvements de l'iode 129, injecté à raison de quelques centaines de microgramme à l'homme peuvent être suivis dans le sang, les urines et la glande thyroïde pendant plus d'un an (18).

De même, les molécules d'eau peuvent être marquées au moyen de l'oxygène 18. Il suffit pour cela de porter à 10 % environ, l'abondance isotopique de ^{18}O (abondance naturelle 0,2 %) et de doser ensuite par irradiation aux protons cet isotope (19). Cette technique peut être préférable dans certains cas à la méthode plus classique qui consiste à utiliser comme indicateur du tritium.

3) *Analyse in vivo.*

Ce type d'analyse est très intéressant pour connaître la composition élémentaire d'un être vivant sans le détruire, ce qui ne peut être obtenu par aucune autre méthode. Les principaux éléments minéraux de l'organisme (Na, Ca, Cl) deviennent suffisamment radioactifs pour qu'il soit possible de les mesurer par spectrométrie γ sans avoir recours à des doses d'irradiation dangereuses pour l'organisme.

Les neutrons sont fortement ralentis au cours de leur pénétration dans les échantillons biologiques riches en matières hydrogénées. Pour éviter les erreurs dues aux hétérogénéités de flux, les résultats obtenus sont souvent exprimés sous forme de rapport de concentration.

C'est ainsi qu'il est possible de mettre en évidence des variations significatives des rapports de concentrations Ca/Na et Ca/Cl entre des tibias normaux et des tibias présentant un cal osseux après une fracture mal réduite (20).

De nombreux autres dosages *in vivo* sont actuellement à l'étude. Par exemple K. V. Ettinger et ses Collaborateurs ont proposé un dispositif pour doser le cadmium dans le foie humain en utilisant l'émission gamma provoquée par la capture des neutrons thermiques par le ^{113}Ca (21). La possibilité de doser simultanément le calcium, le phosphore, l'azote et le chlore dans le rat adulte a également été étudiée (22).

5° *Exemple.*

APPLICATION DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION AUX PROBLÈMES DE POLLUTION.

Dans ce vaste domaine d'actualité, l'analyse par activation trouve de multiples applications notamment pour l'étude des milieux marins et atmosphériques (23).

1) *Etude du milieu marin.*

L'analyse instrumentale après irradiation neutronique permet de déceler des teneurs en mercure de 0,01 ppm, en sélénium de 0,02 ppm et en zinc de 0,2 ppm dans de nombreux échantillons d'origine marine (eau, thon, varech, espadon, mammifères marins...) (24).

Ces dosages ont permis de montrer que ces trois éléments se concentrent préférentiellement dans les reins et surtout dans le foie des dauphins. Les teneurs en mercure trouvées dans le foie varient $2,3 \pm 0,3 \mu\text{g/g}$ pour des sujets jeunes, à $87 \pm 35 \mu\text{g/g}$ pour des sujets plus âgés. Une variation analogue a été observée pour les teneurs en sélénium alors que celles en zinc semblent peu affectées par l'âge du sujet.

Pour une baleine morte, victime de la pollution, les rapports de concentration de mercure, de sélénium et de zinc entre le foie et la chair étaient respectivement de 30/1, 36/1 et 1,9/1.

Comme dans tous les milieux biologiques, de nombreuses autres impuretés métalliques peuvent être dosées dans les échantillons marins après irradiation aux neutrons. Des séparations chimiques appropriées sont alors souvent nécessaires. Les photons γ ont été utilisés pour déterminer la teneur en fluor de l'eau de mer. La limite de détection atteint 0,006 μg et les résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés par spectrophotométrie (25).

2) Etude des milieux atmosphériques.

L'analyse par activation neutronique semble particulièrement convenir aux études sur la répartition et le déplacement des impuretés métalliques.

Les prélèvements sont faits en des temps et lieux choisis, soit dans des flacons, soit sur des filtres ne donnant pas d'activité gênante après irradiation neutronique. L'analyse non destructive avec un détecteur à jonction permet de réaliser les dosages d'une trentaine d'impuretés avec une bonne précision (26).

Les difficultés rencontrées concernent davantage l'échantillonnage que l'analyse elle-même. Au prix de certaines précautions (influence du vent par exemple) les résultats qui peuvent être obtenus aisément en grand nombre permettent de localiser les différentes sources de pollutions.

Les photons γ et les particules chargées ont été proposés pour le dosage des éléments légers. C'est ainsi par exemple que la pollution des végétaux par le fluor a pu être étudiée par micro-analyse au moyen des protons (27).

Il est toutefois à noter que l'analyse par activation ne peut apporter qu'une partie des renseignements nécessaires dans ce domaine, et qu'il convient de lui associer d'autres techniques telles la chromatographie en phase gazeuse, la spectrophotométrie de flamme, la colorimétrie, l'absorption atomique, la fluorescence X et même la spectrométrie de masse et l'émission ionique secondaire (28).

CONCLUSIONS

Il serait possible de multiplier les exemples d'application de l'analyse par activation en archéologie, en chimie des textiles, en agriculture, pour les enquêtes policières, en pétrochimie...

Cette méthode d'analyse est très utile, voire même indispensable dans un certain nombre de cas. Son domaine d'application est très vaste tant en ce qui concerne les matériaux analysés que la nature et les teneurs des impuretés dosées.

Aussi, peut-on s'étonner que, malgré sa multitude d'applications potentielles l'analyse par activation ne soit pas utilisée davantage encore. Ceci tient essentiellement au principal inconvénient de cette méthode. En effet, préalablement à toute détermination, il faut irradier et les moyens d'irradiation, même les plus modestes (générateurs de neutrons rapides ou sources isotopiques), nécessitent des investissements importants. Il n'est pas concevable qu'un industriel ou un universitaire qui envisage d'avoir recours à l'analyse par activation, achète *a priori* un réacteur, un cyclotron ou même un générateur de 14 MeV. Il faut que cet industriel ou cet universitaire puisse aller et aille dans un des laboratoires spécialement prévu pour l'accueillir.

Il existe actuellement en France deux laboratoires de ce type. L'un, le laboratoire P. Sué construit en commun par le C.N.R.S. et le C.E.A. sur le site de Saclay est relié directement aux réacteurs El₃ et Osiris. L'autre fait partie du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble et bénéficie des moyens d'irradiations implantés dans ce centre et dans son proche voisinage. Prochainement, un nouveau laboratoire, créé à Orléans par le C.N.R.S. sous l'impulsion de M. Ph. Albert permettra aux analystes de disposer d'un cyclotron enfin adapté à leurs besoins.

Ce n'est que dans la mesure où les industriels et universitaires iront dans ces laboratoires s'initier aux techniques de l'analyse par activation et les pratiquer eux-mêmes sur leurs échantillons

que cette méthode pourra avoir le développement qu'elle mérite et prendre la place qui lui est due parmi les autres méthodes d'analyse et de microanalyse.

Question de M. le Professeur G. Chaudron :

Comment situez-vous l'analyse par activation par rapport à la spectrométrie de masse ?

Réponse de M. G. Revel :

Personnellement, je pense que ces deux techniques, loin d'être rivales, sont au contraire, complémentaires. Elles apportent en effet des renseignements différents. D'une part, les quantités de matière concernée par l'analyse ne sont pas les mêmes, en général de l'ordre du gramme par activation et du milligramme par spectrométrie de masse. D'autre part, suivant les éléments, les sensibilités des dosages sont meilleures par l'une ou l'autre des méthodes. La spectrométrie de masse présente l'avantage de posséder à peu près la même

sensibilité pour tous les éléments, ce qui permet de dresser un bilan presque complet des impuretés présentes. Par contre, à cause des risques de pollution et des difficultés d'étalonnage, on doit souvent se contenter de résultats semi-quantitatifs dans le domaine des faibles concentrations. La sensibilisation de l'analyse par activation est fonction de l'élément recherché et de la particule utilisée. Certaines impuretés pourront être dosées avec précision et certitude dans le domaine du nanogramme et même du picogramme alors que d'autres risquent de passer inaperçues dans le domaine du pour cent.

C'est la raison pour laquelle, en vue de caractériser le plus complètement et le plus sûrement possible les métaux très purs, nous pensons qu'il est souhaitable de faire d'abord une analyse globale par spectrométrie de masse et de doser ensuite par activation les éléments dont la présence se sera révélée importante, soit de par leur concentration, soit de par leur influence sur les propriétés du métal.

BIBLIOGRAPHIE

A) Ouvrages généraux.

- ALBERT (Ph.), 1964. — *L'analyse par radioactivation*, Albert de Visscher, Gauthier-Villars et C^e, Paris.
 LÉNIHAN (J. M. A.) et THOMSON (S. J.), 1965. — *Activation Analysis Principles and Application*, Académie Press, Londres et New York.
 LÉNIHAN (J. M. A.) et THOMSON (S. J.), 1969 et 1972. — *Advance in Activation Analysis*, Académie Press, Londres, New York, Tome 1, Tome 2.
 ENGELMANN (C.), 1972. — *L'analyse nucléaire*, La Recherche, Vol. 3, n° 19, Janvier, p. 28.
 ALBERT (Ph.), 1972. — *L'analyse par activation nucléaire*, Energie Nucléaire, Vol. 14, n° 3, Mai-Juin, p. 168.

B) Références.

1. *Activation Analysis : A bibliography through 1971* — N.B.S. Technical Note 467, 1972,

2. AUBOIN (G.), DIÉBOLT (J.), JUNOD (E.) et LAVERLOCHÈRE (J.), 1965. — *Modern Trends in Activation Analysis*, Collège Station, Texas, p. 344.
3. GIRARDI (F.), PIÉTRA (R.) et SABBIONI (E. J.), 1970. — *J. Rad. Chem.*, 5, p. 147.
4. CUYPERS (J.), GIRARDI (F.) et MOUSTY (F.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay, 2-6 Oct.
- MOUSTY (F.). — Thèse Université de Liège, *Journal of Radiochemical Chemistry* (à paraître).
5. ALBERT (Ph.), CARON (M.) et CHAUDRON (G.), 1951. — *C.R. Acad. Sc. Paris*, 233, p. 1108. — *Proc. Isotope Tech. Conf. Oxford*, Vol. 11, p. 171.
- CHAUDRON (G.), 1954. — *Bull. Soc. Chim. France*, p. 419.
- ALBERT (Ph.), 1955 et 1956. — Thèse Paris. — *Annales de Chimie*, 13^e série, p. 827.

- GAITTET (J.), 1960. — *Annales de Chimie*, Série A, p. 1219.
- LAVERLOCHÈRE (J.), 1962. — *Chim. Anal.* 9, p. 388.
- LESBATS (A.), 1968. — *Ann. Chim.* 3 (4), p. 293.
- 6. BLOURI (J.), FÉDOROFF (M.) et REVEL (G.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay 2-6 Octobre.
- 7. VIALATTE (B.) et REVEL (G.), 1972. — *Analytical Chemistry*, 44, p. 1077.
- VIALATTE (B.), 1972. — *Thèse Paris*, Déc.
- 8. SCHWEIKERT (E.) et ALBERT (Ph.), 1966. — *C.R. Acad. Sc. Paris*, 262, p. 87.
- SCHWEIKERT (E.) et ALBERT (Ph.), 1966. — *C.R. Acad. Sc. Paris*, 262, p. 342.
- 9. DEBRUN (J.-L.), BARRANDON (J.-N.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay 2-6 Oct.
- 10. HOSTE (J.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay 2-6 Oct.
- SCHWEIKERT (E. A.), Mc GINLEY (J. R.), FRANCIS G. et SWINDLE (D. L.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay 2-6 Oct.
- NOZAKI (T.), YATSURUGI (Y.), AKIYAMA (N.), 1970. — *Journal of Radioanalytical Chemistry*, Vol. 4, p. 87.
- ENDO (Y.), YATSURUGI (Y.), AKIYAMA (N.) et NOZAKI (T.), 1972. — *Anal. Chem.*, 44, p. 2258.
- 11. STOLL (N.), WAGNER (A.) et GOEDERT (L.), 1966. — *Rapport Euratom*, 3161 F, Vol. 1, II et III.
- HOSTE (J.), DE SOETE (D.) et SPEECKE (A.), 1967. — *Rapport Euratom*, 3565 e, Sept.
- PERDISON (J.), 1966. — *Rev. Met. (Paris)*, 63, p. 27.
- VAN WYK (J.), CUYPERS (M.), FITE (L.) et WAINERDI (R.), 1966. — *The Analyst*, 91, p. 316.
- 12. VAN GRIEKEN (R.), SPEECKE (A.) et HOSTE (J.), 1970. — *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 6, (2), p. 385.
- 13. D'ANGLEMONT DE TASSIGNY (C.), 1972. — *Thèse Ingénieur Docteur Grenoble*, 17 Novembre.
- 14. MORRISON (J.-H.), 1972. — Conférence plénière, *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay 2-6 Oct.
- LONG-DEN (N.), N'GUYEN, 1972. — *Symposium on cosmochemistry Cambridge Mass.* (U.S.A.), 14-16 Août.
- 15. MORRISON (G.-H.), 1971. — *Activation Analysis in geochemistry and cosmochemistry NATO Advanced Study Institute*, Universitetsforlaget, Oslo, p. 51.
- 16. MORRISON (G.-H.), GÉRARD (J.-T.), TRAVESI (A.), CURRIE (R.-L.), PETERSON (S. F.) et POTTER (N.-M.), 1969. — *Analytical Chemistry*, 41, p. 1633.
- MORRISON (G.-H.) et NADKARNI (R.-A.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay, 2-6 Oct.
- 17. RIVIÈRE (R.), CAMUZZINI (G.-F.), GI-RAULT (M.), STULZAFT (O.) et COMAR (D.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay, 2-6 Oct.
- 18. RIVIÈRE (R.), 1970. — *Symposium International de Bad Gastein*, Radiative isotope in klinik and Forschung Bd IX, Beitrag FP 16 Urban and Schwarzenberg.
- 19. BASSET (M.), ORTEGA (C.), AMSEL (G.) et TURIAS (J.). — *J. of Rad. and Isotopes* (à paraître).
- 20. FALLOT (P.), 1971. — *Industrie Atomique*, 3, p. 21.
- 21. BIGGIN (H. C.), CHEN (N. S.), ETTINGER (K. V.), FREMLIN (J. H.), MORGAN (W. D.), NOWOTNY (R.), CHAMBERLAIN (M.-J.) et HARVEY (T. C.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay, 2-6 Oct.
- 22. CHASTELAND (M.) et COMAR (D.), 1972. — *Intern. Journal of Applied Radiation and isotopes*, 23, p. 209.
- 23. *International Symposium on the application of neutron activation analysis in oceanography*, Bruxelles, 17-22 Juin 1968.
- Nuclear Techniques in Environmental Pollution, *International Atomic Energy Agency*, Vienne, 1971.
- Nuclear Methods in Environmental Research, *American Nuclear Society topical Meeting*, Colombia, Missouri, 23-24 Août 1971.
- 24. GUINN (V.-P.), GRABER (F. M.) et FLEISHMAN (D. M.), 1968. — *Talanta*, 15, p. 1159.

- GUINN (V.-P.) et KISHORE (R.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay, 2-6 Oct.
25. WILKINSS (P. E.), 1969. — *Radiochim. Acta*, 11, p. 138.
26. DAMS (R.), ROBBINS (J. A.), RAHN (K. A.) et WINCHESTER (J. W.), 1970. — *Analytical Chem.*, 42, p. 861.
- WINCHESTER (J. W.) et NIFONG (G. D.), 1971. — *Water Air and Soil Polln*, 1, p. 50.
- HEINDRYCKX (R.) et DAMS (R.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay, 2-6 Oct.
27. GARREC (J.-P.), LIGEON (E.), BONTEMPS (A.), BLIGNY (R.) et FOURCY (A.), 1972. — *Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation*, Saclay, 2-6 Oct.
28. ALTSHULLER (A. P.), 1972. — *Analytical Chemistry: Key to progres on National Problems*, NBS Special Publication, 351, Août, p. 245.

Histoire du lancement d'un produit industriel nouveau dans le domaine de la chimie organique

Robert SUREAU

*Docteur-Ingénieur ESPCI - Directeur du Laboratoire de Recherches
de St-Denis - PCUK*

Monsieur le Président, Mesdames,
Messieurs,

Il a été beaucoup écrit sur ce vaste sujet que constitue la recherche scientifique. Aussi, peut-il paraître présomptueux de prétendre apporter une contribution supplémentaire à cette abondante littérature.

Je m'y risquerai néanmoins pour mettre l'accent sur un point précis dont on a peut-être moins débattu : la recherche industrielle et ce qui constitue sa raison d'être : l'innovation.

En bref, mon propos sera de décrire la chaîne des opérations qui, dans la création d'un produit ou d'une famille de produits industriels nouveaux, partant de la proposition initiale de recherches, aboutissent au lancement final.

Les exemples destinés à illustrer cet exposé sont tirés de mon expérience personnelle et de celle de mon équipe de recherches ; non pour espérer en tirer quelque vain glorie, mais parce que je pense avoir plus de chances d'être

convaincant en traitant de sujets familiers et qui me tiennent à cœur.

Ces exemples ont trait à l'industrie des matières colorantes, mais l'exposé qui va suivre doit pouvoir s'appliquer, à quelques variantes près, aux multiples branches de l'industrie où la chimie organique se trouve impliquée.

Et ceci d'autant mieux que notre industrie s'oriente vers des domaines de plus en plus proches de ceux qui intéressent d'autres activités organiques de pointe, telles que la recherche pharmaceutique et phyto-pharmaceutique, tant du point de vue des séries étudiées que des méthodes mises en œuvre.

Les activités diverses qui interviennent dans cette recherche industrielle peuvent être classées en quatre groupes distincts présentés ici sensiblement selon l'ordre du déroulement chronologique : la recherche proprement dite, le contrôle de la valeur pratique des produits sélectionnés au laboratoire, la mise au point industrielle et enfin le lancement commercial.

I. — RECHERCHE PROPREMENT DITE

J'aimerais, avant tout autre développement, présenter quelques réflexions d'ordre général sur la recherche industrielle : ses méthodes, ses moyens d'exécution, les conditions susceptibles de la favoriser, etc...

C'est devenu un lieu commun de rappeler que le temps du chercheur isolé est maintenant révolu. Un problème de quelque ampleur ne peut être posé avec une raisonnable chance de succès qu'à une équipe étayée par un ensemble de services auxiliaires indispensables : bibliothèque fournie en ouvrages généraux et périodiques spécialisés, laboratoire analytique et laboratoire de physique dotés des moyens d'investigation les plus modernes (spectrographie UV, IR, de masse, de résonance magnétique nucléaire, chromatographie, etc...) Service de propriété industrielle et de documentation.

C'est à une telle équipe que la Direction de Recherches juge à propos, après une étude de marché déterminante, de proposer une nouvelle option de recherche. Selon l'importance prévisible du sujet abordé, un groupe de chercheurs plus ou moins important est constitué au sein du service et procède à une étude bibliographique englobant publications scientifiques, techniques et brevets, complétée par une analyse effective de quelques-uns des colorants concurrents considérés comme les plus intéressants. Il convient en effet de préciser que la constitution chimique des colorants commerciaux est tenue secrète par les Sociétés qui les lancent au moins pendant les premières années de leur mise sur le marché. L'analyse permet donc de repérer les brevets correspondants et d'établir une hiérarchie des valeurs dans cette marée de documents d'intérêt pratique très inégal et dont l'enflure risquerait sans cela de noyer le bon poisson.

Le point du problème étant ainsi fait, c'est alors que commence la quête des idées, fonction bien évidemment fondamentale d'un organisme de Recherches, impossible à codifier parce que les

démarches de l'esprit et leurs détours sont bien peu prévisibles. Risquons-nous néanmoins à quelques commentaires.

Il est clair que les idées nouvelles n'apparaissent pas sur commande, ou par où on ne sait quelle génération spontanée. A ce propos, la légende de la pomme de Newton a peut-être contribué à fausser l'opinion des non-initiés. Des milliers de pommes pourront bien meurtrir le nez d'autant de rêveurs bucoliques sans jamais faire jaillir de leur cerveau la moindre idée lumineuse ! Certes, de nombreuses découvertes ou inventions ont eu leur origine dans l'observation d'un fait inattendu, mais seulement parce que l'événement insolite est tombé dans un terrain et un climat propices à son exploitation ; terrain et climat créés grâce à la cohésion des membres de l'équipe animés d'une commune volonté de franche collaboration, ouverts sans réticence aux échanges de vues, afin que l'expérience de chacun puisse profiter à tous ; grâce aux traditions de recherches du laboratoire ou de la Société, traditions concrétisées par des archives, une documentation clairement classée, aussi complète que possible et enfin une collection de produits dûment répertoriés, héritage combien précieux des travaux antérieurs.

Ces conditions « d'environnement », suivant un mot à la mode, étant supposées réalisées, comment donc le choix des orientations, la quête des idées originales peuvent-ils s'effectuer ? On peut s'en faire à mon sens, une représentation assez exacte grâce à une image familière : lorsqu'un chercheur de champignons pénètre dans une forêt qu'il ne connaît pas, deux méthodes s'offrent à lui : ou bien, il suit des sentiers manifestement déjà battus. Il progresse vite, n'ayant pas à débroussailler, mais sa récolte risque d'être maigre, car il doit se contenter de rares spécimens dissimulés à la vue des promeneurs plus matinaux, par quelque fougère ou touffe d'herbe. Ou bien, il décide de pénétrer à travers ronces et taillis, choisissant tout de même au préalable le lieu de pénétration grâce à sa connaissance des terrains propres à la flore mycologique,

après un rapide examen du site, de l'orientation et pourquoi pas, en suivant son intuition. Ce sera plus laborieux. Il perdra du temps, car il devra défricher, franchir des obstacles inattendus et tout cela peut-être pour rien au bout du compte, mais aussi avec la perspective, la chance aidant, de tomber sur toute une floraison ignorée qu'il n'aura plus qu'à cueillir à loisir. Eh bien, le chercheur industriel est logé à peu près à la même enseigne ! Dans la réalité, il existe tous les degrés entre la grande route forestière et la forêt complètement vierge. Le plus sage semble de tenter plusieurs types de pénétration. L'importance de l'effort à consentir à l'un plutôt qu'aux autres est affaire d'opportunité et susceptible de variation selon les résultats obtenus.

Le cheminement de la pensée créatrice échappe, sinon à toute analyse, du moins à toute méthode prévisionnelle. Elle agit par association d'idées ; partant des connaissances acquises, elle regroupe dans un autre ordre des éléments voisins pour en faire une construction nouvelle ou encore elle ajoute à un édifice ancien des éléments originaux, qui dans les cas favorables en transfigureront totalement l'aspect.

Les idées inspirées directement des travaux et brevets existants permettent de faire connaissance plus intime avec le sujet d'étude proposé et parfois de trouver une faille laissée entrouverte par mégarde ; par ce biais d'explorer une piste latérale ignorée et d'apporter ainsi une contribution originale valable à un sujet initialement connu. Cette pratique est manifestement suivie par tous les organismes de recherches concurrents travaillant sur un même thème. L'on voit ainsi apparaître d'horizons divers, de nombreux brevets traitant de sujets extrêmement voisins, et de ce fait, étroitement imbriqués.

Quoiqu'il en soit des mécanismes intimes de la création des idées, les chercheurs, après une nécessaire période de gestation, de discussions et d'échanges de vues au sein de l'équipe, émettent un certain nombre d'hypothèses de travail

permettant la mise sur pied par le chef de groupe responsable, d'un plan de travail concerté.

Les idées retenues font l'objet d'essais préliminaires d'orientation qui décideront du bien-fondé de l'hypothèse initiale et de la ligne de conduite à suivre. Il suffit parfois de quelques manipulations judicieusement conduites en tube à essais et rapidement enlevées pour se faire une première opinion. Si les tests sont positifs, la voie s'ouvre. C'est le moment le plus excitant de la recherche. Le reste est affaire de longue patience et d'exploitation méthodique qui aboutit dans les cas favorables à la sélection d'un ou plusieurs produits conformes au modèle proposé ou du moins supposé tel.

Venons-en maintenant à un exemple concret pour illustrer ces considérations générales.

Vous savez que la période de l'immédiat après-guerre a été caractérisée dans le domaine de l'industrie textile par l'apparition et le développement spectaculaire des fibres synthétiques venues, à point nommé, apporter un complément à la fois qualitatif et quantitatif aux fibres traditionnelles végétales et animales.

Ces fibres synthétiques appartiennent à trois grandes familles principales caractérisées par leur nature chimique qui leur confère des qualités propres, en particulier quant à leur affinité tinctoriale. Ce sont par ordre chronologique de leur apparition sur le marché : les polyamides (Nylon - Perlon - Rilsan), les polyesters (Terylène, Dacron, Tergal) et enfin les polyacryliques (Dralon, Orlon, Crylon, Courtelle).

Il est apparu très vite que les colorants aptes à teindre les fibres traditionnelles, n'étaient, sauf exception, pas du tout adaptés à ces nouvelles fibres. Qui plus est, un colorant satisfaisant pour la teinture d'une famille ne convient pas aux deux autres. La nécessité de trouver des colorants appropriés à chaque famille de fibres a contribué grandement à relancer l'intérêt de la recherche dans le domaine des matières colorantes.

Il ne s'agissait plus en effet de se contenter d'améliorer les séries existantes, mais bel et bien de renouveler intégralement les sujets de recherche et de créer des structures entièrement nouvelles, techniques et économiquement intéressantes. Cette profonde rénovation de la recherche dans ce domaine a eu pour première conséquence la faible probabilité de trouver des produits commercialisables, probabilité qu'on peut estimer être de 3 à 5 pour mille.

De plus, le développement continu des fibres nouvelles est, pour de nombreuses années à venir, un des phénomènes économiques les plus sûrement prévisibles de notre monde actuel, car il est intimement lié à la progression démographique et à l'accroissement général du niveau de vie.

Il s'en est suivi une compétition permanente encore accrue si possible entre les diverses sociétés concurrentes productrices de colorants qui ont vu là un débouché, assuré d'une constante expansion.

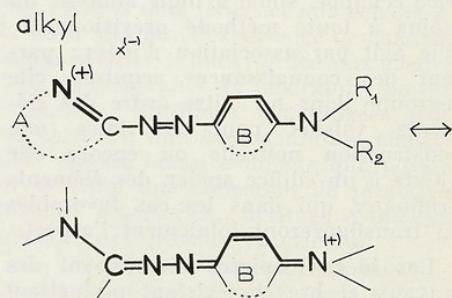
Cet état de fait joint à l'évolution accélérée des techniques d'application ont une autre conséquence à laquelle il n'est pas toujours porté une attention suffisante : la vie commerciale d'un colorant nouveau, fût-il parfaitement valable à l'instant de son lancement, risque fort d'être brève. Tôt ou tard, en effet, il sera rendu caduc d'un jour à l'autre par l'apparition sur le marché d'un produit concurrent plus évolué ou répondant mieux aux nouvelles exigences des utilisateurs ; d'où l'impérieuse nécessité de tirer parti des découvertes de la Recherche dans les plus courts délais possibles.

Pour illustrer dans cet exposé la première partie, consacrée, je le rappelle, à la recherche proprement dite, j'ai choisi comme exemple le problème qui a été posé à mon équipe voici 15 ans environ : celui de créer une gamme de colorants appropriés à la teinture des fibres acryliques.

Le dépouillement des publications et des brevets ainsi que le résultat des ana-

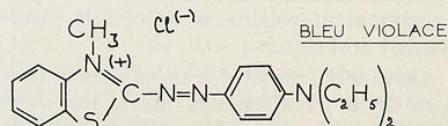
lyses montraient que la seule classe véritablement appropriée à la teinture des fibres acryliques était celle des colorants cationiques. Dans ces sels d'ammonium quaternaire, c'est le cation, porteur donc de l'azote quaternaire, qui est l'élément coloré actif. Il était déjà à l'époque très généralement admis que la fibre de polymère acrylique comporte des sites acides libres qui fixent solide-ment ces cations par électrovalence, formant ainsi une véritable combinaison chimique fibre-colorant, au cours de la teinture.

D'après les analyses que nous avions pu faire des colorants concurrents, il apparaissait que la famille dite des azoïques cycloammonium était une des plus intéressantes. Elle se caractérise par l'enchaînement d'atomes suivants :



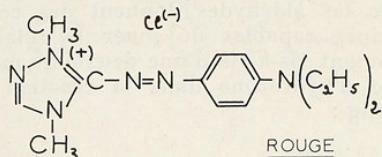
où l'azote quaternaire appartenant à un hétérocycle et l'azote auxochromique apporté par le copulant B sont reliés par une suite de doubles liaisons conjuguées (A représente le complément d'un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons et B le reste d'une arylamine).

Citons par exemple le dérivé du benzo-thiazole :



qui donne une nuance bleu-rougeâtre sur fibres acryliques.

et celui du triazole :



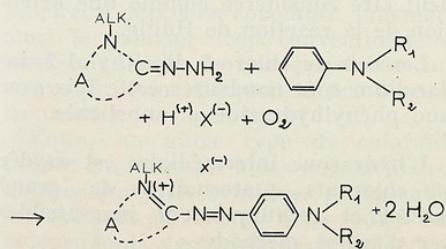
un rouge bleuté.

Le procédé le plus classique pour préparer les colorants de ce type consiste à copuler un diazo d'amine hétérocyclique sur un copulant aminé et à soumettre l'amino-azoïque insoluble dans l'eau, ainsi obtenu, à un agent alkylant qui transforme l'azote hétérocyclique en un azote quaternaire. L'apparition de celui-ci apporte une forte bathochromie à la molécule et lui confère la solubilité dans l'eau et l'affinité pour les fibres acryliques.

Parmi les colorants de ce type décrits dans certains brevets figuraient quelques exemples où l'hétérocycle était constitué par le noyau de l'indazole, mais aucun élément de cette espèce chimique ne figurait dans les gammes effectivement commercialisées. La raison semblait en être *a priori* dans les difficultés de synthèse de l'amino-3 indazole nécessaire qui aurait rendu non rentable ce genre de colorant.

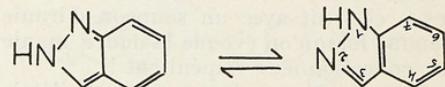
D'autre part, la difficulté ou l'impossibilité de diazoter un grand nombre d'amines hétérocycliques limitait beaucoup les possibilités d'extension de ce type de colorants.

La découverte par Hünig vers 1955, d'une nouvelle méthode de synthèse permettait de combler en partie cette lacune. Cette méthode consiste à faire réagir une hydrazone hétérocyclique sur un copulant aminé en présence d'oxydant et en milieu acide selon :



On aboutit ainsi directement au colorant quaternaire. Hünig avait ainsi décrit bon nombre de colorants de nouvelles séries hétérocycliques parfois inaccessibles par la méthode ancienne, mais cependant n'avait fait aucune allusion à la série indazolique.

Or, il se trouve que dès le début de ma carrière, j'avais été amené à étudier très à fond cette intéressante molécule qui, à l'époque, était encore peu exploitée :



INDAZOLE

Nous travaillions en ce temps-là dans la série des colorants dits « à la glace » pour la teinture et l'impression du coton. J'eus l'idée d'utiliser des dérivés aminés de cette famille en partant d'une certaine hypothèse de travail. Celle-ci d'ailleurs, se révéla rapidement fausse, mais la réalité devait néanmoins dépasser de beaucoup la supposition initiale en raison d'une propriété de cette molécule qui nous apparut alors, celle de complexer les métaux tels que Cu, Ni, Co, Cr...

En aboutissement de ces premiers travaux, une base de brun et une base de corinthe furent sélectionnées, mais comme les nuances et les solidités d'ailleurs excellentes n'étaient obtenues qu'après un traitement de cuivrage tout à fait inhabituel dans ce domaine, les Services responsables n'osèrent pas prendre le risque du lancement définitif. L'idée semblait pourtant bonne puisque l'un de nos grands concurrents allemands la reprit longtemps après avec des moyens considérables et lança ses bases « Variogen » dont l'une était un isomère de notre base de corinthe.

N'importe, cette molécule m'avait séduit par les multiples aptitudes réactionnelles et les nombreuses possibilités de substitutions qu'elle offrait. Je me mis en tête, chaudement encouragé par mon chef de laboratoire, de combler les lacunes de la littérature en préparant

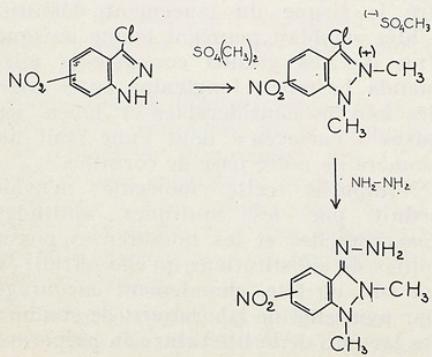
tous les dérivés hydroxy, aminés, aminosulfonés, hydroxy sulfonés, et chloronitrés possibles.

Cela me permit en attendant mieux, de faire des comparaisons entre le degré de basicité ou d'acidité de ces différents substituants suivant leur place et leurs positions respectives sur la molécule, de constater la considérable variation de réactivité du chlore des dérivés chloronitrés en fonction des mêmes critères.

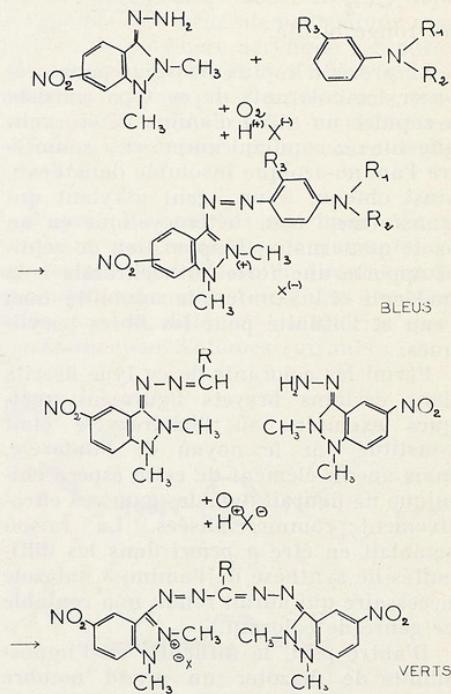
Bref, je devins dans les hautes sphères de la Société, « l'homme des indazoles », ceci dit avec un soupçon d'ironie comme lorsqu'on évoque la douce manie du collectionneur impénitent !

Des années avaient passé et j'étais devenu à mon tour, responsable d'une équipe de recherche lorsque se posa notre nouveau problème. C'est alors que cette activité antérieure, qui avait pu sembler de l'art pour l'art, s'avéra un bon placement. Je retrouvai dans ma collection deux dérivés chloro-nitro indazoles dont l'un était inédit qui nous permirent de préparer des hydrazones auxquelles Hünig n'avait pas pensé et par là même d'aboutir à des colorants cationiques nouveaux peu ou pas accessibles par la méthode ancienne.

Les nitro-5 (et-6) chloro-3 indazoles soumis à un agent alkylant donnent les dérivés diméthyl 1-2 indazolium dans lesquels le chlore est rendu mobile par l'apparition de l'azote quaternaire. L'action de l'hydrazine conduit aux hydrazones qui réagissent selon Hünig avec les amines benzéniques pour donner des bleus inédits :



Les mêmes hydrazones réagissant avec les aldéhydes donnent des cétal-diazines capables de jouer le rôle de copulant vis-à-vis d'une deuxième molécule d'hydrazone dans la réaction de Hünig :

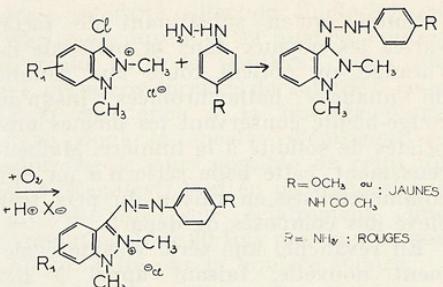


Lorsque le groupe nitro est en 5, ces colorants sont des verts de grand intérêt industriel car, contrairement à leurs analogues benzothiazoliques rapidement détruits en solution aqueuse bouillante, ils sont suffisamment stables pour la durée normale de teinture.

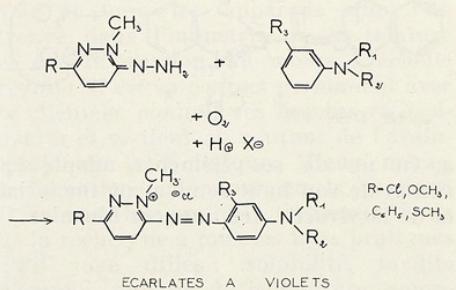
Citons encore une autre réaction qui peut être considérée comme une extension de la réaction de Hünig.

Les sels de chloro-3 diméthyl 1-2 indazolium sont condensés cette fois avec une phénylhydrazine p. substituée.

L'hydrazone intermédiaire est oxydée en colorants quaternaires de grand intérêt et techniquement inaccessibles par d'autres méthodes :



Par ailleurs et parallèlement à ces travaux, la synthèse d'hydrazone également originales issues de la série du pyridazole nous permit de préparer d'autres azoïques, entièrement nouveaux, générateurs de nuances s'étendant de l'écarlate au violet :

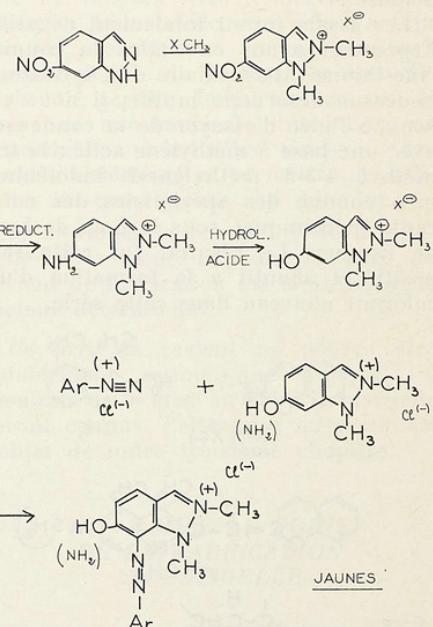


Il semble que l'industrie allemande ne crût guère à l'intérêt pratique de la réaction trouvée pourtant par un de ses compatriotes universitaires. Elle avait bien pris quelques brevets limités, mais les formules revendiquées excluaient explicitement nos nouveaux composés. Nous avons donc pu obtenir dans les grands pays industriels des brevets garantissant notre propre contribution et, très légitimement, nous placer dans un circuit déjà bien encombré, infirmant ainsi le principe trop conventionnellement admis que le Français laisse aux autres le soin d'exploiter ses propres trouvailles.

Enfin, un autre type de colorants faisant encore appel à des intermédiaires indépendants des synthèses précédentes, indazoliques nouveaux, mais tout à fait indépendants des synthèses précédentes,

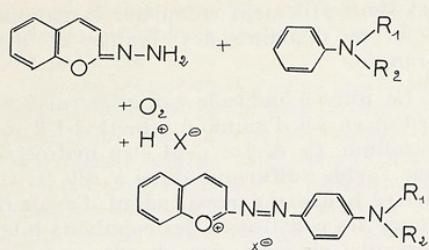
est venu utilement compléter la gamme dans le domaine des jaunes et des orangés :

Le nitro-6 indazole est quaternisé et réduit en sel d'amino-6 diméthyl-1-2 indazolium. Ce dérivé peut être hydrolysé par l'acide sulfurique dilué à 180 °C en dérivé hydroxy correspondant. Ces deux composés constituent des copulants intéressants vis-à-vis des diazos aromatiques.



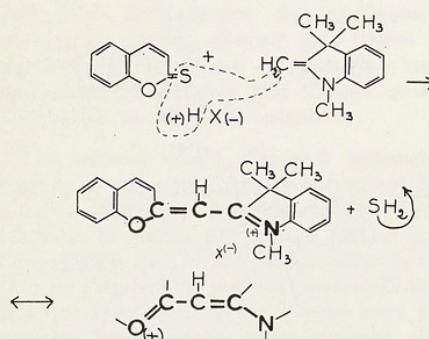
Je voudrais montrer maintenant comment une hypothèse de travail ayant abouti à un échec total a pu, par un détournement très inattendu, déboucher sur un résultat théorique et pratique intéressant.

Nous espérions réaliser une nouvelle extension de la réaction de Hünig en mettant en jeu une hydrazone hétérocyclique comportant dans son cycle un atome d'oxygène à la place de l'azote. Nous aurions ainsi synthétisé des colorants cationiques oxonium d'un type entièrement nouveau, selon par exemple la réaction :

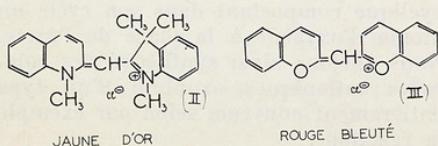


...Mais l'homme propose et la chimie dispose !

Les essais furent totalement négatifs. Cependant, ayant en mains la coumarine-thione intermédiaire de l'hydrazone ci-dessus désormais inutile, il nous est venu à l'idée d'essayer de la condenser avec une base à méthylène actif : la triméthyl 1-3-3 méthylène-2 indolénine, bien connue des spécialistes des colorants méthiniques sous le nom de base de Fischer. Le résultat fut cette fois positif et aboutit à la formation d'un colorant nouveau dans cette série.

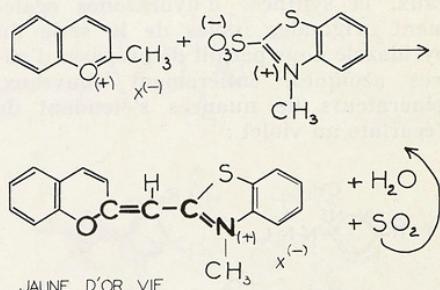


Ce colorant teint les fibres acryliques en une nuance orangé vif remarquablement solide à la lumière, résultat d'autant plus surprenant que les colorants connus très voisins (II) et (III) ci-dessous, donnent sur les mêmes fibres des nuances très vives, mais qui sont de véritables déjeuners de soleil, donc totalement dénués d'intérêt pratique.



Notons qu'en substituant de façon variée les noyaux dans la molécule de l'orangé, on obtient toute une gamme de nuances bathochromées jusqu'au rouge-bleuté conservant les mêmes propriétés de solidité à la lumière. Malheureusement, cette belle série n'a pu être commercialisée en raison du prix trop élevé des composés de départ.

En revanche, une série voisine également nouvelle, faisant appel à des matières premières plus abordables et grâce à une synthèse différente :



a vu un de ses éléments adopté en raison de son haut rendement tinctorial et de la vivacité des nuances fournies.

II. — CONTROLE DE LA VALEUR PRATIQUE DES PRODUITS SELECTIONNES AU LABORATOIRE

Il va sans dire que nous avons donné ici seulement les grandes lignes d'une recherche qui aboutit finalement à la mise sur le marché d'une série de colorants couvrant toute la gamme. Ce travail fut l'œuvre d'une équipe dont tous les éléments ont participé tant à la conception qu'à l'exécution pratique et au développement des schémas précités.

En raison du grand nombre des substituants possibles sur les partenaires mis en œuvre, des milliers de tels colorants étaient concevables et un très grand nombre d'entre eux ont été effectivement préparés. Une première sélection se fonde sur l'examen de qualités immédiatement apparentes de la tein-

ture : intensité (pouvoir tinctorial) et vivacité ou pureté de la nuance, épuisement du bain de teinture ; puis, sur une première épreuve de solidité : celle de la résistance à la lumière d'une lampe dont le spectre d'émission se rapproche le plus possible de celui du soleil (Xenotest) tout en provoquant par l'intensité de son éclairement, une dégradation 15 à 20 fois plus rapide que celle produite par la lumière solaire.

Après ces premiers examens de passage, il ne reste guère que quelques dizaines de candidats aux épreuves définitives.

En principe, la première mission de la recherche s'arrête ici. La sélection opérée selon le schéma précédent est confiée à un autre service dit d'applications, totalement à part. Ce service est doté de tous les appareils que l'on trouve dans l'industrie de la teinture et de l'impression, au moins à échelle réduite. Il est en contact permanent avec la clientèle, connaît ses besoins et désirera et se tient au courant de l'évolution de la technique. Mieux même, à l'occasion, il innove en la matière. Il soumet les produits nouveaux issus de la recherche à tous les tests pratiques qu'il juge utiles : solubilité, facilité d'emploi, unisson de la teinture, comptabilité avec les colorants déjà retenus, solidités à l'eau, au lavage, à la sueur, au vaporisage, à la lumière, etc... tous ces tests étant effectués simultanément sur des colorants connus, pris comme référence. Il donne alors son avis à la Direction des Recherches sur le ou les essais qui, éventuellement, lui semblent dignes de prendre place dans la gamme commerciale.

Son rôle d'arbitre est donc très important et ses décisions doivent être soigneusement pesées. Trop sévère, il risque de barrer la route sous prétexte d'un défaut mineur (aucun colorant n'est jamais parfait) à un essai qui aurait finalement pu avoir la faveur de la clientèle. Trop indulgent, il s'expose à laisser engager les frais de mise au point et lancement d'un élément qui fera fiasco.

Nous supposons maintenant qu'un ou plusieurs des essais présentés par la recherche ont reçu le feu vert des services des applications et que la Direction des Recherches a donné son accord de principe. Plusieurs aspects du problème restent encore à examiner, car seules les qualités purement techniques des produits sont entrées jusqu'ici en considération.

Il s'agit :

a) en relation avec le Service de la Propriété Industrielle, et si cela n'a déjà été fait, de déposer un ou plusieurs brevets en vue de protéger la nouvelle série. Ce service devra statuer sur le degré de nouveauté de l'invention, sa dépendance éventuelle vis-à-vis des brevets antérieurs et permettre de délimiter en conséquence son domaine.

b) d'évaluer la rentabilité de la nouvelle série pour laquelle le prix de revient de fabrication est maintenant le facteur déterminant.

Ce prix de revient ne pourra être valablement estimé que lorsque les résultats de la mise au point industrielle seront connus. Cette mise au point est l'objet de notre troisième chapitre.

III. — MISE AU POINT DE LA FABRICATION INDUSTRIELLE

C'est ici que se précise la deuxième mission de la Recherche. Dans le premier temps il importe avant tout de préparer au plus vite les composés nouveaux en projet, en visant d'abord la qualité du produit, confirmée par les contrôles analytiques appropriés. Il serait irrationnel de vouloir chercher dès l'abord les meilleures conditions préparatives de 100 produits dont aucun ne sera peut-être en fin de compte retenu.

Cette mise au point à l'échelon du laboratoire devient au contraire impérative pour les produits sélectionnés.

Le but essentiel du Service de Recherches dans ce deuxième temps est alors

l'élaboration du produit technique dans les meilleures conditions de rendement et de qualité. Il doit s'efforcer d'établir de façon aussi précise que possible les différents facteurs qui interviennent dans les réactions successives ; par exemple : ordre et durée d'introduction des réactifs, nature du solvant, pH du milieu, limites de température, etc... et donner dans le compte rendu les raisons pour lesquelles les conditions décrites ont été choisies, faute de quoi le chimiste chargé de la mise au point à l'atelier sera peut-être tenté, pour des raisons de commodités d'exécution, d'infléchir plus ou moins l'une ou l'autre de ces conditions expérimentales.

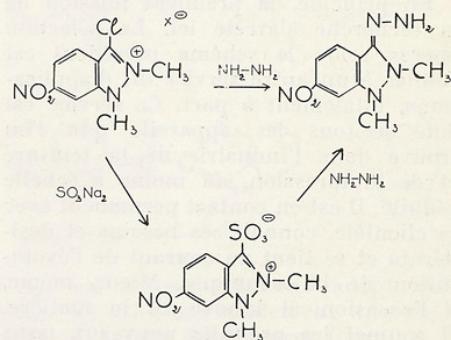
La phase suivante va être précisément la transposition à l'atelier de ce procédé par un service spécialisé — appelons-le Service Développement — dont ce doit être la vocation. Celui-ci doit procéder, dans l'optique de la fabrication industrielle à une véritable interprétation du procédé de laboratoire en fonction, au moins dans un premier temps, de l'appareillage disponible : type de réacteur, nature des matériaux, puissance et type d'agitation, capacité de chauffage, de refroidissement, mode de filtration, etc... tout en respectant au mieux les prescriptions du procédé. Toute modification de celui-ci, qui serait jugée nécessaire en fonction des impératifs de la fabrication doit être précédée d'essais au laboratoire, de préférence en concertation avec les services de recherches.

Le Service Développement doit se garder des extrapolations hâtives car la réaction la plus anodine en apparence risque de résERVER à ce stade quelque surprise désagréable : « Toujours l'inattendu arrive » comme écrit Maurois ! C'est le produit de réaction qui commence à se séparer à l'état gommeux puis durcit et bloque l'agitateur, c'est le précipité qui colmate les filtres et l'opération n'en finit plus de filtrer, c'est la nitration qui refuse de démarrer, quitte à prendre brusquement des allures explosives et si l'on n'y prend garde on retrouvera le couvercle du réacteur

sur le toit du bâtiment, c'est la pompe du monte-jus dont les ailettes, pourtant réputées résistantes aux acides, se disloquent en quelques heures dans une solution acide qu'on ne savait pas aussi aggressive...

Un exemple vécu plus précis montre à quel point une « impasse » hasardeuse peut parfois conduire à des résultats désastreux :

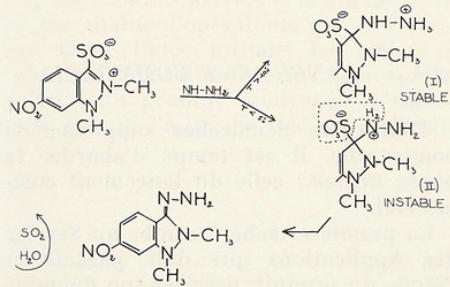
Lors de la préparation de nos hydrazones indazoliques, nous avions constaté qu'il était commode de passer par l'intermédiaire d'un composé sulfo-bétaïnique plus facile à isoler.



Nous avions indiqué que l'introduction à 5° C de l'hydrazine dans une suspension aqueuse de la sulfo-betaïne conduisait à l'hydrazone désirée avec un excellent rendement et ce, en utilisant un excès d'hydrazine moitié moindre. Lors de la première opération semi-industrielle, l'ingénieur responsable se rendit compte qu'il lui serait difficile avec le matériel dont il disposait d'abaisser la température à 5° C et il nous demanda s'il était acceptable d'opérer entre 12 et 15° C. A dire vrai la température de 5° avait été choisie un peu arbitrairement et le résultat ayant été excellent nous n'avions pas jugé utile de faire des essais systématiques de variation de ce facteur. Nous prîmes le risque de donner notre accord, pensant qu'un écart de quelques degrés devait être de peu d'importance. Funeste décision car l'opération ainsi conduite donna à peine la moitié du rendement attendu.

La reprise du problème au laboratoire nous permit de découvrir à notre grand étonnement qu'à partir de 8 à 10° C la réaction commençait à s'orienter dans un sens totalement inattendu, en donnant un composé sulfoné indésirable dont la proportion croissait rapidement avec la température !

Ce résultat imprévu nous a conduit à proposer un mécanisme réactionnel permettant d'interpréter les faits observés :



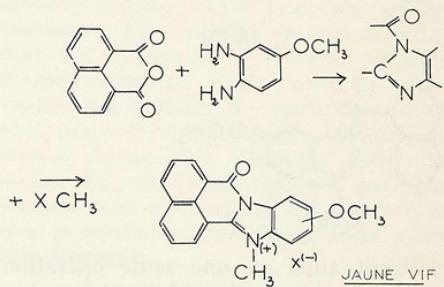
Le point d'attaque de la molécule indazolique par l'hydrazine est le carbone en 3 fortement polarisé. Le composé d'addition revêt selon les conditions de températures deux formes desmotropes l'une (I) stable du fait de l'éloignement relatif des 2 pôles (c'est le fameux composé sulfoné indésirable), l'autre (II) instable de par la proximité de ces 2 pôles, et qui conduit à l'hydrazone par perte d'acide sulfureux.

Tous ces maléfices en puissance que nous venons d'évoquer peuvent heureusement être le plus souvent déjoués par une équipe expérimentée et décidée à ne pas se laisser abattre par les difficultés qui ne manquent jamais de surgir.

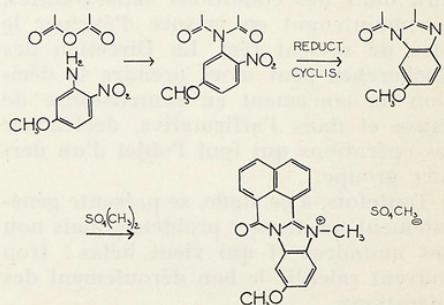
Il arrive parfois cependant que les études préalables montrent l'impossibilité de transposer tel quel le procédé de laboratoire. La Recherche reprend le problème, mais le Service Développement peut être amené lui-même à imaginer une autre modification profonde d'une ou plusieurs phases.

L'exemple suivant est une illustration frappante de cette éventualité.

Nous avions découvert que le produit de quaternisation du colorant obtenu par condensation de l'anhydride naphtalique avec la méthoxy-4 phénylène-diamine 1-2 fournissait sur les fibres acryliques des nuances jaunes particulièrement vives et corsées.

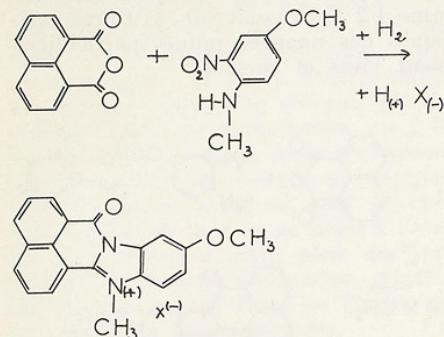


Ce colorant ainsi préparé est un mélange de deux isomères (I) et (II) dont seul le premier donne des nuances solides à la lumière. La séparation des isomères étant techniquement hors de question nous avions mis au point au laboratoire une synthèse non ambiguë du « bon isomère » selon la séquence :



Malheureusement, la première phase ci-dessus devait se pratiquer par fusion à sec du mélange des deux partenaires à 240° C. Cette opération, bien contrôlable au laboratoire, se soldait une fois sur trois à l'échelon du demi-grand par une décomposition brutale due probablement à des surchauffes locales difficiles à éviter. Un tel procédé laissait très peu d'espoir de pouvoir jamais fabriquer ce beau colorant.

C'est le Service Développement qui trouva la solution en imaginant une tout autre synthèse fort élégante :



réalisant ainsi en une seule opération et avec un excellent rendement les phases successives de réduction, condensation, cyclisation et quaternisation !

Ce raccourci assez inhabituel permit une synthèse industrielle commode et économique grâce à laquelle le colorant put finalement être lancé.

Le Service Développement ayant enfin résolu tous ses problèmes et fabriqué au moins à l'échelon du demi-grand le produit dans des conditions satisfaisantes, est maintenant en mesure d'évaluer le prix de revient réel. La Direction des Recherches peut alors prendre la décision de lancement en connaissance de cause et dans l'affirmative, déclencher les opérations qui font l'objet d'un dernier groupe.

Toutefois, à ce stade, se présente généralement un dernier problème, mais non des moindres et qui vient hélas ! trop souvent ralentir le bon déroulement des opérations.

Il est rare, en effet, que la mise en route de la fabrication d'une série de produits nouveaux puisse s'exécuter sans une modification ou une extension plus ou moins importantes des installations existantes, voire sans la création d'un atelier complet.

L'établissement des projets et des devis par les Services Techniques, l'accord des crédits par les hautes instances financières puis, quand ces crédits sont enfin alloués, les délais de

livraison des appareils et de leur installation font que, parfois pendant de longs mois, les choses semblent au point mort.

Période de latence sans doute inévitable mais qu'il importe de réduire au minimum en raison du caractère souvent éphémère de la vie de produits tels que les colorants nouveaux. C'est volontairement que nous nous répétons sur ce point, tant ce facteur de rapidité nous paraît crucial pour la bonne rentabilisation de la Recherche.

IV. — LANCEMENT COMMERCIAL

Toutes ces démarches supposées en bonne voie, il est temps d'aborder la phase ultime : celle du lancement commercial.

La première tâche incombe au Service des Applications qui doit parachever l'étude du produit, préciser son domaine d'emploi afin d'en cerner les limites et mettre au point les procédés de mise en œuvre, rédiger les recettes et établir les cartes techniques à l'intention des utilisateurs et d'abord des représentants ou techniciens chargés de promouvoir le produit dans la clientèle. Ces techniciens doivent avoir appliqué eux-mêmes le produit afin d'acquérir une connaissance approfondie de ses qualités et particularités, et aussi de ses limites. Comment pourraient-ils en effet espérer convaincre un acheteur éventuel si leur propre siège n'est pas au préalable parfaitement fait ?

La promotion d'un produit nouveau est une chose ardue. Il faut persuader le client qu'il a intérêt à changer ses habitudes, bouleverser peut-être ses recettes pour adopter votre produit. Il faut donc lui apporter de sérieux avantages : à prix égal, qualité supérieure qui peut résider dans de meilleures solidités, de plus grandes facilités ou sécurité d'emploi ou alors à qualités équivalentes, prix inférieur. La publicité qui conserve ici sa justification pour faire connaître le produit nouveau, ne peut pas dans ce domaine masquer une quel-

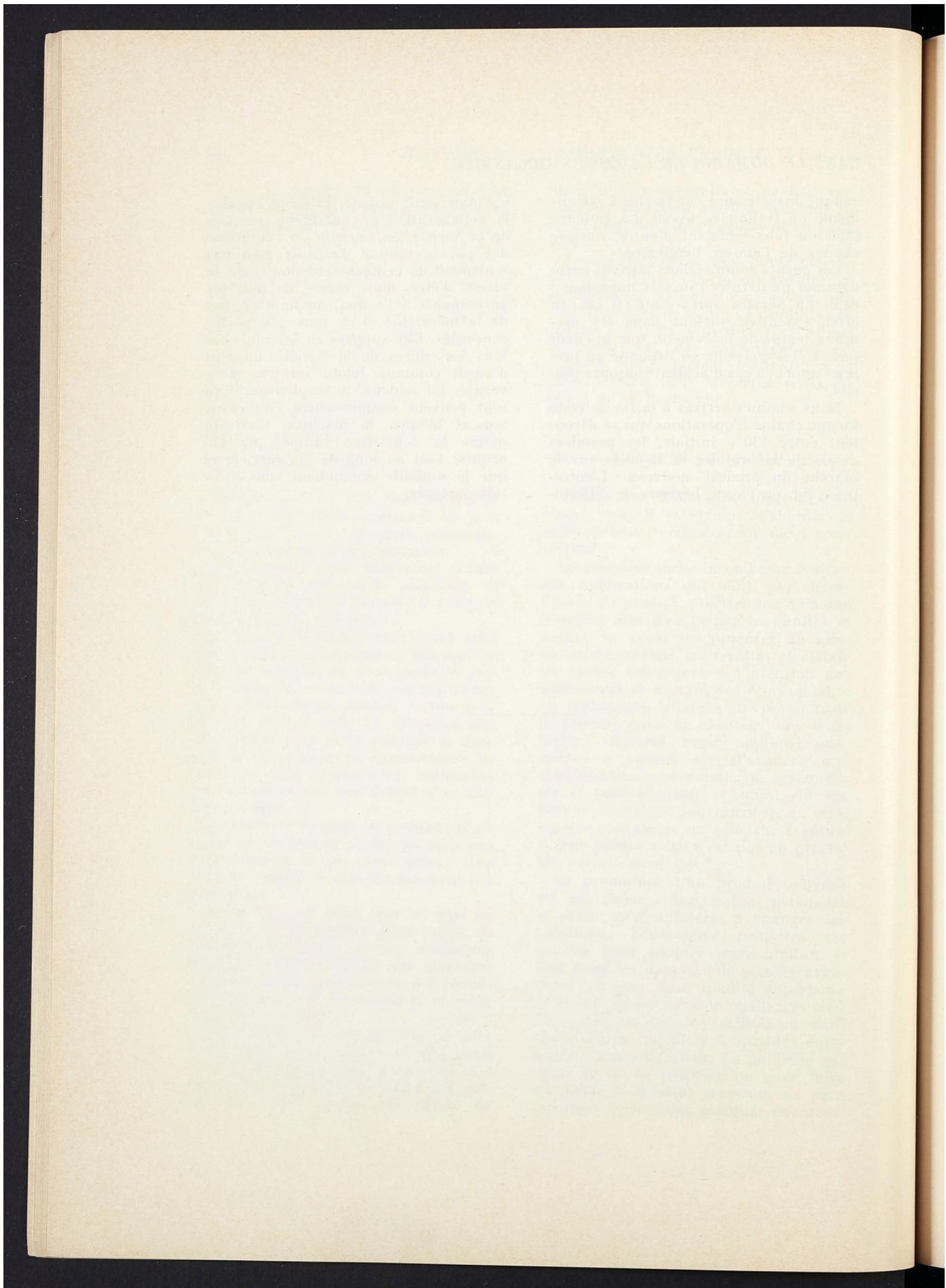
conque insuffisance car le client est lui-même un technicien averti. Le moindre bluff ou faux-semblant n'aurait aucune chance de l'abuser longtemps.

Les agents commerciaux doivent enfin assumer un dernier rôle très important : celui du Service après-vente. Il est, en effet, essentiel, surtout dans les premiers temps de lancement, que le client puisse être conseillé ou dépanné au premier appel en cas d'accident toujours possible.

Nous sommes arrivés à la fin de cette longue chaîne d'opérations qui se déroulent entre l'idée initiale, les premiers essais de laboratoire et la mise sur le marché du produit nouveau. L'entreprise est, on l'a vu, hérissée de difficult-

tés mais passionnante. Elle fait appel à la collaboration de nombreux services de la Société. Sa réussite est conditionnée par la volonté d'aboutir, non pas seulement de la Recherche dont c'est la raison d'être, mais encore de tous les participants à l'action, du haut en bas de la hiérarchie et à tous les postes concernés. Elle suppose en somme, chez tous les cadres de la Société, un état d'esprit commun tendu vers la nouveauté. La tiédeur, le scepticisme d'un seul peuvent compromettre l'effort de tous et bloquer la machine. C'est du moins la conviction intime que j'ai acquise tout au long de ma carrière et que je souhaite ardemment vous avoir fait partager.

ACTIVITÉS DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT
POUR UN PUISSANT NATIONALISME



Cession le 29 juillet 1973

à la Direction nationale

***ACTIVITÉS DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT
POUR L'INDUSTRIE NATIONALE***

ÉDITIONS DE LA SOCIÉTÉ D'AGRICULTURE
SOCIALISME AGRICOLE

Prix et médailles

1972-1973

Cérémonie du 29 septembre 1973

PALMARÈS

I. - Distinctions exceptionnelles

La remise de la Grande Médaille Annuelle de la Société à M. Albert LAPRADE, Membre de l'Institut, sur rapport de M. Freyssinet, au nom du Comité des Constructions et Beaux-Arts, a fait l'objet d'une Cérémonie spéciale le 7 juin.

La Médaille Oppenheim est attribuée à M. Francis MYARD, Chef de Travaux Honoraire à l'Ecole Centrale, tant pour ses travaux théoriques que pour sa participation à diverses réalisations industrielles, sur rapport de M. Rapin, au nom du Comité des Arts Mécaniques.

La Grande Médaille des Activités d'Enseignement est attribuée à M. Rostislav VICHNIEVSKY, notamment pour la valeur fondamentale de l'ouvrage « thermodynamique appliquée aux machines thermiques », sur rapport de M. Rapin, au nom du Comité des Arts Mécaniques.

La Grande Médaille Michel Perret est attribuée à la SOCIÉTÉ NOUVELLE DE ROULEMENTS, pour la réalisation d'une fabrication très précieuse pour l'Industrie Française, sur rapport de M. Rapin, au nom du Comité des Arts Mécaniques.

La Médaille de la Conférence Bardy est attribuée à M. Gilles REVEL, auteur de cette Conférence qui fut présentée par M. le Professeur Chaudron, Membre de l'Institut et dans laquelle il a traité des « Développements récents en analyse par activation ».

La Médaille Le Chatelier est attribuée à M^{me} Colette DIMITROV pour ses travaux sur les problèmes métallurgiques liés aux propriétés des supraconducteurs et des cryoconducteurs, sur rapport de M. le Professeur Chaudron, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Chimiques.

La Médaille Louis Pineau est attribuée à M. Jean PERRET pour la mise au point de nouveaux procédés de liquéfaction de gaz naturels qui ont été réalisés à l'échelle industrielle, sur rapport de M. le Professeur Laffitte, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Chimiques.

II. - Médailles d'or

Une Médaille d'Or est attribuée à M. Marcel DANGAULTIER pour la part considérable qui lui est due dans les études et réalisations de moteurs à la Société des Automobiles Peugeot, sur rapport de M. Rapin, au nom du Comité des Arts Mécaniques.

Une Médaille d'Or est attribuée à M. André BAYLE pour la qualité remarquable des réalisations de toutes sortes de la Société R.E.O.S.C. dont il est l'animateur et le Président-Directeur Général, sur rapport de M. Arnulf, au nom du Comité des Arts Physiques.

Une Médaille d'Or est attribuée à M. Robert SUREAU pour l'ensemble de ses travaux concernant, d'une part l'invention d'un nouveau colorant, d'autre part la direction des fabrications et l'instruction des utilisateurs, sur rapport de M. Brocart, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Une Médaille d'Or est attribuée à M. le Docteur BOURLIÈRE pour ses travaux remarquables concernant, d'une part la gérontologie, d'autre part le respect et la protection de la nature, sur rapport de M. Buré, au nom du Comité de l'Agriculture.

III. - Médailles et prix spéciaux

La Médaille Farcot est attribuée à M. Bernard BARET, auteur avec M. Billon, d'un important mémoire concernant l'utilisation de l'ordinateur en construction navale, sur rapport de M. Prudhomme, au nom du Comité des Arts Mécaniques.

La Médaille Giffard est attribuée à M. Roger BOUILLET pour son rôle dans le développement, l'étude et la réalisation des compresseurs à la S.N.E.C.M.A., sur rapport de M. l'Ingénieur-Général Marchal, au nom du Comité des Arts Mécaniques.

La Médaille Richard est attribuée à Pierre THÉVENET pour l'importante contribution qu'il a apportée aux perfectionnements des instruments scientifiques, sur rapport de M. Bézier, au nom du Comité des Arts Mécaniques.

Le Prix Galitzine est attribué à M. Michel POUET pour ses travaux sur les procédés de focalisation des réseaux concaves, précieux pour l'étude de l'ultra-violet lointain, sur rapport de M. Vodar, au nom du Comité des Arts Physiques.

La Médaille Bourdon est attribuée à M. Flavien LAZARRE pour les progrès qui lui sont dus en matière de mesures et de recherches sous hautes pressions, sur rapport de M. Vodar, au nom du Comité des Arts Physiques.

Le Prix Parmentier est attribué à M. Claude-Louis LEBLOND pour ses études et réalisations concernant : 1° La physiologie des fleurs et des fruits après récolte. 2° Les applications des études physiologiques à la conservation des fruits. 3° Diverses recherches technologiques, sur rapport de M. le Vétérinaire Général Biogiste Guillot, au nom du Comité d'Agriculture.

La Médaille Menier est attribuée conjointement à MM. Jean MATHIEU et Robert PANICO pour leur livre intitulé : « Mécanismes réactionnels en chimie organique », sur rapport de M. le Professeur Chovin, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Le Prix Osmond est attribué à M. Léon SÉRAPHIN pour ses études relatives au titane et à ses alliages, sur rapport de M. Brocart, au nom du Comité des Arts Chimiques.

La Médaille Fauler est attribuée à M. Albert STRASSEL pour ses travaux relatifs aux élastomères et à la création de nouveaux types de polyuréthanes, sur rapport de M. Brocart, au nom du Comité des Arts Chimiques.

La Médaille Legrand est attribuée à M. Jacques HAZERA pour ses études des tensioactifs, détergents, lubrifiants, émulsionnateurs, sur rapport de M. Brocart, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Le Prix de la Classe 65 est attribué à M. Valentin KIRILOV pour ses réalisations d'équipements de laboratoire de haute précision, sur rapport de M. Brocart, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Le Prix Letort est attribué à M. Philippe MARCHAL pour la réalisation d'un séparateur thermique d'un principe nouveau, sur rapport de M. l'Ingénieur Général de Leiris, au nom du Comité des Arts Mécaniques.

La Médaille Massion est attribuée à M. Christian MECH pour ses travaux concernant les composants de machines tournantes, paliers, coussinets, garnitures d'étanchéité, grâce auxquels ont pu être réalisés des ensembles à très haute performance, sur rapport de M. Rapin, au nom du Comité des Arts Mécaniques.

La Médaille Jollivet est attribuée à M. Jacques PONCHET pour ses recherches sur les maladies des céréales, sur celles des cultures florales et sur la biologie des sols, sur rapport de M. Lhoste, au nom du Comité d'Agriculture.

La Médaille Aimé Girard est attribuée à M. Jacques DELMAS pour son rôle comme Directeur du Laboratoire de Recherche sur les champignons du Centre de Recherche Agronomique de Bordeaux, sur rapport de M. Hénin, au nom du Comité d'Agriculture.

Le Prix Thénard est attribué à M. Henri CHEFTEL pour l'ensemble de son œuvre et notamment pour l'orientation scientifique qu'il a donnée et maintenue à l'Industrie Française des conserves alimentaires, sur rapport de M. le Vétérinaire Général Biologiste Guillot.

IV. - Médailles de vermeil

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Michel GANTOIS pour ses travaux qui ont porté notamment sur l'étude des phénomènes de diffusion, la transformation ordre-désordre, les phénomènes de précipitation, la transformation martensitique et les revêtements superficiels, sur rapport de M. Trillat, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Physiques.

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Yves BRESSON pour les résultats remarquables qu'il a obtenus dans des domaines très divers appartenant, en général, à la métallurgie de l'aluminium, sur rapport de M. Trillat, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Physiques.

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Jean DELASSUS pour l'étude et la réalisation de types de machines et l'ensemble de ses contributions au développement moderne de l'électrotechnique, sur rapport de M. Darrieus, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Physiques.

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Jean JACQ pour ses études et recherches au Laboratoire de la Régie Nationale des Usines Renault, sur rapport de M. Lucas, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Physiques.

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Edmond DANQUECHIN-DORVAL pour les contributions apportées par lui, au progrès du machinisme agricole français, sur rapport de M. Baratte, au nom du Comité d'Agriculture.

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Pierre CRESSON pour ses travaux ainsi que pour son enseignement à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, sur rapport de M. Bénard, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Marc AUCOUTURIER tant pour ses travaux personnels très variés que pour l'orientation qu'il a su donner aux jeunes chercheurs, sur rapport de M. Chaudron, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Paul BESSON pour ses travaux de chimie industrielle dont plusieurs conduisirent à des réalisations très importantes, sur rapport de M. Brocart, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Daniel GERY pour ses mises au point de prototypes divers, en qualité de Chef de Service d'Essais Mécaniques et Aérodynamiques à la Société Hispano-Suiza, division de la S.N.E.C.M.A., sur rapport de M. Rapin, au nom du Comité des Arts Mécaniques.

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Louis de SAINT-RAT pour ses travaux très divers se rattachant à la chimie biologique et à la chimie analytique, sur rapport de M. Vayssiére, au nom du Comité d'Agriculture.

Une Médaille de Vermeil est attribuée à M. Pierre BLAISE, pour ses remarquables travaux concernant, notamment, la technique des phares, sur rapport de M. de Rouville, au nom du Comité des Constructions et Beaux-Arts.

V. - Médailles d'argent

Une Médaille d'Argent est attribuée à M. Pierre LESCOP pour ses travaux métallurgie, sur rapport de M. Trillat, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Physiques.

Une Médaille d'Argent est attribuée à M. Michel DENOUX pour ses travaux dans lesquels il est passé d'un égal succès de la recherche fondamentale à la recherche appliquée pour occuper actuellement un poste de responsabilité en fabrication industrielle, sur rapport de M. Trillat, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Physiques.

Une Médaille d'Argent est attribuée à M. Roger DEVELAY pour ses travaux sur les alliages d'aluminium et sur les métaux spéciaux, sur rapport de M. Trillat, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Physiques.

Une Médaille d'Argent est attribuée à M. Marjan DZIERZYNSKI pour ses études sur la pyrolyse d'alcanes pures et sur les intégrateurs électroniques en chromatographie gazeuse, sur rapport de M. Laffitte, Membre de l'Institut, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Une Médaille d'Argent est attribuée à M. Louis FOULLETIER pour ses recherches dans le domaine des produits fluorés, sur rapport de M. Brocart, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Une Médaille d'Argent est attribuée à M^{me} Claude LAROCHE pour ses travaux scientifiques au Laboratoire Central de la Préfecture de Police, sur rapport de M. Chovin, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Une Médaille d'Argent est attribuée à M. Francis NOUYRIGAT pour ses travaux de chimie analytique, sur rapport de M. Brocart, au nom du Comité des Arts Chimiques.

Une Médaille d'Argent est attribuée à M. Bernard BONINO pour la valeur exceptionnelle de ses réalisations d'optique, sur rapport de M. Arnulf, au nom du Comité des Arts Physiques.

Une Médaille d'Argent est attribuée à M^{me} Paule SCHMITT pour l'ensemble de ses activités au bénéfice de la phytopharmacie, sur rapport de M. Vayssiére, au nom du Comité d'Agriculture.

VI. - Titre social

Le Prix Fourcade

est attribué à M. Sébastien DUFLOT pour ses 46 années de services ininterrompus accomplis à la Société Ugine-Kuhlmann - (Usine de Loos).

Médailles des ouvriers et contremaîtres

I. — A L'ANCIENNETE

Unelec : Roger MOUGIN.

Shell Française : Robert VOLPILLIÈRE.

S.N.C.F : Jean BOUCARD - André BRETON - Lucien LUTENS - Jean DUCREU - Marius LENGAIGNE - Robert-Julien HAENSLER - Henri HUET - Pierre RIMASSON - Emile LACOSTE - Roger LEJEUNE - Victor PETH - Lucien LEPILLEUR.

Elf-R.E. : Edouard BOELLINGER.

Chantiers de l'Atlantique : Paul LOREAU - Joseph-Henri MOYON - François MOISAN - Gaston THOBY - Elie ROTHAIS - Victor SEVELLEC.

Ugine Kuhlmann : Marcel GOUDENOYE - Auguste GOVAERT - Victor LECLERCQ - Robert BEAUMONT - Lucien WILL.

Laboratoire central de l'armement : Marcel VIAL.

Alsthom : Emile BILGER - Aimé FROMENT.

Elf Union : Jean MICOTS.

II. — AU TITRE MIXTE

Unelec : Jean GIRARDOT.

Esso-Standard : Jules LEBATTEUX.

Shell Française : Henri TROUILHE - Jean REQUIER - Lucien BALLADE - André MÉRIAUD - René RECHAUDAT - Francis MATHERON - Christian GASPARD - René GOUDOT - Georges FERRAT - René PELLEGRIN.

Nobel Bozel : Florent SOLANE - Norbert GASSULL.

S.N.C.F. : Albert PIERRE - Pierre BOUCHER - Jean STAHLER - André CHAREILLE - Maurice FRANÇOIS - Charles GIES - Pierre TATASTE - Jean LE DOUARON - François TERMINIÈRES.

Elf-R.E. : Pierre PREMOLI - Georges CHOURREAU - Raymond GUILBERT - Robert STIEL - Robert MEDEVIELLE - Laurent TOULOUSE - Joseph MESSMER - Jacques GRAS - Roger PIVETEAU.

Chantiers de l'Atlantique : Joseph CADORET - Gontran LEMESTRE - Etienne CHARPENTIER - Edmond LAVAZAIS - Henri SAMSON - Roger RICHARD - Marcel THOBY - Raymond MEHAT - Roger MILLOT.

Ugine Kuhlmann : Maurice VERNIER - Frédéric HOLTERBOSCH - Gaston GRANDJEAN - Alfred CALIS - Robert PREVOST - Antoine MORETTO.

Laboratoire central de l'armement : Henri BOUSQUET.

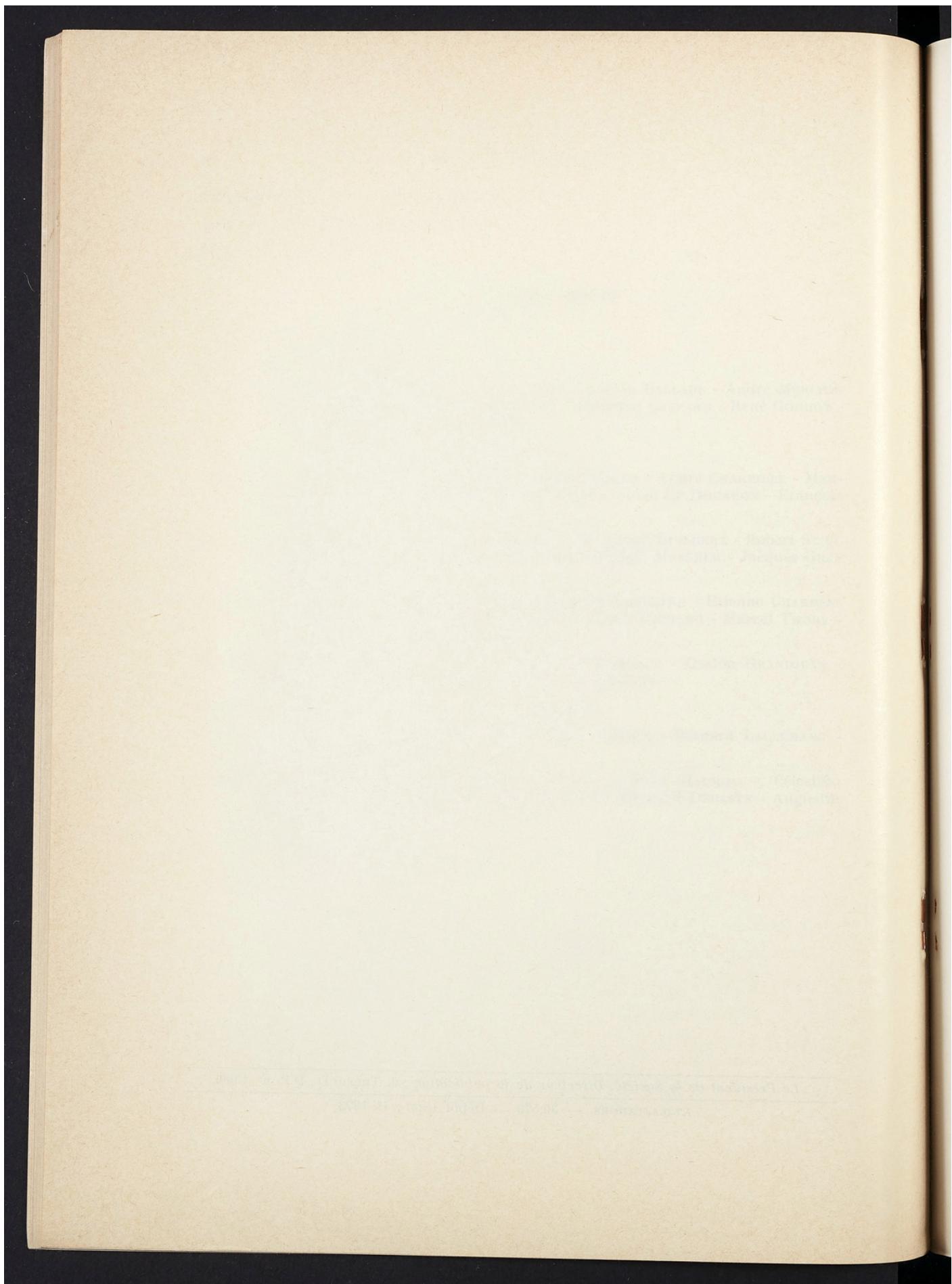
Alsthom : Michel PRUDOT - Michel POINSOT - Roger COSSON - Bernard LALLEMAND - Charles ARTAUD.

Pétroles d'Aquitaine : Marcel SERRA - Pierre LORDON - Jean HAUROU - Célestino GONZALÈS - André CAPDEBOSQ - Jean SIMEONI - Edouard DEBASTS - Augustin SOUSLEYE.

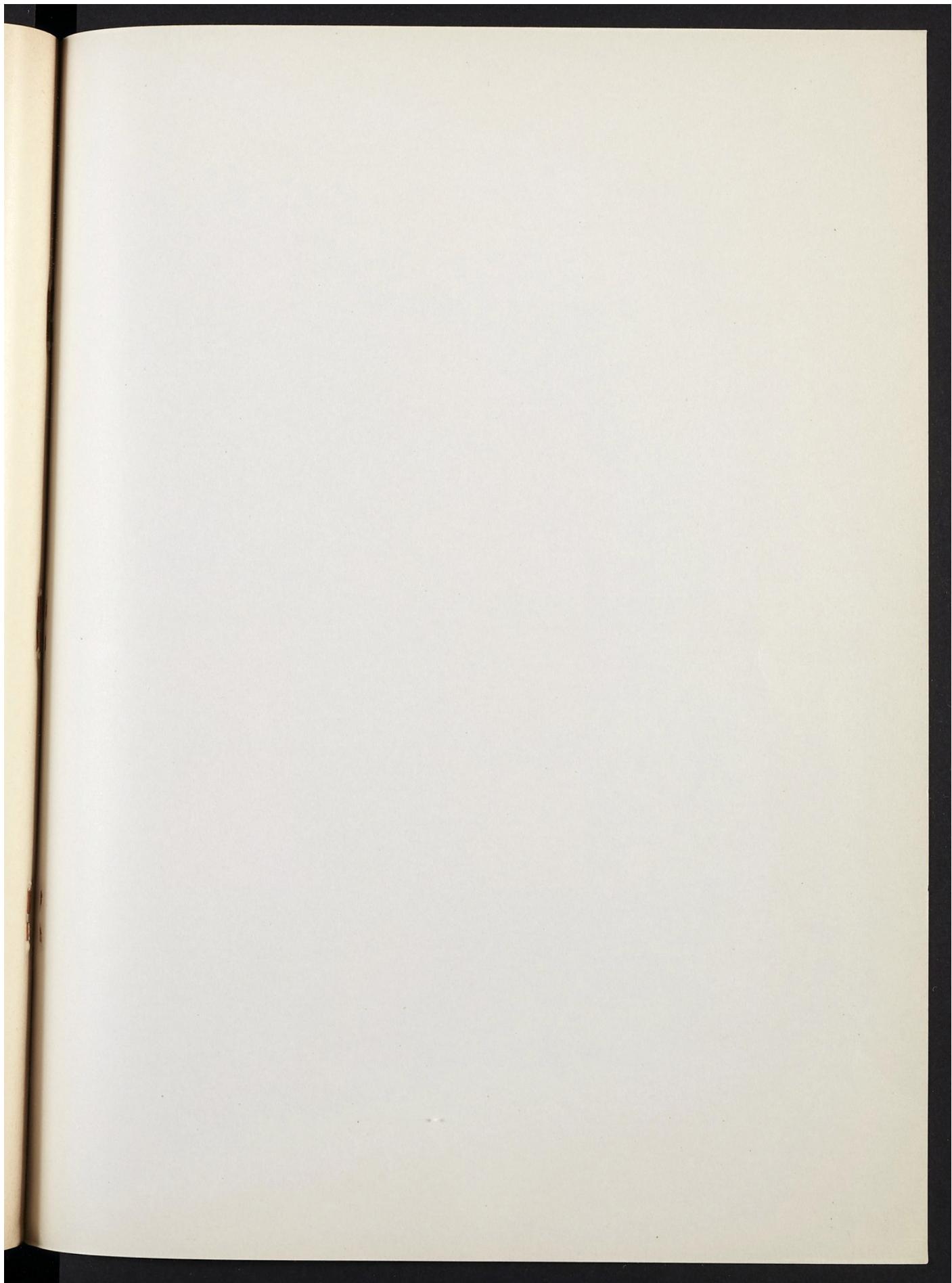
Elf Union : Joseph RONCEN.

Le Président de la Société, Directeur de la publication : J. TRÉFOUËL, D.P. n° 1.080

I.T.Q.A.-CAHORS. — 30.570 — Dépôt légal : IV-1973



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires



Droits réservés au [Cnam](#) et à ses partenaires

