

# MÉTHODES PHYSIQUES D'ANALYSE ET DE CONTROLE DES OLIGO-ÉLÉMENTS

par

M. PINTA

Directeur de Recherches à l'ORSTOM 70-74, route d'Aulnay, 93-Bondy

## SOMMAIRE

- I. INTRODUCTION.
- II. LA SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION.
  - A. Principe.
  - B. Méthodes pratiques.
  - C. Domaine d'application.
- III. LA SPECTROMÉTRIE DE FLAMME, D'ABSORPTION ATOMIQUE ET DE FLUORESCENCE ATOMIQUE.
  - A. Principe.
  - B. Méthodes pratiques.
  - C. Domaine d'application.
  - D. Perspectives nouvelles en absorption atomique.
- IV. LA SPECTROMÉTRIE X.
- V. LA POLAROGRAPHIE.
  - A. Polarographie classique.
  - B. Polarographie à impulsions.
  - C. Polarographie oscillographique.
  - D. Polarographie inversée.
  - E. Applications.
- VI. LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE.
  - A. Principe.
  - B. Applications.
- VII. L'ANALYSE PAR ACTIVATION.
  - A. Principe.
  - B. Applications.
- VIII. CONCLUSIONS.

- 3 MARS 1972

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° B5271 Peda

## I. INTRODUCTION

La connaissance des oligo-éléments et de leur rôle dans les milieux biologiques, est étroitement liée aux progrès des méthodes d'analyse. Si ce sont les méthodes chimiques traditionnelles qui ont, pour une part, permis à Gabriel BERTRAND, voici une soixantaine d'années, de différencier les « éléments plastiques » : carbone, oxygène, hydrogène, azote, chlore, soufre, phosphore, calcium, magnésium, potassium, sodium, des oligo-éléments : manganèse, fer, cuivre, zinc, bore, molybdène, cobalt, arsenic, fluor, brome, iode..., agissant souvent comme catalyseurs dans le milieu, il est certain qu'aujourd'hui le rôle établi, dans bien des cas repose sur les qualités de l'analyse qui a permis de les mettre en évidence. En particulier, les méthodes physiques, entendons par là les méthodes reposant sur des propriétés physiques de la matière, ont permis de préciser la concentration de chacun de ces éléments dans le milieu biologique qu'il soit végétal ou animal. En même temps, l'on a pu préciser la fonction biologique réelle d'un certain nombre d'éléments; si la présence de fer, cuivre, zinc, manganèse, molybdène dans la composition de plusieurs enzymes est établie, tout comme la présence de cobalt dans la vitamine B<sub>12</sub>, il ne s'agit là que de quelques exemples précis. Il est certain que nombreux sont les problèmes qui restent à résoudre. En particulier, si l'on entend par oligo-éléments, tout élément trouvé à l'état de trace : quelques parties par million (ppm) à quelques centièmes de ppm, soit normalement, soit accidentellement aussi bien dans le milieu végétal qu'animal, on constate l'étendue du problème. Des éléments tels que l'arsenic, le cadmium, le chrome, le mercure, le nickel, le plomb, le thallium, se conduisent souvent comme des toxiques, même à très faibles teneurs. C'est aussi le cas du cobalt, du manganèse, du sélénium; ces oligo-éléments actifs et nécessaires, peuvent devenir toxiques à doses élevées.

De nombreux métaux entrent dans la composition des produits pharmaceutiques : magnésium, fer, lithium, argent, cuivre, bismuth, mercure, arsenic, étain, zinc... et de ce fait peuvent se retrouver en quantités anormales dans l'organisme.

L'alimentation humaine qui fait de plus en plus appel à des produits de conserve, peut parfois apporter dans l'organisme des métaux tels que l'étain, le plomb, le zinc, le cuivre, en quantité inhabituelle.

Une situation analogue se retrouve dans les végétaux, les engrais, les fertilisants, les pesticides, pouvant amener les éléments les plus divers à être assimilés par les plantes; notons également l'influence des polluants minéraux de l'atmosphère (fluor, béryllium...) qui peuvent, là encore, conduire à une composition du milieu végétal tout-à-fait déséquilibrée, anormale et toxique parfois.

Ainsi donc, il est important de ne pas limiter la recherche des oligo-éléments à ceux « biologiquement actifs », mais à l'ensemble des éléments,

étant entendu que le présent rapport reste limité toutefois aux éléments à l'état de traces.

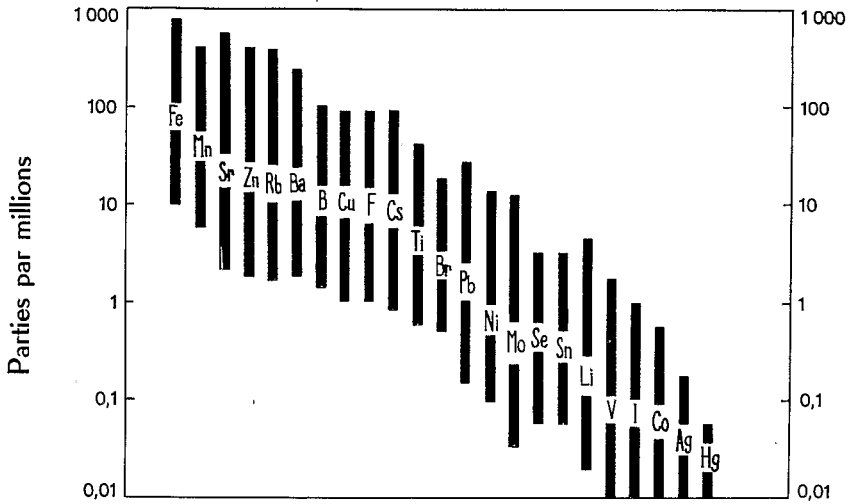


FIG. 1. — Répartition des oligo-éléments dans le milieu végétal

Néanmoins, on peut rappeler brièvement, pour chacun des principaux éléments, les limites de teneurs généralement rencontrées dans les milieux végétaux et animaux. Les figures 1 et 2 rapportent ces valeurs.

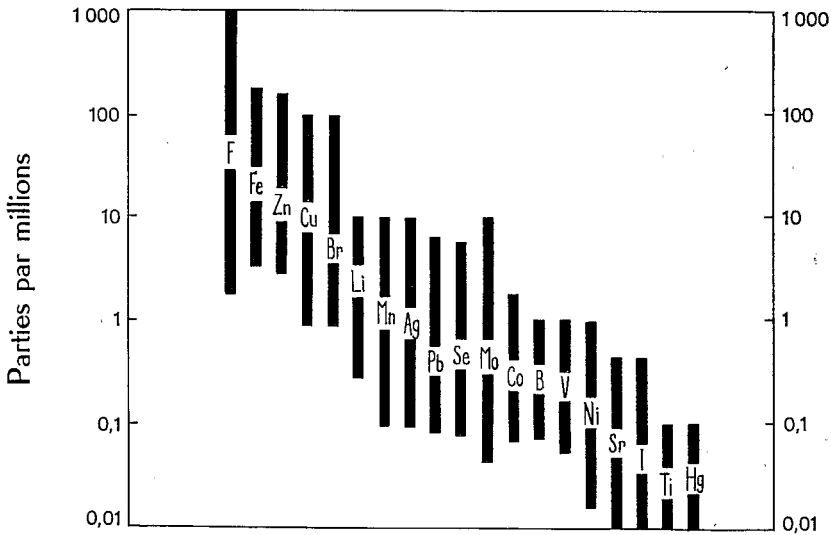


FIG. 2. — Répartition des oligo-éléments dans le milieu animal

Il convient en conséquence de relier ces valeurs aux possibilités des méthodes physiques de détermination. En effet, dans le végétal, au sens le plus large du terme, les éléments Pb, Ni, Mo, Se, Sn, Li, V, I, Co, Ag, Hg, sont fréquemment inférieurs à 1 ppm, parfois (Li, V, I, Co, Ag, Hg) à 0,1 ppm; pour le milieu animal : Li, Mn, Ag, Pb, Se, Mo, Co, B, V, Ni, Sr, Ti, Hg, sont très souvent inférieurs à 1 ppm et parfois à 0,1.

Nous nous proposons donc d'étudier parmi les techniques physiques d'analyse, aujourd'hui classiques, leurs possibilités et leurs limites dans la recherche et la détermination de ces éléments chimiques; ainsi envisageons-nous successivement :

- la spectrographie d'émission;
- la spectrométrie de flamme et d'absorption atomique;
- la polarographie;
- la spectrométrie de fluorescence X;
- la spectrométrie de masse;
- la radioactivation.

C'est volontairement que nous laisserons de côté les méthodes chimiques « traditionnelles », gravimétrie, titrimétrie, colorimétrie, suffisamment connues d'autre part, pour ne pas allonger le présent rapport.

## II. LA SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION

### A. Principe

Lorsqu'une substance chimique est soumise à une excitation thermique (ou électrique) dans des conditions déterminées, il peut en résulter la vaporisation, puis l'atomisation des éléments, laquelle s'accompagne, si l'énergie est suffisante, d'une excitation spectrale, voire même d'une ionisation des atomes; l'analyse spectrale est fondée sur l'émission des atomes excités; la source d'énergie est en général la décharge d'un arc électrique ou d'une étincelle jaillissant entre deux électrodes de graphite. Les radiations émises sont analysées à l'aide d'un spectrographe (fig. 3) qui enregistre sur plaque photographique les raies séparées. La spectroanalyse qualitative est basée sur l'identification des éléments par le spectre de leurs atomes neutres ou ionisés. L'intensité d'une raie caractéristique est fonction du nombre d'atomes soumis à l'excitation. Si  $I$  est l'intensité de la raie et  $N$  le nombre d'atomes qui entrent en jeu, il n'y a pas proportionnalité entre  $I$  et  $N$  mais une relation de la forme :  $\log I = \log K + m \log N$  où  $K$  et  $m$  sont des constantes ( $m < 1$ ) qui dépendent de la raie en question et des conditions d'excitation. Cette relation est à la base de la spectroanalyse quantitative. Il n'est pas possible de mesurer en valeur absolue l'intensité d'une raie; on doit se contenter de l'évaluer à l'aide du noir-

cissement (classiquement mesuré au densitomètre) qu'elle provoque sur la plaque photographique. En spectrométrie « photoélectrique », la raie est directement mesurée à l'aide d'une cellule à photomultiplicateur d'électrons. En

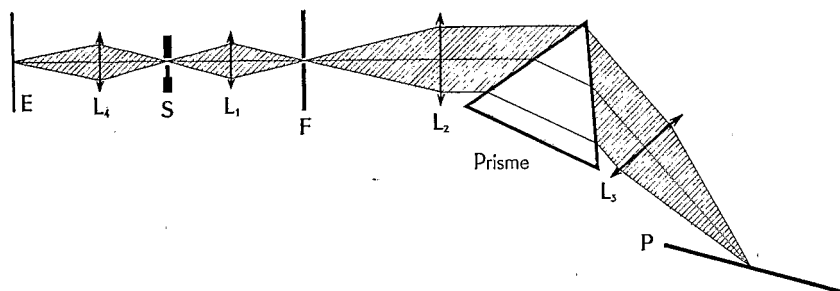


FIG. 3. — Spectrographie d'arc

S : Source d'émission. F : Fente du spectromètre.  
L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> : Collimateurs. L<sub>1</sub> et L<sub>4</sub> : Lentilles de projection.  
P : Plaque photographique.

fait, aussi bien en spectrographie photographique qu'en spectrométrie photoélectrique, la mesure d'une raie est faite comparativement à la raie correspondante obtenue à partir d'une gamme d'échantillons « étalons synthétiques ».

Les raies ultimes, définies par DE GRAMMONT, sont les raies les plus sensibles des divers éléments, ce sont celles qui subsistent dans le spectre quand la concentration de l'élément dans la source d'émission diminue pour devenir très faible. Les raies ultimes sont celles utilisées pour la recherche et le dosage des traces.

Les sources d'excitation utilisées au dosage des traces, sont l'arc électrique en courant continu (10 à 20 A, sous 60 V) entre électrodes de graphite, ou l'étincelle, toujours entre électrodes de graphite. L'arc électrique offre une grande énergie d'excitation (la température atteint 4 000 à 6 000°) et permet de travailler directement sur l'échantillon solide (20 à 50 mg de prise d'essai); l'étincelle (décharge disruptive haute tension : 10 à 15 000 V) permet l'excitation des éléments à partir de solution, la sensibilité obtenue avec l'étincelle est nettement et généralement plus faible que celle obtenue dans l'arc.

## B. Méthodes pratiques

Une variété de méthodes pratiques a été proposée et est utilisable à l'analyse des milieux végétaux et biologiques. Sans entrer dans le détail, nous nous bornerons à rappeler les principes généraux devant être respectés.

L'analyse avec l'arc électrique est faite sur échantillon solide et minéralisé, autrement dit débarrassé des substances organiques; ceci conduit à cal-

ciner au préalable les échantillons d'analyse; c'est pratiquement le seul traitement chimique exigé.

TABLEAU 1

*Détection des oligo-éléments par les méthodes spectrales d'émission*

	ARC (poudre)		ÉTINCELLES (solution)	
	p. p. m. / résidu minéral	p. p. m. sur végétal (*)	µg/ml de solution	p. p. m. sur végétal ou tissu animal (**)
Ag.....	3	0,15	0,6	3
Al.....	30	1,5	0,8	4
B.....	3	0,15	0,1	0,5
Ba.....	10	0,5	0,4	2
Be.....	30	1,5	0,01	0,05
Cd.....	100	5	4	20
Cs.....	500	25	15	75
Cr.....	3	0,15	2	10
Co.....	3	0,15	2	10
Cu.....	3	0,15	0,05	0,25
Fe.....	10	0,5	0,5	2,5
Li.....	1	0,05	0,1	0,5
Mn.....	3	0,15	0,08	0,4
Hg.....	500	25	20	100
Mo.....	3	0,15	2	10
Ni.....	3	0,15	4	20
Pb.....	10	0,5	10	50
Rb.....	10	0,5	—	—
Se.....	—	—	70	350
Si.....	10	0,5	—	—
Sn.....	10	0,5	15	75
Sr.....	3	0,15	0,2	1,0
Tl.....	10	0,5	40	200
Ti.....	10	0,5	0,4	2
V.....	3	0,15	4	20
W.....	100	5	10	50
Z.....	200	10	1	5
Zn.....	10	0,5	2	10

(\*) Végétal à 5 p. 100 de cendres.  
(\*\*) 2 g de produit solubilisé dans 10 ml.

L'étincelle électrique, en particulier dans le cas d'analyse sur solutions, impose encore la destruction des matières organiques, qui peut être faite, cette fois, soit par calcination, soit par attaque acide (méthodes classiques) suivie de la redissolution du résidu dans un volume minimal d'acide dilué. Quelque soit le mode d'excitation, l'analyse spectrale permet la détermination de plusieurs éléments.

Les seuils de détection des méthodes spectrales sont variables suivant les éléments, et fonction de l'effet de matrice, autrement dit de la composition chimique du milieu analysé. Le tableau 1 donne les seuils de détection de quelques oligo-éléments sur échantillons végétaux ou animaux minéralisés.

Les indications données au tableau 1 sont évidemment assez approximatives : elles résultent de conditions d'excitation moyennes qui peuvent d'ailleurs être améliorées. En outre, la correspondance des teneurs sur végétal brut, est donnée, dans le cas de la spectrographie d'arc, et pour un végétal, à 5 p. 100 de matières minérales, et dans le cas de la spectrographie d'étincelle pour des solutions préparées à raison de 2 g de produit solubilisé dans 10 ml.

La comparaison des valeurs d'« arc » et d'« étincelle » fait apparaître du point de vue « sensibilité », l'avantage de l'arc pour les éléments suivants : Ag, Al, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Tl, Ti, V, W, Zn, tandis que l'étincelle n'est préférable que pour Be et Zn.

Toutefois, cette comparaison ne vaut que pour le seuil de détection, la précision de l'analyse est meilleure en spectrographie d'étincelle qu'en spectrographie d'arc. En analyse classique de routine, l'erreur est de  $\pm 20$  p. 100 avec l'arc,  $\pm 5$  p. 100 avec l'étincelle.

### C. Domaine d'application

Pour évaluer finalement l'intérêt de ces méthodes dans la recherche des oligo-éléments, on doit rapprocher les valeurs du tableau 1 à celles qui apparaissent dans les graphiques des figures 1 et 2.

Ainsi la spectrographie d'arc est efficace pour le dosage dans les végétaux de B, Ba, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Rb, Sr, Mo, Pb, V, Zn, dans les tissus animaux Ag, B, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, V et parfois également : Mo, Pb, Sr (remarquons que la prise d'essai, souvent très inférieure à 1 g, est de nature à limiter la sensibilité); quant à la spectrographie d'étincelle, elle convient pour déterminer dans les végétaux : Ba, Cu, Fe, Li, Mn, Sr et parfois Zn, et dans les tissus animaux : Cu, Fe, Li, Zn, parfois aussi Mn.

Ainsi donc apparaissent les limites d'application de ces techniques, mais il s'agit d'analyse directe, autrement dit, d'analyse faite sans séparation chimique préalable, à l'exception de la silice, automatiquement éliminée dans l'attaque acide et lors de la redissolution des cendres.

Il est possible d'abaisser les seuils de détection à l'aide d'une séparation convenable et globale des traces, principe valable aussi bien en spectrographie d'arc que d'étincelle. Deux procédés sont devenus classiques.

1° *Séparation des oligo-éléments par précipitation à l'oxine, la thionalide, l'acide tannique.* — La prise d'essai est de 20 g, l'échantillon est calciné, les cendres fondues au carbonate de sodium, le résidu redissous à l'acide chlorhydrique, la silice éliminée et les oligo-éléments précipités en présence d'aluminium comme entraîneur, sous forme de complexes, par les réactifs ci-dessus; ceux-ci sont finalement séparés et calcinés; les alcalins et alcalino-terreux restent en solution. Pratiquement 20 g d'échantillon correspondant environ à 1 g de cendres, donnent finalement 50 mg d'extrait d'oligo-éléments : Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn. Il y a donc un facteur de 20 dans l'amélioration du seuil de détection par spectrographie d'arc. En conséquence, on atteint ainsi les seuils de détection suivants pour le milieu végétal (en ppm) : Be 0,07, Cd 0,25, Cr 0,007, Co 0,007, Mo 0,007, Ni 0,07, Pb 0,025, V 0,007, Zn 0,5.

Précisons qu'une telle technique n'est pas sans risque : on doit craindre des contaminations de toutes sortes au niveau de ces concentrations; en particulier, les réactifs doivent être rigoureusement contrôlés, éventuellement purifiés, ce qui n'est pas toujours facile.

De toute façon, les éléments suivants échappent à ces possibilités d'enrichissement donc de dosage : Cs, Hg, Rb, Sn, W...

2° *Séparation des oligo-éléments par extraction des complexes au dithiocarbamate de pyrrolidine et d'ammonium (APDC), dans le chloroforme.* — Partant de prise d'essai de 10 à 20 g pour les milieux végétaux, ou animaux, minéralisés par attaque acide, on extrait quantitativement au dithiocarbamate dans le chloroforme : Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Bi, Pb, Sn, Zn; le résidu étant repris par 0,1 ml d'acide chlorhydrique, et une fraction adéquate (0,02 ml) est évaporée sur électrode de graphite pour être ensuite spectrographiée dans l'arc électrique; on atteint des seuils de détection comparables à la méthode précédente, mais le procédé permet d'atteindre également Pt, Bi, Sn.

En conclusion, les méthodes spectrales, tout en offrant un champ d'application assez vaste, peuvent être envisagées lorsque l'on recherche une analyse multi-élémentaire, qualitative ou semi-quantitative; il faut 25 à 50 mg d'échantillon minéral pour déterminer de façon classique 10 à 20 éléments à l'état de traces dans les produits végétaux et biologiques. Les méthodes d'analyse quantitative exigent de grandes précautions opératoires pour être précises (erreur inférieure à 10 p. 100).

La spectrométrie à lecture directe peut remplacer la spectrographie classique en particulier pour les analyses rapides ou de grande série. Les spectromètres modernes sont équipés de 20 à 30 photomultiplicateurs qui permettent le dosage en quelques minutes de 20 à 30 éléments sur le même échantillon. Il va de soi que la validité de l'analyse exige un travail de mise au point très précis.



*A consulter :*

## OUVRAGES GÉNÉRAUX

MITCHELL (32); PINTA (40).

## MÉMOIRES

JOHNSON, NIEDEMEIER, GRIGGS et LEWIS (22); JONES et ISAAC (23); COETZER (10); BRECH (8); MERTZ, KOSCHNICK, WILK et PFELSTICKER (31); BEDROSIAN, SKOGERBOE et MORRISON (3); DAWSON, ELLIS et MILNER (12).

### III. LA SPECTROMÉTRIE DE FLAMME, D'ABSORPTION ATOMIQUE ET DE FLUORESCENCE ATOMIQUE

#### A. Principe

On distingue la spectrophotométrie d'émission, bien classique, la spectrophotométrie d'absorption atomique, la spectrophotométrie de fluorescence atomique. Il est inutile de rappeler le principe de l'émission de flamme; la figure 4 montre que le principe de l'absorption atomique et la figure 5 le

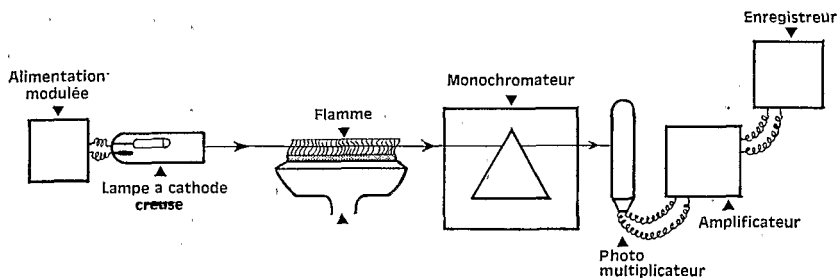


FIG. 4. — Spectrométrie d'absorption atomique

principe plus récemment connu de la fluorescence atomique. La fluorescence atomique est un phénomène similaire à la fluorescence moléculaire : lorsqu'un atome est excité par absorption d'un rayonnement convenable, il est désactivé avec émission d'une radiation de longueur d'onde égale ou supérieure.

Ainsi, lorsqu'une solution d'éléments minéraux est pulvérisée dans une flamme, ceux-ci peuvent donner lieu à trois phénomènes :

- émission des atomes excités;
- absorption par les atomes neutres de leur radiation de résonance;
- fluorescence des atomes neutres, excités par absorption de certaines radiations spectrales.

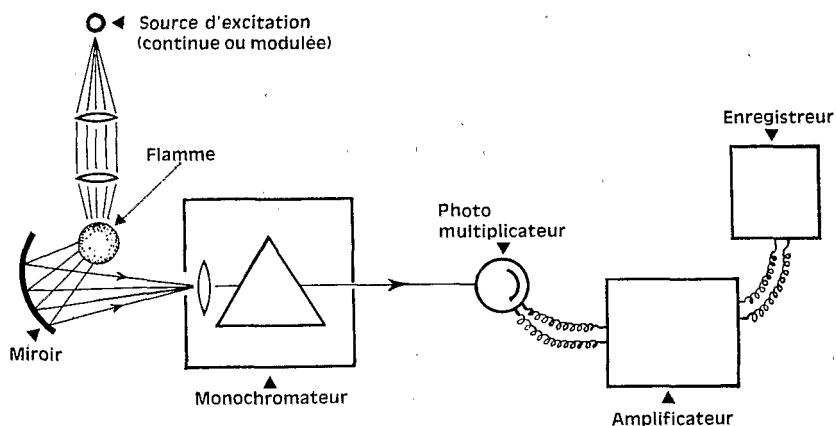


FIG. 5. — Spectrométrie de fluorescence atomique

## B. Méthodes pratiques

Ces phénomènes souvent très intenses peuvent être mesurés spectrophotométriquement, il en résulte les trois méthodes de dosages qui viennent d'être mentionnées. Le tableau 2 donne les propriétés et applications de chaque méthode. Les valeurs des sensibilités indiquées en « émission » sont obtenues en flamme oxygène-hydrogène pour la plupart des éléments et en flamme air-acétylène pour les métaux alcalins. En « absorption », les valeurs sont obtenues : en flamme air-propane ou air-acétylène pour les alcalins et les alcalino-terreux, en flamme air-acétylène pour éléments en général, et en flamme protoxyde d'azote-acétylène pour Al, V, Be; plusieurs éléments dosables par absorption ne sont pas cités : As (détection 3  $\mu\text{g/ml}$ ), B (15  $\mu\text{g/ml}$ ), Bi ( $\mu\text{g/ml}$ ), Ga (2  $\mu\text{g/ml}$ ) Ge (6  $\mu\text{g/ml}$ ), Hg ( $\mu\text{g/ml}$ ), Pd (0,3  $\mu\text{g/ml}$ ), Pt (2  $\mu\text{g/ml}$ ), Rh (0,3  $\mu\text{g/ml}$ ) Si (10  $\mu\text{g/ml}$ ), Ti (2  $\mu\text{g/ml}$ ).

Les valeurs en fluorescence sont obtenues en flamme air-acétylène.

Il apparaît que, d'une façon générale, la sensibilité est nettement plus grande en absorption qu'en émission; de plus, l'absorption atomique tente à se substituer à l'émission de flamme en particulier pour le dosage des oligo-éléments.

Il est difficile de dire ce que sera l'avenir de la fluorescence atomique; il est probable qu'elle sera complémentaire de l'absorption atomique.

La précision est théoriquement semblable pour les trois méthodes bien que pratiquement la grande sensibilité de l'absorption atomique doit permettre de simplifier la préparation de l'échantillon et de ce fait réduire les erreurs inhérentes à ces opérations chimiques préliminaires.

TABLEAU 2  
Spectrophotométrie de flamme

Éléments	Longueur d'onde nm	Sensibilité (détection µg/ml)			Interactions	Procédés de séparation
		Emission	Absorption	Fluorescence		
Ag.....	328	0,5	0,05	0,08	Fe, F, Cl.	Cupferron + MIBC, MP.
Al.....	309	10	0,5	—		
Ba.....	554	1	5	—	Alcalins, Al, PO <sub>4</sub> , Si.	
Be.....	235	—	0,02	—		
Cd.....	229	—	0,1	0,0002		
Co.....	241	4	0,5	1,0		DTCP + MP.
Cr.....	358	1	0,15	—		Cr VI + MP.
Cs.....	852	1	0,2	—		TΦB + MEC, NE.
Cu.....	325	1	0,1	0,35		DTC, SA + MIBC.
Fe.....	249	1,5	0,3	5,0		HCl + MIBC, MP.
Hg.....	254	—	—	0,1		
Li.....	671	0,01	0,01	—	Na, K, Ca.	
Mn.....	279	0,1	0,01	0,15	Anions.	8 HQ + MIBC.
Mg.....	285	2	0,005	0,2	Al, PO <sub>4</sub> , Fe.	
Mo.....	313	—	0,5	—		
Na.....	589	0,01	0,03	—	K.	
Ni.....	352	2	0,2	—		DTCP + MIBC, MP.
Pb.....	283	14	0,5	10,0		DTC, 8 HQ + MIBC.
Rb.....	780	0,4	0,2	—		TΦB + MEC, NE.
Sb.....	217,5	—	0,5	—		
Se.....	196	—	0,5	0,15	Cu.	
Sn.....	286	—	0,1	—	Si, PO <sub>4</sub> .	
Sr.....	461	0,1	0,1	—	Al, Si, PO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> .	
Te.....	214	—	—	0,05		
Tl.....	377	0,6	1	0,04		HTIBr <sub>4</sub> + AcAM.
V.....	318	10	2	—		Cupferron + MIBC.
Zn.....	214	—	0,01	0,0001	Si.	Dit. + MIBC.

MIBC : méthylisobautylcétone.  
DTC : dithiocarbamate.  
DTCP : dithiocarbamate de pyrrolidone et d'ammonium.  
TIB : tétraphénylborate.

MEC : méthyl éthylcétone.  
NE : nitro-éthane.  
8 HQ : hydroxy-8-quinoléine.  
AM Ac : acétate d'amyle.  
MP : méthylpentanone.

Mentionnons enfin que ces techniques ne sont pas dépourvues d'erreurs dues notamment aux interactions chimiques (dont les principales sont mentionnées dans le tableau 2; elles sont généralement corrigées à l'aide d'étalons convenables et par l'addition d'un « tampon spectrochimique » correcteur d'interaction. Comme en spectrographie d'émission dans l'arc, on peut être conduit à effectuer des séparations du ou des éléments soumis à l'analyse; les procédés de séparations (tableau 2) reposent sur l'extraction du complexe organique dans un solvant; l'extrait est directement nébulisé dans la flamme.

### C. Domaine d'application

En règle pratique, on solubilise couramment 1 g de végétal, 5 g de tissu animal dans 50 ml de solution aqueuse; les seuils de détection pour quelques éléments d'intérêt sont : milieu végétal (en ppm) : Al 100, Be 1, Cd 5, Co 25, Cr 7,5, Cs 10, Cu 5, Fe 15, Li 0,5, Mn 0,5, Mo 25, Na 1,5, Ni 20, Pb 25, Rb 10, Sn 5, Sr 5, Zn 0,5; milieu animal (en ppm) : Ag 0,5, Be 0,2, Cd 1, Co 5, Cr 1,5, Cs 2, Cu 1, Fe 3, Li 0,1, Mn 0,1, Mo 5, Na 0,3, Ni 2, Pb 5, Rb 2, Sn 1, Sr 1, Zn 0,1.

En définitive, l'absorption atomique, appliquée dans les conditions classiques, peut s'envisager pour déterminer dans les milieux végétaux et animaux les éléments suivants : Cu, Fe, Li, Mn, Na, Sr, Zn et dans certains cas seulement : Cd, Ni, Sn.

La littérature propose des modes opératoires précis pour les dosages de :

- Fe, Cu, Mn, Zn, Cr : dans les végétaux;
- Mg, Fe, Pb : dans le sang et l'urine;
- Cu, Zn, Fe, Li : dans les organes;
- Fe, Zn, Cu : dans les cheveux.

De nombreuses méthodes proposent, notamment pour l'analyse des tissus animaux, une minéralisation acide suivie d'une extraction des complexes au dithiocarbamate de pyrrolidine et d'ammonium ou l'hydroxy-8-quinoléine dans la méthylisobutylcétone : Hg, Pb, Cd, Tl, As, Cd, Co, Ni.

Notons l'intérêt spécial de la fluorescence atomique, particulièrement sensible pour le dosage des éléments Cd et Zn.

### D. Perspectives nouvelles en absorption atomique

Nous citerons trois dispositifs nouveaux montrant ce que l'on peut espérer dans l'amélioration des sensibilités signalées au tableau 2 : le dispositif d'atomisation à partir d'un brûleur classique disposé comme sur la figure 6 permet, en augmentant la longueur du milieu absorbant, de multiplier les sensibilités de certains éléments par un coefficient de 5 à 20.

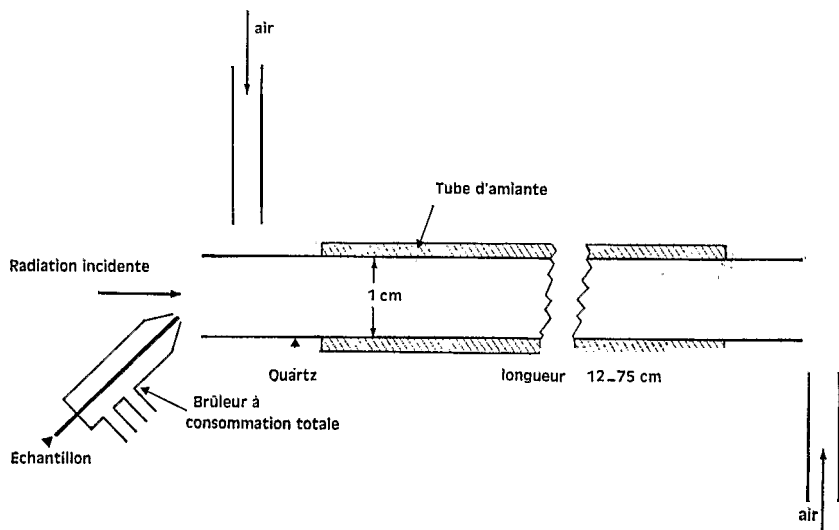


Fig. 6. — Dispositif spectral d'atomisation à partir d'un brûleur classique (53)

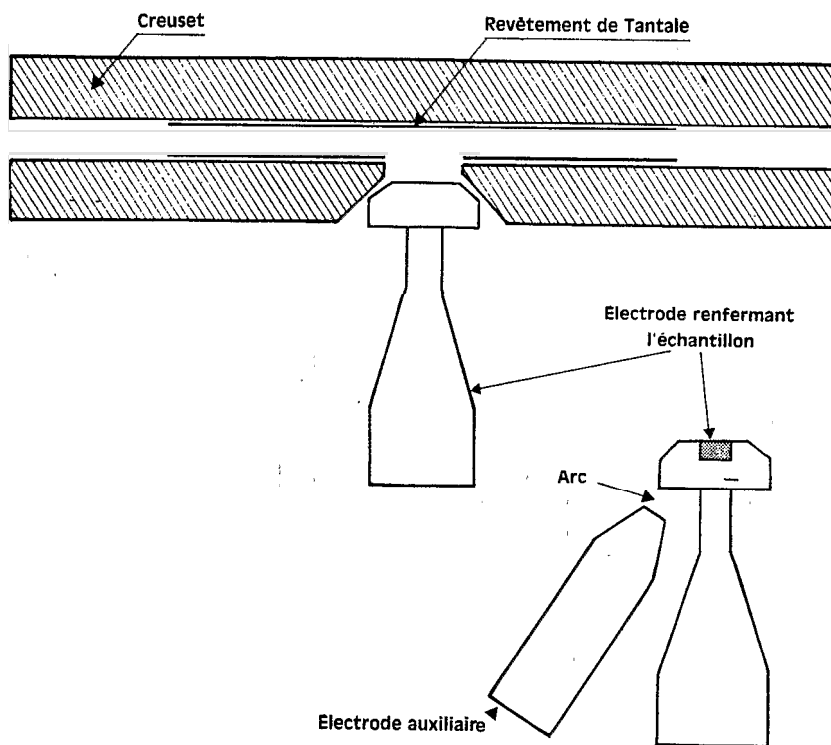


FIG. 7. — Spectrométrie d'absorption atomique  
Atomisation dans un four (L'vov [28])

En remplaçant les flammes classiques par un four en graphite comme représenté figure 7, on peut atomiser les éléments à déterminer et les répartir dans une enceinte absorbante de 5 à 10 cm; l'atomisation peut être faite à partir de solides (quelques mg) ou de liquides (20 à 100  $\mu$ l). L'échantillon est volatilisé par un arc ou par effet Joule (5 000 W) et réparti ensuite dans le four; l'analyse de solutions exige au préalable l'évaporation à sec, suivie, éventuellement de la destruction des matières organiques, avant l'atomisation finale; l'ensemble de ces opérations est réalisé dans le four selon un programme étudié à l'avance. On détecte des quantités d'éléments extrêmement faibles :  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$   $\mu$ g.

Quelques résultats sont rapportés tableau 3, comparativement aux autres méthodes d'absorption atomique; un double avantage apparaît : a. Application à la micro-analyse : les prises d'essai sont de 1 à 10 mg ou 10 à 100  $\mu$ l;

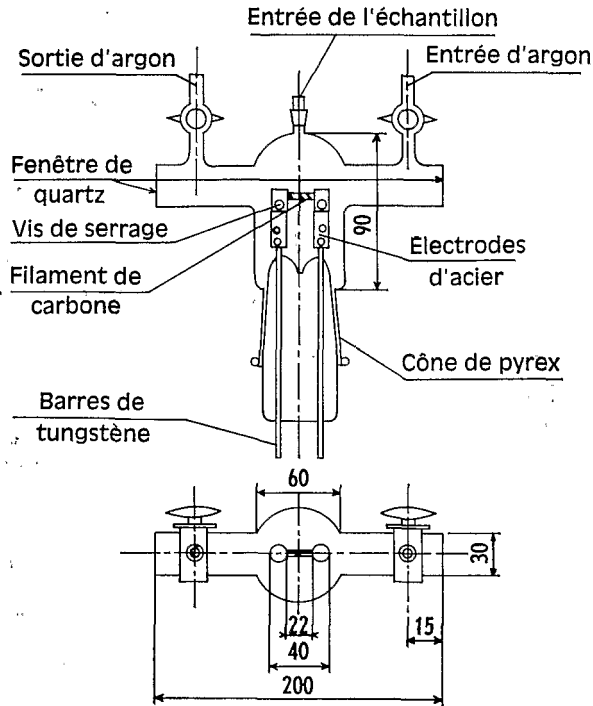


FIG. 8. — Spectrométrie d'absorption atomique  
Atomisation du filament

b. Application à l'analyse des traces; ces conditions laissent entrevoir dans un proche avenir le développement des applications aux dosages des oligo-éléments en chimie végétale et en biologie.

TABLEAU 3

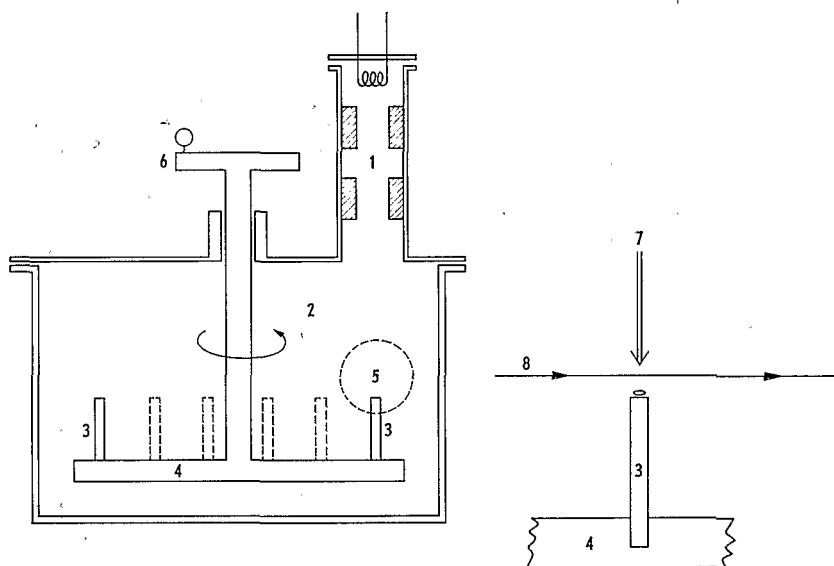
*Limites de détection des oligo-éléments par absorption atomique  
selon différents modes d'atomisation*

Eléments	Procédés d'Atomisation					
	Flamme classique ( $\mu\text{g/ml}$ )	Flamme avec adaptateur ( $\mu\text{g/ml}$ )	Four		Baguette	
			Concentration en solution ( $\mu\text{g/ml}$ )	Quantité absolue (g)	Concentration en solution ( $\mu\text{g/ml}$ )	Quantité absolue (g)
Ag.....	0,05				0,0002	$2 \times 10^{-13}$
Al.....	0,5		0,007	$1,5 \times 10^{-10}$	0,03	$3 \times 10^{-11}$
As.....	3		0,008	$1,6 \times 10^{-10}$	0,1	$1 \times 10^{-10}$
Be.....	0,02		0,0002	$3 \times 10^{-12}$	0,0009	$9 \times 10^{-13}$
Bi.....	1,0	0,1	0,014	$3 \times 10^{-10}$	0,007	$7 \times 10^{-12}$
Cd.....	0,1	0,001	0,00004	$0,8 \times 10^{-12}$	0,0001	$1 \times 10^{-13}$
Co.....	0,5	0,013	0,006	$1,2 \times 10^{-10}$	0,006	$6 \times 10^{-12}$
Cr.....	0,15	0,006	0,001	$1,8 \times 10^{-11}$	0,005	$5 \times 10^{-12}$
Cu.....	0,1	0,005	0,002	$4 \times 10^{-11}$	0,007	$7 \times 10^{-12}$
Hg.....	10	0,5	1,5	$1,5 \times 10^{-8}$	0,1	$1 \times 10^{-10}$
Mn.....	0,01	0,005	0,0004	$7 \times 10^{-12}$	0,0005	$5 \times 10^{-13}$
Mo.....	0,5				0,04	$4 \times 10^{-11}$
Ni.....	0,2	0,01	0,016	$3 \times 10^{-10}$	0,01	$1 \times 10^{-11}$
Pb.....	0,5	0,02	0,001	$2 \times 10^{-11}$	0,005	$6 \times 10^{-12}$
Sb.....	0,5	0,1	0,025	$5 \times 10^{-10}$	0,03	$3 \times 10^{-11}$
Se.....	5				0,1	$1 \times 10^{-10}$
Th.....	1	0,05	0,0045	$9 \times 10^{-11}$	0,003	$3 \times 10^{-12}$
V.....	2		0,016	$3 \times 10^{-10}$	0,1	$1 \times 10^{-10}$
Zn.....	0,01	0,0005	0,0001	$2 \times 10^{-12}$	0,00008	$8 \times 10^{-14}$

WEST a songé à substituer au four précédent une baguette conductrice sur laquelle est placée la substance à analyser (fig. 8). L'ensemble est dans une atmosphère de gaz rare (argon, hélium); la baguette, en graphite, tungstène, ou tantale est chauffée électriquement (100 à 500 W), la température atteinte est 2 000 à 2 500°, les prises d'essai sont encore de quelques milligrammes pour les échantillons solides ou quelques microlitres pour les liquides ou les solutions. Les performances de ces dispositifs sont données tableau 3.

Les valeurs du tableau 3 appellent quelques remarques : il s'agit de seuils de détection obtenus généralement à partir de solutions simples; la complexité du milieu analysé peut modifier les données; en particulier, dans l'atomisation thermique, les quantités absolues résultent pour le « four » d'une prise d'essai de 20  $\mu$ l et pour la « baguette » de 1  $\mu$ l de solution aqueuse simple. Les applications pratiques sont encore trop récentes pour que l'on puisse, à présent, préciser le domaine d'application.

Un autre mode d'atomisation actuellement étudié par ROUSSELET, utilise le bombardement électronique pour l'analyse de micro-échantillons : la prise d'essai est disposée sur une baguette de tungstène et soumise à un



1 : Canon à électrons; 2 : Enceinte sous vide; 3 : Porte échantillons; 4 : Plateau tournant; 5 : Fenêtre quartz; 6 : Manivelle; 7 : Faisceau d'électrons; 8 : Axe optique.

FIG. 9. — Atomisation par bombardement électronique

bombardement électronique dans une enceinte sous vide poussé (fig. 9); la destruction de l'échantillon puis l'atomisation sont réglées par la programma-



tion du champ électronique sous une différence de potentiel de 2 à 4 KV. Les applications n'ont pas encore été publiées.

En conclusion, si l'absorption atomique, sous sa forme classique, a fait ses preuves dans la recherche des oligo-éléments : Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, Pb; les nouveaux modes d'atomisation aujourd'hui proposés paraissent laisser espérer d'intéressantes applications micro-analytiques, en particulier, pour le dosage de Ag, Al, As, Be, Cd, Hg, Sb, Se..., mais ces méthodes sont encore à mettre au point.

*A consulter :*

#### OUVRAGES GÉNÉRAUX

ROUSSELET (47); RAMIREZ MUÑOZ (44); SLAVIN (49); L'VOV (28); PINTA (41).

#### MÉMOIRES

JUDEL (VON) et HEILENZ (24); GUILLAUMIN (13); HISASHI SANUI, NELLO PACE (21); HARRISON, YURACHEK et BENSON (19); SLAVIN (49); DAWSON, ELLIS et MILNER (12); REYNOLDS (45); BACKER (2); PREMI' et CORNFIELD (43); VALLÉE (53); DONEGA et BURGESS (14); MANNING et FERNANDEZ (29).

### IV. LA SPECTROMÉTRIE X

La spectrométrie X est l'étude et la mesure du rayonnement X émis par les éléments constitutifs d'un échantillon, excités dans des conditions déterminées soit par un rayonnement cathodique convenable (émission directe), soit par un rayonnement X de longueur d'onde déterminée (fluorescence). Les radiations X sont diffractées par un cristal approprié et mesurées par un compteur proportionnel ou à scintillation :

La figure 10 est le schéma de principe de la spectrométrie de fluorescence avec diffraction : *a.* par un cristal plan; *b.* par un cristal courbe assurant la focalisation du rayonnement sur le compteur. En « émission directe » l'échantillon est placé sur l'anode à l'intérieur du tube à rayons X; cette dernière méthode est évidemment plus sensible mais plus délicate d'utilisation.

La spectrométrie X a été appliquée à l'analyse de produits végétaux et animaux. En particulier, la fluorescence X présente l'avantage d'une grande simplicité opératoire : l'échantillon est simplement séché puis pastillé; de plus, il est récupérable, car l'analyse est non destructive. Mais il est parfois préférable de travailler sur l'échantillon minéralisé; la destruction des matières organiques constitue un enrichissement 10 à 50 fois des oligo-éléments dans le milieu soumis à l'analyse spectrométrique.

La technique a été appliquée à la détermination de Cu, Fe, Mn, Mo, Sr, Zn, dans les cendres végétales, de Cl, P, SO<sub>4</sub> dans les plantes simplement

séchées. Également dans les substances animales, on détermine K, Ca, Cl, S, P (sérum sanguin), Sr (os), Pb dans le sang, As (0,7 p.p.m.), Zn, Ca, dans les cheveux, Br (0,2 p.p.m.) dans l'urine, As, Pb, Mn, Zn, V (0,1 à 1  $\mu\text{g}$ ) dans les poussières de l'atmosphère.

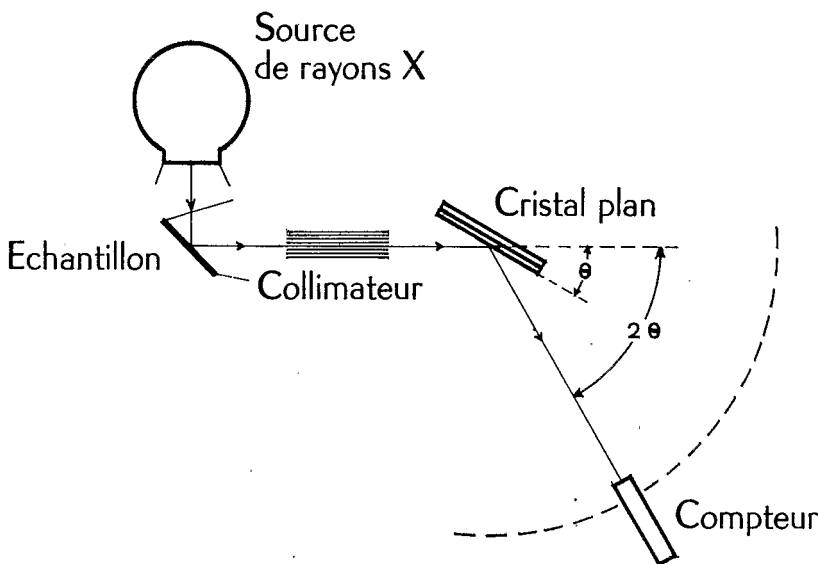


FIG. 10. — Spectrométrie X

(a) diffraction par cristal plan

Comme pour les méthodes spectrographiques d'émission ou spectrométriques d'absorption atomique, on peut envisager une séparation globale des oligo-éléments pour enrichir le milieu soumis à l'analyse. Il faut dans ces conditions pouvoir disposer d'une prise d'essai suffisante (5 à 20 g).

L'une des principales difficultés de la spectrométrie X est l'effet de matrice sur l'émission (directe ou de fluorescence). On le corrige soit à l'aide d'étalonnage dans une matrice de composition analogue, soit en corrigeant mathématiquement la mesure de la radiation de fluorescence.

L'analyse directe de l'échantillon séché, sans calcination ni traitement chimique, est d'un grand intérêt particulièrement pour des éléments volatils : S, Cl, As, Pb, Sn...; le dosage de l'arsenic dans les organes, les cheveux.. a fait l'objet de nombreuses publications.

Mais l'application est souvent limitée par des seuils de détection parfois insuffisants, en particulier les éléments légers (poids atomique inférieur à 12, soit Mg) quand ils sont dans une matrice d'éléments lourds.

Le progrès dans le domaine instrumental, en particulier dans la puissance des générateurs de rayons X ont permis ces dernières années d'améliorer les seuils de détection en fluorescence X.

On trouvera, tableau 4, quelques seuils de détection aujourd'hui obtenus; il s'agit, compte tenu de ce qui a été dit précédemment à propos de la matrice, de valeurs moyennes.

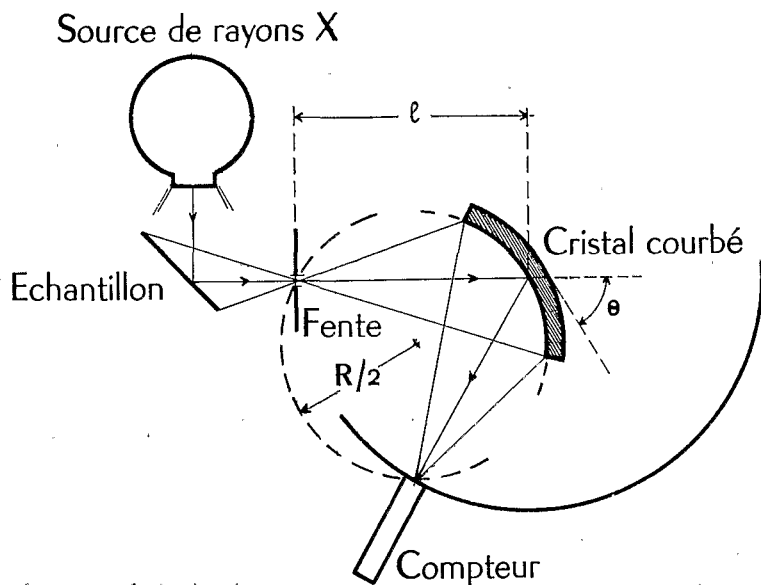


FIG. 10. — Spectrométrie X  
(b) diffraction par cristal courbe.

S'il est vrai que dans bien des cas la spectrométrie de fluorescence X n'a pas encore été expérimentée dans la recherche et la détermination des oligo-éléments, les valeurs données tableau 4 montrent des possibilités que l'on peut attendre, en particulier pour doser des éléments tels que As, Ba, Br, Co, Rb, Se... éléments particulièrement « difficiles » par les autres méthodes physiques classiques.

Si l'analyse présente des avantages de rapidité, la fidélité et la justesse sont souvent médiocres; les erreurs résultent des effets de matrice en général mal corrigés par l'étalonnage. La sensibilité semble moins bonne qu'en spectrométrie d'émission d'arc ou d'absorption atomique. Toutefois, la spectrométrie de fluorescence X peut être considérée comme l'une des meilleurs méthodes pour le dosage des traces d'arsenic, brome, césium, sélénium.

TABLEAU 4

*Seuils de détection de quelques éléments par fluorescence X (ppm)*

Éléments	Matrice minérale	Matrice organique, végétale, animale
Ag .....	200	1
As .....	20	50
Ba .....	100	50
Br .....		5
Cd .....	30	
Co .....		5
Cr .....		150
Cu .....	25	5
Cs .....	100	
Fe .....	100	25
Mn .....	25	10
Mo .....		3
Ni .....	25	10
Rb .....	25	
Se .....	20	
Sr .....	25	10
Ti .....	100	
V .....	100	10
Zn .....	40	5

*A consulter :*

MÉMOIRES

MATHIES et LUND (30); MONNET, BOITEAU, MOUSSON et GUILLOM (33); BOCK (5); ZEITZ, LEE et ROTHSCHILD (57).

**V. LA POLAROGRAPHIE**

**A. Polarographie classique**

Si l'on électrolyse une solution complexe entre une électrode à potentiel constant et une électrode à potentiel variable (électrode à gouttes de mercure) [fig. 11], la réduction (ou l'oxydation des ions) à l'électrode à gouttes, a lieu à des potentiels caractéristiques de chaque ion et la réaction s'accompagne d'un courant électrique (courant à diffusion) proportionnel à la concentration de l'ion réduit ou oxydé (fig. 12). Ce courant  $I_d$  est en relation avec la concen-

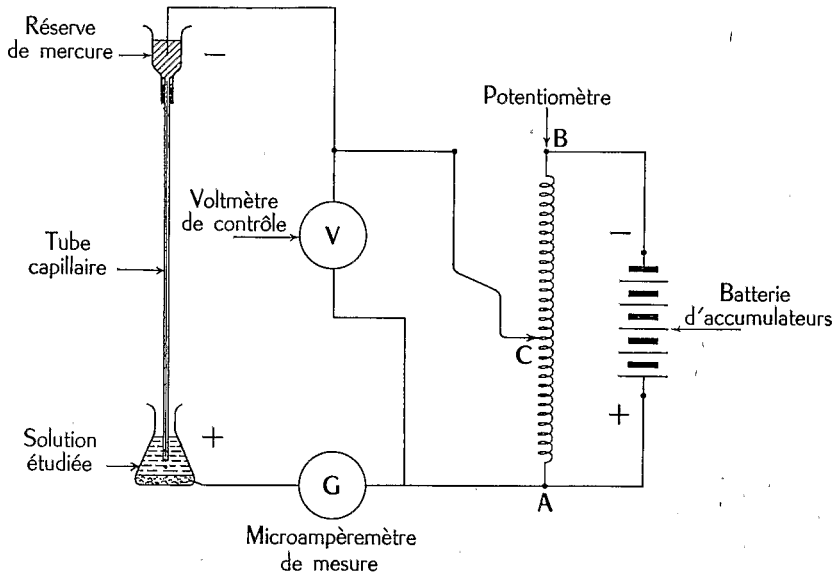


FIG. 11. — Principe de la polarographie

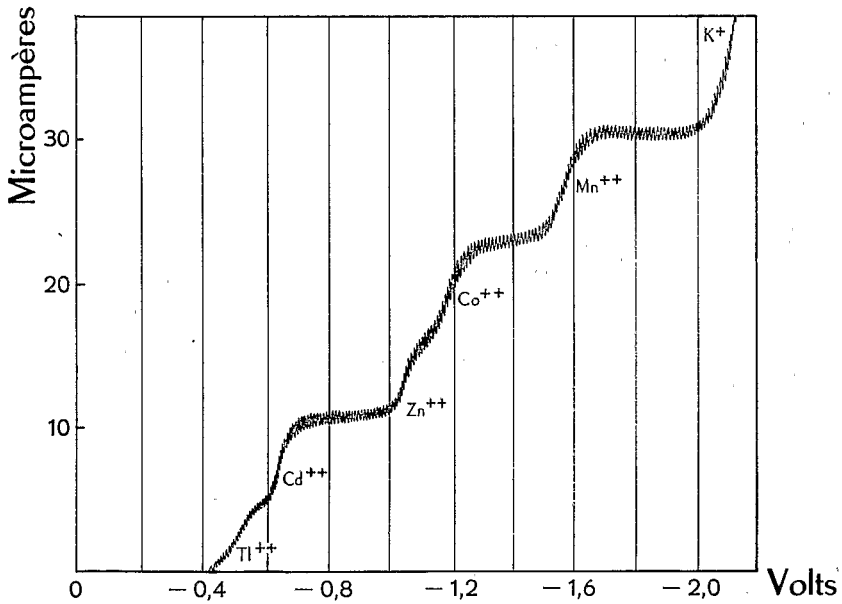


FIG. 12. — Polarogramme « classique »

tration de l'ion selon la formule :  $I_d = k D C$ ;  $k$  : constante d'appareillage;  $D$  : constante de diffusion de l'ion;  $C$  : concentration de l'ion. Pour des concentrations de 0,1 à 10  $\mu\text{g/ml}$  d'ion, on a couramment des courants de diffusion de quelques 1/10 de mA, facilement mesurables. Des réactions polarographiques applicables à l'analyse des traces sont nombreuses (tableau 5).

TABLEAU 5

*Analyse des milieux végétaux et biologiques par polarographie classique*

Éléments	Réaction polarographique classique	Sensibilité ( $\mu\text{g/ml}$ )	Séparations ou enrichissements chimiques éventuels
As....	As III $\rightarrow$ As	0,1	Distillation de $\text{AsCl}_3$ , $\text{H}_3\text{As}$ .
Bi....	Bi III $\rightarrow$ Bi	2	Extraction à la dithizone, au dithiocarbamate.
Cd ...	Cd II $\rightarrow$ Cd	0,1	Extraction à la dithizone.
Co....	Co II $\rightarrow$ Co	1	Extraction à la dithizone, échange d'ions.
Cu ...	Cu II $\rightarrow$ Cu Cu I $\rightarrow$ Cu	0,2	Extraction à la dithizone, échange d'ions.
Fe....	Fe III $\rightarrow$ Fe II	0,5	Précipitation de l'hydroxyde, échange d'ions.
Mn ...	Mn II $\rightarrow$ Mn	0,2	Extraction au dithiocarbamate, échanges d'ions.
Mo ...	Mo VI $\rightarrow$ Mo V	1	Extraction à l' $\alpha$ benzoïnoxyme, au dithiol.
	Mo V $\rightarrow$ Mo III (vague catalytique)	0,02	Précipitation du sulfure, chromatographie.
Ni....	Ni II $\rightarrow$ Ni	0,2	Précipitation à l'oxine, l'acide rubéanique.
Pb ...	Pb II $\rightarrow$ Pb	0,5	Extraction à la dithizone, électrolyse, chromatographie.
Se....	Se IV $\rightarrow$ Se II	0,5	Précipitation par l'acide ascorbique.
Sn....	Sn II $\rightarrow$ Sn	0,5	Distillation $\text{SnCl}_4$ , électrolyse, précipitation de l'hydroxyde ou du sulfure.
Tl....	Tl I $\rightarrow$ Tl	0,5	Précipitation de l'iodure ou de l'hydroxyde, électrolyse.
V ....	V VI $\rightarrow$ VV		Électrolyse, extraction au cupferron, l'oxine, le dithiocarbamate.
Zn....	Zn II $\rightarrow$ Zn	0,1	Précipitation à l'oxine, extraction à la dithizone, au dithiocarbamate, échange d'ions.
W....	W V $\rightarrow$ W IV (vague catalytique)	0,01	Extraction au dithiol.

L'échantillon est mis en solution dans un milieu électrolytique convenable. La méthode n'est pas exempte d'interactions en particulier lorsque l'on dose un élément trace en présence d'un élément majeur donnant un courant de diffusion précédent l'ion dosé. On peut éliminer les interactions en complexant l'ion gênant, en le séparant, ou encore en séparant l'ion dosé. On fait appel aux méthodes classiques de la chimie : séparation sur échange d'ions, séparation par électrolyse, extraction d'un complexe organique. Il est possible de déterminer avec une bonne sensibilité en particulier As, Cd, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, U, Zn... La polarographie est une excellente méthode de dosage; elle donne une bonne précision; elle est en général très spécifique car la séparation des ions gênants n'est pas critique.

Depuis quelques années, des perspectives nouvelles nous sont offertes par la polarographie. Nous retiendrons celles aujourd'hui exploitées à l'analyse des traces, autrement dit celles améliorant notablement la sensibilité et la sélectivité de l'analyse par rapport à la technique classique.

### B. Polarographie à impulsions

Signalons tout d'abord la polarographie à impulsions. On superpose à la tension continue classique appliquée entre les électrodes polarographiques

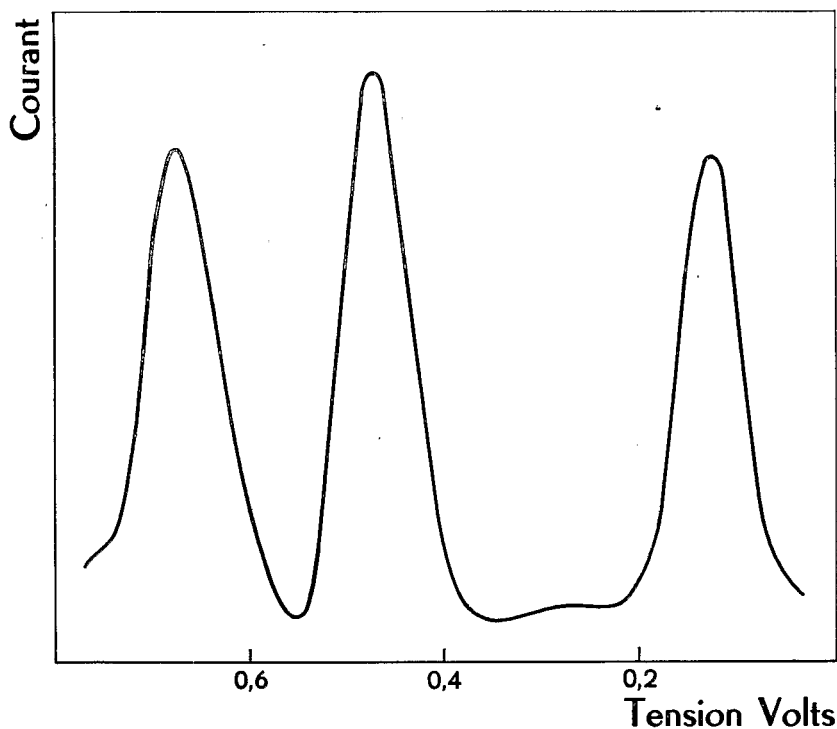


FIG. 13. — Polarographie à impulsion  $i = f(E)$   
(de gauche à droite : Solution  $10^{-4}$  M Cu, Cd, Pb)

une tension alternative de faible amplitude (quelques mV); celle-ci ne perturbe pratiquement pas les effets de la tension continue sur l'électrolyte. Le courant électrolytique qui en résulte est composé d'un courant  $I = f(E)$ , et d'un courant alternatif d'amplitude  $i$ ; on démontre que  $i$  est proportionnel à la dérivée  $dI/dE$  du courant continu  $I$  par rapport à la tension si bien que la courbe  $i = f'(E)$  présente un maximum au potentiel de demi-palier (potentiel de réduction) de l'ion déposé (ceci comme en polarographie dérivée), d'autre part,  $i$  est proportionnel à la concentration des ions électrolysés. On remplace avantageusement la tension sinusoïdale superposée par une tension à ondes carrées (fig. 13). La sensibilité de la polarographie à impulsions est très supérieure à celle de la polarographie classique : on détecte  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  M de Cu, Pb, Cd... (soit environ 0,1 à 0,001  $\mu\text{g/ml}$ ), ce qui correspond pour des échantillons solubilisés, à raison de 1 g dans 100 ml de solution à des seuils de 10 à 0,1 p.p.m.). Les constructeurs portent, de ce fait, un grand intérêt à cette technique, à la fois sélective, sensible et précise, mais aussi d'emploi facile. Sans aucun doute, on devrait voir se multiplier les applications de la polarographie à impulsions à la détermination des oligo-éléments.

### C. Polarographie oscillographique

Sous cette dénomination, on englobe les méthodes utilisant l'oscillographe comme appareil de mesure. L'électrode indicatrice est soumise à une variation de tension périodique d'amplitude suffisamment grande pour couvrir la totalité de la réaction électrochimique (0,5 à 2 V par exemple). La variation de potentiel est enregistrée par le balayage horizontal de l'oscillographe, tandis que le courant électrolytique est mesuré par le balayage vertical.

On peut encore appliquer à l'électrode, soumise à un potentiel initial fixe, un courant sinusoïdal d'amplitude constante; il en résulte une tension alternative que l'on mesure à l'aide du balayage vertical de l'oscillographe. On met ainsi en évidence la variation du potentiel alternatif  $E$  avec le temps  $t$  :  $E = f(t)$ . On peut aussi enregistrer les courbes dérivées  $dE/dt = f'(t)$  ou  $dE/dt = f'(E)$ ; les réactions se traduisent par des pics dont la hauteur est fonction de la concentration.

L'avantage de la polarographie oscillographique par rapport à la polarographie classique est la sélectivité (en particulier en « dérivée ») plutôt que la sensibilité.

### D. Polarographie inversée

La polarographie inversée (anodic stripping) est une méthode dérivée de la polarographie normale, permettant d'augmenter la sensibilité 100 à 1 000 fois



par rapport à la polarographie classique. On détecte ainsi de 1 à 5  $\mu\text{g/l}$  de Zn, Cd... Sa caractéristique principale réside dans le fait que le dosage est opéré après électrolyse (pendant un temps de 10 à 30 mn) sur une seule goutte de mercure (goutte pendante) le dépôt électrolytique de l'élément à doser est fait à un potentiel convenable à partir de solutions très diluées (10 à 1 000  $\mu\text{g/l}$  des éléments à doser). Le dispositif est représenté figure 14 (A). On enregistre ensuite le polarogramme ( $I = f E$ ) en partant d'un potentiel négatif pour remonter vers des valeurs plus positives. La vitesse d'enregistrement est d'environ une minute pour aller de 0,3 à 0,8 V. L'enregistrement obtenu est

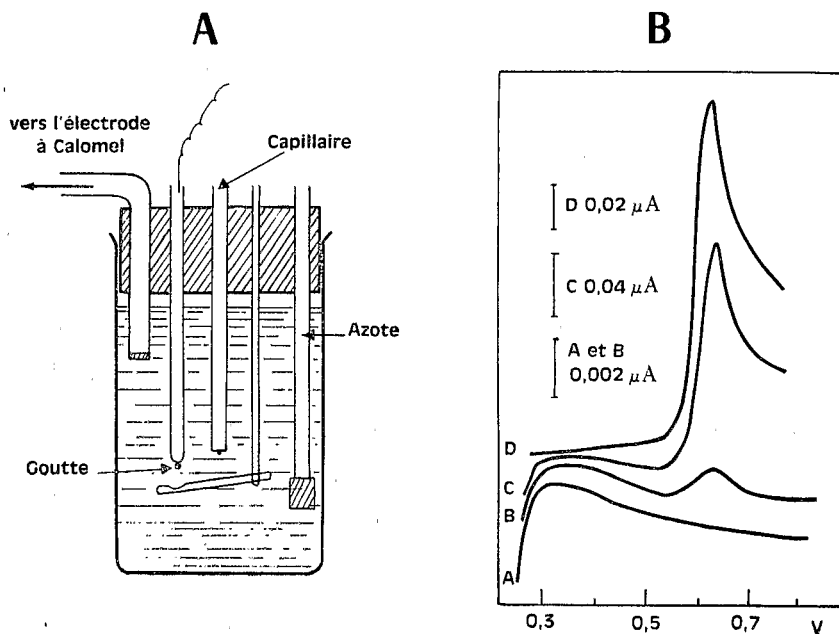


FIG. 14. — Polarographie inversée

A : Electrode.

B : Polarogramme.

représenté figure 14 (B); les pics observés résultent du départ de l'élément réduit à la goutte de mercure et de sa diffusion dans les couches voisines de l'électrolyte.

L'application intéresse notamment le cadmium, le zinc, le thallium, le plomb.

Associée à la polarographie à impulsions, cette méthode a une sensibilité de  $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  M; en particulier, elle a été appliquée avec intérêt aux dosages des traces de métaux dans l'eau de mer (concentrations de 1 à 100 ppb).

### E. Applications

La polarographie classique a été maintes fois proposées pour le dosage des oligo-éléments; retenons, en particulier, les déterminations de Cu, Fe, Cd, Mn, Pb, Zn et parfois également As, Bi, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Tl, V, éléments exigeant une séparation préalable; une extraction sélective est recommandée. Le tableau 5 indique pour quelques oligo-éléments les conditions d'analyse des milieux végétaux et biologiques.

Citons encore, dans des cas exceptionnels, le dosage de certains toxiques dans le milieu biologique : Sb, Se, Tl, W..., une séparation chimique est évidemment nécessaire (tableau 5).

La polarographie à impulsions, la polarographie oscillographique ont permis d'étendre le champ d'application et par suite d'améliorer la qualité de l'analyse en sensibilité et en précision; l'augmentation de sensibilité par rapport à la méthode classique est de l'ordre de 10 à 100 fois. D'excellentes méthodes sont proposées pour l'analyse des végétaux : Bi, Co, Fe, Mo, Pb, Se, Sn, V, Tl, Zn, pour l'analyse des milieux animaux : Cd, Hg, Pb, Zn...

La polarographie après redissolution anodique a été exploitée au dosage du thallium dans les végétaux, aux dosages de Cu, Pb, Tl, Zn et dans les milieux biologiques; il est probable que cette version de la polarographie verra naître des applications bien plus nombreuses. En effet, l'électrolyse du milieu analysé assurant une séparation de l'élément, ou des éléments à déterminer, il en résulte une sélectivité certainement plus grande que dans les autres modes de polarographie. La haute sensibilité de cette technique, l'appareillage relativement simple et très maniable, devraient favoriser le développement des applications à l'analyse des milieux biologiques.

*A consulter :*

#### OUVRAGES GÉNÉRAUX

NANGNIOT (38); POINTEAU et BONASTRE (42); ROBIN (46); PINTA (40).

#### MÉMOIRES

NANGNIOT (35, 36, 37); CARLSON, GRASSI, MAZZA, SANTAMARIA et VALLEJOS (9); FICHERA et FERRARA (17); FABRY et NANGNIOT (16); KEMULA et KUBLIK (25); DEVALERIOLA et NANGNIOT (13).

## VI. LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE

### A. Principe

Avec la spectrométrie de masse, on entre dans le domaine de la recherche de traces à des teneurs infimes : 0,001 à 1 ppm : l'échantillon est ionisé dans une étincelle électrique, haute fréquence, sous vide (50 à 150 kV), et le faisceau des masses élémentaires est dispersé dans un champ électrique puis dans un champ magnétique selon le principe de la figure 15. Les ions sont finalement reçus sur une plaque photographique pour donner un spectre de masse composé des raies caractéristiques des ions et de leurs isotopes. La propriété principale de la spectrométrie de masse est sa grande sensibilité; on détecte une partie dans  $10^9$ .

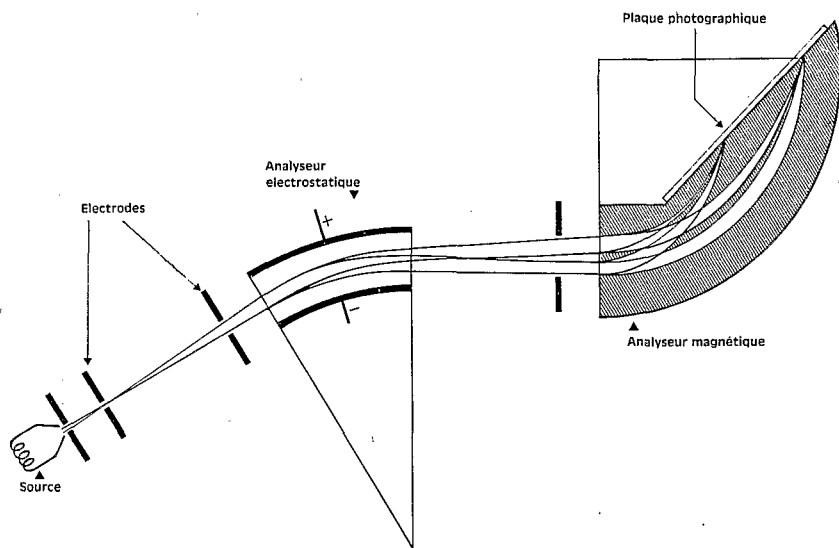


FIG. 15. — Spectromètre de masse « MATTAUCH-HERZOG »

Les spectromètres de masse à source d'étincelle sont des appareils fort complexes, par suite assez coûteux (400 000 F), mais néanmoins faciles à utiliser. Ils utilisent une géométrie à double focalisation de MATTAUCH-HERZOG (fig. 15), qui permet l'enregistrement photographique simultané d'un grand nombre d'éléments; le spectre reste cependant très simple, et facile à interpréter.

L'analyse semi-quantitative permet l'estimation d'un bon nombre d'éléments (concentration supérieure à  $10^{-8}$  ou  $10^{-9}$ ) par comparaison visuelle avec le spectre d'éléments de référence obtenu dans des conditions déterminées

d'exposition. La densitométrie du noircissement des raies permet l'analyse quantitative.

Pratiquement, la limite de détection « absolue » est de l'ordre de 0,1 manogramme d'élément : quantité nécessaire pour obtenir une raie détectable sur la plaque photographique. Plusieurs facteurs interviennent sur la limite de détection : fond spectral dû à l'eau, l'air, le vide insuffisant, les effets de mémoire, les isotopes des autres éléments, ayant la même masse que l'élément étudié, enfin une résolution insuffisante du spectromètre.

## B. Applications

La spectrométrie de masse a été largement appliquée à l'analyse métallurgique, à la recherche de traces dans les milieux géologiques, récemment à l'analyse des échantillons lunaires (*Science*, 30 janvier 1970), elle fait peu à peu son apparition dans la recherche des oligo-éléments en chimie végétale et biologique; MORRISON, spécialiste de la spectrométrie de masse à étincelle, a montré la très grande variété des applications possibles. S'il est préférable de se débarrasser des matières organiques par calcination ou par attaque

TABLEAU 6

*Résultats d'analyse de milieux végétaux biologiques  
par spectrométrie de masse (ppm)*

Éléments	Sang humain	Poumon de mouton	Os de mouton	Feuilles de betterave
As.....	0,3	0,1	40	10
Au.....	0,05	0,005	0,01	0,06
Br.....	3	0,6	2	4
Cd.....	0,05	0,05	0,06	1,5
Co.....	0,01	0,2	50	5
Cr.....	0,7	0,3	8	0,9
Cs.....	0,01	0,01	0,01	0,7
Ga.....	0,08	0,1	8	1
Ge.....	5	0,3	0,6	0,4
Mo.....	0,09	0,55	0,16	2
Pb.....	0,038	0,022	0,06	0,38
Se.....	0,02	0,3	< 0,1	0,4
Sn.....	0,04	0,1	0,09	< 0,2
V.....	0,2	0,3	0,2	2
Zr.....	0,01	0,2	< 0,03	< 0,08

acide, il convient de prendre de grandes précautions pour réduire les risques de contamination qui peuvent être très importants au niveau des teneurs des oligo-éléments que l'on envisage de déterminer.

A titre d'exemple, on peut retenir quelques-uns des résultats rapportés par MORRISON sur l'analyse des milieux biologiques et végétaux (tableau 6).

Signalons que nous ne rapportons pas, dans ce tableau, les résultats obtenus pour les oligo-éléments « classiques » : Cu, Fe, Mn, Rb, Sr, Ti, Zn, pour lesquels la spectrométrie de masse ne présente pas véritablement d'intérêt par rapport aux autres méthodes d'analyse; mais ces éléments demeurent cependant évidemment mesurables. En outre, dans les résultats rapportés par MORRISON, certains éléments restent, dans les tissus biologiques, indosables : Ce ( $< 0,02$  ppm) La ( $< 0,005$ ), Sb ( $< 0,007$ ), Te ( $< 0,01$ ), Tl ( $< 0,007$ ), W ( $< 0,01$ ). On peut encore noter les travaux de YURACHEK, CLEMANA et HARRISON qui déterminent, dans les cheveux, après simple calcination : Al, Si, P, S, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Mo, Ag, Sn, I, Ba, Pb; dans cette liste d'éléments, on peut souligner les teneurs trouvées pour : As 0,06 ppm; Br 0,17 Rb 0,2; Mo 0,13; Ag 0,4; Cd 0,34; I 0,03; Ba 0,6 ppm.

Incontestablement, la spectrométrie de masse ne vient pas supplanter les autres méthodes physiques, précédemment discutées, au contraire, on doit la considérer comme complémentaire pour la détermination de traces inférieures à 1 ppm. En analyse qualitative et surtout semi-quantitative, elle est probablement la méthode offrant le plus vaste champ d'investigation pour les oligo-éléments en concentrations supérieures à 0,01 ppm. Si l'on ne peut exiger pour ces teneurs une grande précision, celle-ci reste toutefois suffisante dans l'état actuel de nos connaissances. La difficulté rencontrée est dans le manque d'échantillons de référence couvrant le domaine de concentrations.

*A consulter :*

#### OUVRAGES GÉNÉRAUX

AHEARN (1).

#### MÉMOIRES

SASAKI et WATANABE (48); WOLSTEN HOLME (55); MORRISON (34); ESCHER (15); TAYLOR (51, 52); YURACHEK, CLEMANA et HARRISON (56).

## VII. L'ANALYSE PAR ACTIVATION

### A. Principe

Lorsqu'un échantillon est soumis à un bombardement de particules de forte énergie telles que les hélions obtenus dans un cyclotron ou les neutrons formés dans la réaction en chaîne d'une pile atomique, il y a formation de noyaux radioactifs dans l'échantillon. Le nombre  $dN$  de noyaux formés à un instant donné  $dt$  à partir de l'élément étudié, est exprimé par la différence

entre la vitesse de formation des noyaux radioactifs et la vitesse de décroissance de la radioactivité des noyaux, soit :

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \sigma f - \lambda N.$$

- N : nombre de noyaux radioactifs formés à partir de l'élément;  
N<sub>0</sub> : nombre de noyaux soumis au bombardement;  
 $\sigma$  : probabilité de formation d'une réaction nucléaire particulière, ou section efficace de la réaction en question;  
f : intensité du flux des particules irradiantes;  
 $\lambda$  : constante de décomposition radioactive de l'élément;  
t : temps du bombardement  $\gamma$ .

Par intégration, on a :

$$N = N_0 \sigma f. [1 - \exp(-\lambda t)]$$

Cette équation montre que si  $\sigma$ , f,  $\lambda$  et t sont connus, N<sub>0</sub> est proportionnel à N, c'est-à-dire à la radioactivité produite. Pratiquement, la détermination d'une concentration s'effectue par référence à un échantillon de composition connue, irradié puis mesuré dans les mêmes conditions.

Une propriété importante des isotopes radioactifs est leur *période* ou demi-vie, temps nécessaire pour que la radioactivité tombe à la moitié de sa valeur initiale.

Utilisée comme procédé analytique, une mesure de radioactivité doit être spécifique de l'élément étudié; si l'échantillon contient plusieurs éléments activables, trois possibilités s'offrent pour achever l'analyse :

1<sup>o</sup> Une séparation chimique convenable permet de mesurer l'activité sur un produit « radiochimiquement pur »;

2<sup>o</sup> Si les périodes des éléments activés sont suffisamment différentes, il est possible, à l'aide de la courbe de décroissance radioactive de l'échantillon, de déterminer la radioactivité propre à chacun des éléments avec le seul usage d'un compteur de mesure;

3<sup>o</sup> La détermination de plusieurs radio-éléments simultanément présents est possible par spectrométrie  $\beta$  ou  $\gamma$ .

La première caractéristique de la radioactivation est sa très grande sensibilité, pratiquement inégalée dans les autres méthodes; le tableau 7 indique quelques concentrations détectées en solution.

La technique générale pratique de dosage d'un élément donné E par radioactivation comprend les opérations suivantes :

a. Irradiation dans des conditions déterminées d'une quantité connue d'échantillon;

b. Mise en solution du produit irradié et addition à la solution d'une quantité connue de l'élément E, sous la même forme chimique, et non radioactif, devant servir ensuite d'entraîneur de l'isotope radioactif;

TABLEAU 7

Détection de quelques oligo-éléments en solution par radioactivation ( $\mu$ . g/ml)

Ag.....	0,0055	Ni.....	0,0015
As.....	0,0001	Rb.....	0,0015
Cd.....	0,0025	Sb.....	0,0002
Co.....	0,001	Te.....	0,005
Cs.....	0,0015	V.....	0,00005
Mn.....	0,00003	W.....	0,00015
Mo.....	0,005		

c. Séparation chimique de la totalité de l'élément E (quantités initiale et ajoutée) sous forme d'un composé chimique défini;

d. Détermination du rendement de l'opération (c) si celle-ci n'est pas quantitative;

e. Préparation d'une gamme de témoins radioactifs dans les conditions analogues;

f. Détermination et comparaison des radioactivités des produits inconnus et des témoins.

## B. Applications

L'analyse par activation a été très largement exploitée ces dernières années ; une revue des applications a été récemment publiée par BLANQUET et CROIZET. En agriculture, elle a permis notamment de mettre en évidence la présence et le rôle du sélénium, dans les céréales, les fourrages..., de montrer l'assimilation au mercure des fongicides par les plantes et son action toxique ( $10^{-10}$  g de mercure peut être détecté). Le brome a été recherché et déterminé en relation avec les pesticides contenant du brome. Les oligo-éléments, en particulier les toxiques minéraux : Ni, As, Cu, sont recherchés dans le tabac, les lanthanides, l'or, ainsi que Al, Co, Fe, Mn, Sb, ont été dosés dans l'opium. BLANQUET et CROIZET ont montré la présence de tungstène dans les végétaux et sa corrélation avec le molybdène, et déterminé également V, Co, B.

Les applications aux milieux animaux sont plus nombreuses; une cinquantaine d'éléments ont pu être mis en évidence dans des tissus animaux. Nous ne donnerons que quelques exemples choisis pour leurs variétés :

KWAN HSU, LEDDICOTTE ont trouvé dans les mammifères : As, Au, B, Co, Cu, Ga, Hg, I, K, Mn, Mo, Na, P, Se, Sr, Zn;

HEALY a étudié la laine et le foie de l'agneau et a trouvé : Al, Au, Dy, Mn, Mo, Se, V, W, Zn.

WESTER trouve dans le cœur du veau ou du bœuf : Ag, As, Ba, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, La, Mo, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, W, Zn.

En revanche, SPRONK rapporte que certains éléments n'ont pas été trouvés dans le matériel animal : Hf, In, Os, Pd, Pt, Ru, Tu, Tl, Zr; mais il souligne que pour de nombreux éléments mis en évidence par activation, la fonction biologique reste mal connue ou bien souvent n'a pu être mise en évidence.

Incontestablement, la radioactivation vient, un peu comme la spectrométrie de masse à étincelle, compléter le champ d'application des méthodes physiques d'analyse, en particulier dans le domaine des traces entre 0,001 et 1 ppm.

La sensibilité et la précision de « l'activation » est fonction des nombreux paramètres intervenant dans la réaction. Lorsque l'irradiation est faite sur l'échantillon brut, les risques de contamination sont pratiquement inexistantes.

La radioactivation a été appliquée à de très nombreux éléments, mais pour certains, elle s'est avérée nettement supérieure aux techniques classiques : Se, Br, As, Ce, Sb, W, terres rares.

C'est finalement l'importance de l'installation matérielle et le coût de l'analyse qui limitent actuellement le développement de la radioactivation, mais il ne fait aucun doute qu'elle doit contribuer à faire progresser nos connaissances des oligo-éléments, notamment dans les problèmes concernant la nutrition.

*A consulter :*

#### OUVRAGE GÉNÉRAL

« Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences. »

#### MÉMOIRES

KWANHSU (26); LEDDICOTTE (27); HEALY (20); WESTER (54); SPRONK (50); BLANQUET et CROIZET (4); BOWEN (6, 7); COMAR et KELLERSHOHN (11).

### VIII. CONCLUSIONS

Ainsi donc les méthodes physiques d'analyse apportent une large contribution dans les recherches sur les oligo-éléments; on peut même dire que les possibilités de la chimie analytique moderne sont très loin d'être épuisées : les biologistes, physiologistes, qu'ils soient médecins, vétérinaires, pharmaciens ou agronomes, peuvent être assurés qu'ils trouveront auprès du physicien chimiste analyste et dans la plupart des cas pratiques, les méthodes de recherche et de détermination des oligo-éléments. Toutes ces méthodes ne



sont pas d'emploi universel; il n'est pas question de sélectionner une méthode unique pouvant résoudre tous les problèmes; ce serait d'ailleurs une erreur que de le souhaiter : on recherche très souvent un recoupement des résultats par une autre méthode, c'est vraisemblablement pour cela que le laboratoire classique dispose souvent de plusieurs techniques physiques. Mais la question se posera toujours de savoir quelle méthode doit être envisagée pour tel élément donné.

On peut déjà se faire une opinion en parcourant la littérature scientifique relative à la détermination des oligo-éléments dans le domaine biologique.

Voici (tableau 8) pour quelques éléments, les deux ou trois méthodes les plus utilisées et citées par ordre d'importance.

TABLEAU 8  
*Méthodes de détermination des oligo-éléments*

As.....	SA, R, P.	Hg.....	AA, SA, R.
Au.....	R, AA.	Li.....	SE, AA.
B.....	SE, SA, R.	Mn.....	AA, SE, SA.
Ba.....	SE, SA, FX.	Mo.....	SE, SA.
Be.....	SE, SA.	Ni.....	SE, SA, AA.
Cd.....	AA, P, SA	Pb.....	P, SE, AA.
Co.....	SE, AA.	Sn.....	SE, SA.
Cr.....	SE, SA, AA.	Sr.....	AA, SE, FX.
Cs.....	FX, R.	V.....	SE, SA.
Cu.....	AA, SE, P, R.	W.....	R, SA.
Fe.....	SA, AA, SE.	Zn.....	AA, P, R, FX.

SE : Spectrométrie d'émission.  
AA : Spectrométrie d'absorption atomique.  
FX : Fluorescence X.  
P : Polarographie.  
R : Radioactivation.  
SA : Spectrométrie d'absorption moléculaire.

Si l'on voulait classer les différentes méthodes en fonction de leur domaine d'application, autrement dit, d'après la nature et le nombre des éléments recherchés, on pourrait reprendre l'étude de BOWEN (7) qui rapporte les résultats des analyses d'une poudre de chou fourrager, effectuées par 29 laboratoires, portant sur 113 analyses et 42 éléments; l'essentiel des conclusions de BOWEN a été commenté par NANGNIOT (tableau 9) :

Nous remarquerons qu'aussi bien au tableau 8 qu'au tableau 9, ne figure pas la spectrométrie de masse à étincelle : il faut comprendre qu'il s'agit d'une méthode nouvelle relativement récente qui fait tout juste son apparition dans le domaine biologique, végétal ou animal. Nous remarquons, en outre, que les méthodes traditionnelles, entendons par là les méthodes colorimétriques ou spectrophotométriques d'absorption conservent une place importante quant au nombre de laboratoires qui l'utilisent.

Il n'en reste pas moins vrai que si les conclusions de BOWEN étaient valables en 1967, que si le classement que nous-même constatons (tableau 8) était valable en 1970, il n'en est probablement plus de même aujourd'hui; l'évolution dans le domaine des méthodes physiques d'analyse est aujourd'hui trop importante pour prévoir ce que sera le laboratoire de demain. Les possibilités aujourd'hui offertes, sont suffisamment vastes pour nous permettre de progresser.

Certainement même peut-on dire que les biologistes de la nutrition ont contribué, par les problèmes qu'ils pouvaient poser aux chimistes et aux phy-

TABLEAU 9

Méthode choisie	Nombre d'analyses effectuées	Éléments déterminés
Analyse par activation.....	31	Ag - Au - Ba - Br - Ca - Cl - Co - Cr - Cu - Fe - Ga - Hg - K - La - Mg - Mn - Mo - Na - Pb - Sb - Sc - Se - S - W - Zn.
Spectrométrie d'absorption moléculaire.	26	Al - As - B - Ca - Co - Cu - Fe - Hg - Mg - Mn - Mo - Ni - P - Pb - Sn - Sr - Ti - Zn.
Spectrographie d'émission.....	22	Al - B - Ba - Ca - Co - Cr - Cu - Fe - K - Mg - Mn - Mo - Na - Ni - P - Pb - Sn - Sr - Ti - Zn.
Absorption atomique.....	14	Ca - Co - Cu - Fe - K - Mg - Mn - Na - Ni - Sr - Zn.
Analyse volumétrique.....	6	Ca-Cl-F-Mg-N-S.
Polarographie.....	5	Cd-Cu-Pn-Zn.
Photométrie de flamme.....	5	Ca-K-Mg-Na.
Analyse par fluorescence.....	1	Se.
Technique catalytique.....	1	I.
Gravimétrie.....	1	S.
Turbidimétrie.....	1	S.

siciens de l'analyse chimique, à donner une impulsion à l'analyse physique et instrumentale.

## BIBLIOGRAPHIE

1. AHEARN A. J., *Mass Spectrometric Analysis of Solids*. Éd. Elsevier, Amsterdam 1966. — 2. BAKER E. T., *Clin. Chim. Acta.*, 1969, **24**, n° 2, 233-238. — 3. BEDROSIAN A. J., SKOGEBOE R. K. et MORRISON G. H., *Anal. Chem.*, 1968, **40**, n° 6, 854-860. — 4. BLANQUET P. et CROIZET M., *Bull. Soc. Pharm.*, Bordeaux, 1967, **106**, n° 2, 91-109. — 5. BOCK R., *Z. Fresen. Anal. Chem. Dtsch.*, 1968, **243**, 97-98. — 6. BOWEN H. J. M. 1967, in *Nuclear Activation Techniques in the life Science*, p. 287. Éd. I.A.E.A., Vienne. — 7. BOWEN H. J. M., *Analyst*, 1967, **92**, 124-131. — 8. BRECH F., *Jour. A.O.A.C.*, 1968, **51**, n° 1, 132-136. — 9. CARLSON R. M., GRASSI R. L., MAZZA C. A., SANTAMARIA R. M. et VALLEJOS W. E., *Agrochimica*, 1968, **XII**, nos 2-3, 150-156. — 10. COETZER F. J., *South. Afr. J. Agric. Sci.*, 1968, **II**, 123-130.

11. COMAR D. et KELLERSHOHN C. (1967), in *Nuclear Activation Techniques in the Life Science*, p. 403. Éd. I.A.E.A., Vienne. — 12. DAWSON J. B., ELLIS D. J. et MILLER R., *Spectrochim. Acta.*, 1968, **23** B, 695-708. — 13. DEVALERIOLA M. et NANGNIOT P., *Talanta*, 1968, **15**, 759-764. — 14. DONAGA M. et BURGESS T. E., *Anal. Chem.*, 1970, **42**, n° 13, 1521-1524. — 15. ESCHER E. E., *Mater. Res. Stand. U.S.A.*, 1969, **9**, n° 6, 19-24. — 16. FABRY J. et NANGNIOT P., *Bull. Rech. Agron. Gembloux*, 1967, **II**, n° 4, 630-636. — 17. FIGHERA P. et FERRARA S., *Agrochimica Acta. Ital.*, 1968-1969, **XIII**, nos 1-2, 85-90. — 18. GUILLAUMIN R., *Rev. Fr. Corps Gras*, 1969, n° 7, 497-500. — 19. HARRISON W. N., YVRACHEK J. P. et BENSON C. A., *Clin. Chim. Acta.*, 1968, **23**, n° 1, 83-91. — 20. HEALY W. B., BATE L. C. et LUDWIG T. G., *N. Z. J. Agric. Res.*, 1964, **7**, 603.

21. HISASHI SANUI et NELLO PACE, *Anal. Biochem.*, 1968, **25**, 330-346. — 22. JOHNSON R. S., NIEDERMEIER W., GRIGGS J. H. et LEWIS J. F., *Appl. Spectro.*, 1968, **22**, n° 5, 552-557. — 23. JONES J. B. et ISAAC R. A., *Agron. Jour.*, 1969, **61**, 393-394. — 24. JUDEL (VON) G. K. et HEILENZ S., *Z. fur Pflanzen. Boden.*, 1969, **124**, n° 1, 43-51. — 25. KEMALA W. et KUBLINK Z., *Anal. Chim. Acta.*, 1958, **18**, 104. — 26. KWAN H. S. U., *Adv. biol. med. phys.*, 1962, **3**, 41. — 27. LEDDICOTTE G. W., *Anal. Chem.*, 1962, **34**, 143 R. — 28. L'VOV B. V. (1970), *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*. Éd. Hilger, Londres. — 29. MANNING D. C. et FERNANDEZ F., *Atom. Abs. Newsletter*, 1970, **9**, n° 3, 65-70. — 30. MATHIES J. C. et LUND P. K., *Clin. Chem. U.S.A.*, 1967, **13**, n° 11, 962-969.

31. MERTZ (VON) D. P., KOSCHNICK R., WILK G. et PFEILSTICKER K., *Z. Klin. Chem. Klin. Biochem. Dtsch.*, 1968, **6**, n° 3, 171-174. — 32. MITCHELL R. L. (1948), *Spectrographic analysis of soils, plants and related materials*. Éd. Commonwealth Bureau of Soil Science, n° 44. — 33. MONNET R., BOITEAU H., MOUSSON C. et GUILLOM M. F., *Ann. Pharm. Fr.*, 1965, **23**, n° 11, 613-625. — 34. MORRISON G. H., in *Nuclear Activation Technique in the Life Science*, 1967, p. 211. Éd. I.A.E.A., Vienne. — 35. NANGNIOT P., *Jour. Electroanal. Chem.*, 1964, **7**, 50-59. — 36. NANGNIOT P., *Collect. Czech. Comm.*, 1965, **30**, 1070-1077. — 37. NANGNIOT P., *Jour. Electroanal. Chem.*, 1966, **12**, 187-193. — 38. NANGNIOT P. (1970), *La polarographie en agnomie et en biologie*. Éd. Duculot Gembloux, Belgique. — 39. *Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences*. Procc. Symp. Amsterdam, 8-12 mai 1967. Éd. I.A.E.A., Vienne, 1967. — 40. PINTA M. (1962), *Recherche et dosage des éléments traces*. Éd. Dunod, Paris.

41. PINTA M. (1977), *Spectrométrie d'absorption atomique. Applications à l'analyse chimique* (2 vol.). Éd. Masson, Paris. — 42. PONTEAU R. et BONASTRE J. (1970), *Éléments de polarographie*. Éd. Masson, Paris. — 43. PREMI P. R. et CORNFIELD A. H., *Spectrovision G. B.*, 1968, **19**, 15-16. — 44. RAMIREZ MUÑOZ J. (1968), *Atomic Absorption Spectroscopy*. Éd. Elsevier, New-York. — 45. REYNOLDS R. J., *World. Med. Instrum. G. B.*, 1969, **7**, n° 6, 10-15. — 46. ROBIN J. (1967), *Introduction aux méthodes électroniques*. Éd. Masson, Paris. —

47. ROUSSELET F. (1968), Spectrophotométrie par absorption atomique appliquée à la biologie. Éd. SEDES, Paris. — 48. SASAKI N. et WATANABE E. (1965), E. in 13 th. Ann. Conf. Mass. Spectrometry, ASTM. Comm. E. 14, Saint-Louis, 474. — 49. SLAVIN W. (1968), Atomic Absorption Spectroscopy. Éd. Intersciences, New York. — 50. SPRONK N. (1967), in Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, p. 335. Éd. I.A.E.A., Vienne.

51. TAYLOR D. M. (1967), in Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, p. 391., Éd. I.A.E.A., Vienne. — 52. TAYLOR S. R., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1965, **29**, n° 2, 1243-1261. — 53. VALLÉE B. L., *Clin. Chim. Acta.*, 1969, **25**, n° 2, 307-309. — 54. WESTER P. O., *Biochem. Biophys. Acta.*, 1965, **109**, 268. — 55. WOLSTENHOLME W. A., *Nature*, 1964, **203**, 1284. — 56. YURACHEK J. P., CLEMENA G. G. et HARRISON W. W., *Anal. Chem.*, 1969, **41** (12), 1666-1668. — 57. ZEITZ L., LEE R. et ROTHSCHILD E. O., *Anal. Biochem.*, 1969, **31**, 123-132.

## DISCUSSION

M. Didier BERTRAND. — Les techniques que vous avez décrites ne sont pas automatisées au point de supprimer l'opérateur. Pouvez-vous nous dire, comparativement avec les techniques chimiques, si l'influence du technicien est capitale dans la validité des résultats, c'est-à-dire, dans la part de confiance qu'on peut attribuer aux données fournies par ces appareillages?

M. PINTA. — Les techniques instrumentales classiques exigent encore un certain nombre d'opérations manuelles : solubilisation des échantillons, addition de réactifs, dilution... Très souvent l'opérateur a un rôle également à jouer dans le fonctionnement de l'appareil.

A chaque fois qu'une opération manuelle intervient, il peut en résulter un coefficient d'erreur non négligeable.

L'expérience a prouvé maintes fois que l'automatisme qui permet une meilleure reproductibilité des opérations, améliore la fidélité des résultats. Précisons qu'il s'agit de répétabilité mais non de justesse.

Cette dernière qualité résulte en général des conditions d'étalonnage et du choix des étalons; l'automatisme dans sa forme actuelle classique ne peut pratiquement rien dans ce domaine.

M. RUCKEBUSCH. — Vous avez illustré l'emploi de ces méthodes physico-chimiques par des exemples tirés des règnes animal et végétal. Le domaine des analyses du sol, lié de près au règne végétal, bénéficie-t-il des mêmes progrès techniques?

M. PINTA. — L'analyse du sol bénéficie des mêmes progrès techniques; j'ai choisi mes exemples dans les règnes animal et végétal dans le souci de rester fidèle au cadre de ces journées.

Peut-être l'analyse du sol présente-t-elle plus de difficultés que l'analyse de la plante ou du tissu animal, car le milieu est chimiquement plus complexe.

Autrement dit l'application d'une méthode physique et instrumentale à l'analyse du sol exigera souvent une mise au point préalable plus délicate.

M. CHEFTEL. — Existe-t-il déjà dans le commerce des « fours » pour l'absorption atomique qui aient fait leurs preuves?

Je souligne l'intérêt de la fluorescence de rayon X pour l'examen de coupes histologiques au moyen de la micro-sonde de Castaing associée au microscope électronique.

M. PINTA évoque les conserves comme source, dans l'alimentation, d'étain, plomb, zinc et cuivre. Si l'indication est indubitablement correcte pour ce qui concerne l'étain, on peut se demander d'où viendraient le cuivre ou le zinc; quant au plomb, il a été démontré par divers auteurs que les soudures des boîtes n'en cèdent pas; comme pour le zinc et le cuivre, le plomb que l'on trouve est celui qui était déjà présent dans l'aliment avant la mise en conserve.

M. PINTA. Une firme commerciale propose depuis peu un équipement comportant un four et son alimentation. Le procédé d'atomisation thermique sur filament vient plus récemment encore d'être commercialisé. Il est très probable que dans les mois qui viennent, la plupart des sociétés fabriquant des spectromètres d'absorption atomique, proposeront toutes les variantes du dispositif d'atomisation par voie thermique actuellement connues.

Tout en partageant l'opinion de M. H. CHEFTEL sur les problèmes des conserves, comme source dans l'alimentation d'étain, plomb, zinc et cuivre, je me contenterai de rappeler que ce problème a été plusieurs fois étudié.

D'ailleurs, GEHRKE et al. (1954, *J. Dairy Sci.*, 37, pp. 1401-1408) confirme la remarque de M. CHEFTEL : dans une conserve de lait en boîte, si l'étain passe après 340 jours de 20 à 215 ppm, le fer passe de 6,5 à 16,5 ppm; le cuivre et le plomb ne varient pratiquement pas (Cu : 0,68 ppm et Pb : 0,35 ppm), mais il n'est pas prouvé qu'il en soit toujours ainsi pour toutes les conserves.

**ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

— 15, quai Anatole-France, PARIS-7<sup>e</sup> —

---

**ANNALES DE LA NUTRITION  
ET  
DE L'ALIMENTATION**

---

**REVUE BIMESTRIELLE**

Publiée sous l'égide du  
CENTRE NATIONAL DE COORDINATION DES ÉTUDES  
ET RECHERCHES SUR LA NUTRITION ET L'ALIMENTATION

---

*Présidents du comité de rédaction :*

E.-F. TERROINE, professeur honoraire à l'Université de Strasbourg, directeur du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation, président honoraire de l'Union internationale des sciences de la nutrition.

R. JACQUOT, directeur du Centre de recherches sur la nutrition (Centre national de la recherche scientifique).

*Rédacteur en chef :*

M<sup>lle</sup> A. GAUCHER, C.N.E.R.N.A., 71, boulevard Pereire, Paris (17<sup>e</sup>). Tél. : 227-66-24 à 28.  
Poste 371.