

LA DETERMINATION DES ELEMENTS TRACES DANS LES MILIEUX NATURELS: ETAT DES CONNAISSANCES ET PROBLEMES.

P. Seyler & F. Elbaz-Poulichet

Introduction:

En 1953, des rejets industriels contenant du méthylmercure étaient à l'origine de l'intoxication d'une centaine de personnes vivant dans la baie de Minamata. Cet accident et la publication d'une liste "noire" des éléments chimiques hautement toxiques ou cancérigènes ont contribué à sensibiliser la communauté internationale sur la contamination de l'environnement par les éléments en traces (concentration $< 1 \mu\text{g/l}$). Si certains de ces éléments sont reconnus comme nécessaires à la vie, d'autres comme le mercure, le plomb, le cadmium ou l'arsenic n'ont aucune utilité biologique connue.

Compte tenu du danger potentiel que représentent ces métaux vis à vis de la santé humaine et des ressources biologiques il est important de connaître les différents flux géochimiques - naturels et anthropiques- et les mécanismes qui les contrôlent. Cette connaissance ne peut progresser que grâce à la mise au point de techniques analytiques de plus en plus fiables et précises.

La mesure des concentrations en éléments traces est un problème ardu pour le chimiste, qui est loin d'être résolu. Si l'on considère par exemple l'évolution des concentrations moyennes en plomb dissous dans les océans depuis un demi-siècle, on observe que paradoxalement, ces concentrations ont baissé alors que la consommation mondiale de Pb n'a cessé d'augmenter. Cette baisse est imputable à une amélioration de techniques de prélèvement, de conditionnement et d'analyse des échantillons. L'expérience acquise dans l'analyse de l'eau de mer au large et des glaces polaires où le critère d'uniformité peut être appliqué, montre que les concentrations en éléments traces publiées avant 1973 sont presque entièrement erronées. Il est prévisible que la même situation existe pour les eaux lacustres, fluviales ou estuariennes.

Nous nous proposons de décrire brièvement les techniques utilisées dans différents laboratoires internationaux et appliquées récemment par notre laboratoire à l'étude de la composition chimique des grands fleuves chinois (Huanghe et Changjiang). Les éléments les plus communément mesurés avec ces techniques sont les métaux (Fe, Mn, Pb, Cd, Cu, Co, Ni, Zn, Hg) et les métalloïdes (As, Se) présents dans les eaux naturelles à des concentrations comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} g/l.

L'élimination des risques de contamination des échantillons.

Le premier risque de contamination se situe au niveau de l'atmosphère. Les échantillons sont particulièrement exposés lors du prélèvement, du transport et du stockage dans la mesure où le travail de laboratoire s'effectue en atmosphère contrôlée. Par exemple, la concentration moyenne en Pb dans l'air de Paris (ou près d'un moteur à essence) est comprise entre 0,2 et 4,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 100 à 1000 fois la concentration présente dans un litre "d'eau naturelle" !

Pour garder à l'échantillon son intégrité, il faut travailler en atmosphère contrôlée. L'analyse des éléments traces nécessite une classe 100 (norme U.S.) au niveau du plan de travail. A défaut de pièce blanche, des hottes portatives à flux laminaire horizontal d'air filtré peuvent être utilisées à la fois sur le terrain et au laboratoire. Les autres risques de contamination concernent les réactifs, l'eau, la propreté et la nature du matériel utilisé.

L'eau utilisée pour le nettoyage du matériel est de qualité ultrapure (Millipore, Bedford, Mass., U.S.A.) ainsi que les réactifs (Merck, Suprapur, R.F.A.) qui peuvent également être purifiés au laboratoire.

Le matériel utilisé, principalement en polyéthylène ou en téflon est lavé soigneusement selon le protocole suivant:

- lavage au détergent, rinçage à l'eau courante puis à l'eau déionisée.
- trempage dans HCl (p. analyse) 30 % pendant une semaine puis rinçage à l'eau déionisée.
- trempage dans HCl (suprapur) 5 % pendant 3 semaines puis rinçage.
- trempage dans l'eau déionisée jusqu'au prélèvement.

Les systèmes de filtration sont nettoyés selon la même procédure. Les filtres de type Nuclepore 0.4 μ sont également lavés dans HCl 5 %. Le matériel en téflon subit les mêmes étapes de nettoyage mais HCl est remplacé par HNO_3 .

Sur le terrain, les bouteilles sont rincées trois fois avec l'eau du prélèvement.

Echantillonnage et traitement des échantillons.

1. Le prélèvement.

Les échantillons de surface (fleuve, lac ou mer) sont prélevés à la main ou à l'aide d'une "canne à pêche" à partir d'un petit bateau remontant le courant. Cette méthode peut être utilisée également à partir des ponts, des pontons ou des berges. L'utilisation de gants en polyéthylène est impérative. Les échantillons d'eau en profondeur sont prélevés à l'aide d'une bouteille océanographique GOFLO téflonnée. Les bouteilles Wiskin à tendeur interne en caoutchouc sont à proscrire. Les câbles utilisés pour gréer les bouteilles peuvent également être des sources de contamination. Les câbles en nylon, en kevlar ou en acier inox recouvert de plastique donnent satisfaction.

2. Filtration.

Pour séparer les fractions dissoutes et particulaires, l'échantillon est filtré à l'aide d'un système en polycarbonate ou téflon (de type Sartorius ou Millipore de diamètre 45 mm), sous pression d'azote ou sous vide. Les filtres utilisés sont en polycarbonate (Nuclepore) ou en cellulose (Millipore) de porosité 0,4 μ . Afin de ne pas faire éclater les cellules biologiques, la pression de filtration ne doit pas excéder 2 bars.

3. Conservation.

Les échantillons dissous sont acidifiés avec HCl (suprapur) et conservés à pH \approx 2 dans des flacons en polyéthylène. Aucune adsorption sur les parois n'a été décelée dans ces conditions pour les éléments que nous avons dosés. Les échantillons seront analysés le plus rapidement possible. Néanmoins des analyses effectuées sur des échantillons conservés pendant un an, n'ont pas montré de variations significatives au cours du temps.

Analyse.

De nombreuses techniques ont été utilisées pour l'analyse des éléments traces dissous. Les plus utilisées actuellement sont l'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GFAAS), la polarographie à redissolution anodique à tension sinusoïdale surimposée (DPASV) et la dilution isotopique-spectrophotométrie de masse (IDMS). En raison du coût extrêmement élevé de l'IDMS, son utilisation est encore peu répandue. Nous ne présenterons ici que les techniques de polarographie et d'absorption atomique utilisées en routine au laboratoire.

1. La polarographie.

La DPASV ou polarographie à redissolution anodique à tension sinusoïdale surimposée fait intervenir tout d'abord une préconcentration électrochimique où l'élément à analyser est réduit à la surface d'une électrode de mercure, puis la période d'analyse proprement dite où le métal préalablement déposé est réoxydé par application d'un potentiel non pas linéaire en fonction du temps comme la polarographie classique mais à impulsions surimposées. Le courant mesuré pendant cette période dite de redissolution et correspondant au passage des électrons est proportionnel à la quantité de métal à analyser.

L'appareillage utilisé est un PAR (Princeton Applied Research). La détection est assurée par un système à 3 électrodes (Rotel 2, EG & G Instrument) qui comprend une électrode de référence Ag/Ag Cl, une contre électrode de Pt et une électrode de travail en carbone vitreux. Les conditions opératoires ont été décrites en détail par Mart, 1982 et Elbaz-Poullichet, 1988. Les éléments les plus fréquemment dosés en DPASV sont le Pb, le Cd et le Cu dont les potentiels de demi vague se trouvent entre -0,8 V et 0 V. (Fig. 2). La limite de détection, la précision et la gamme de concentration de ces éléments dans le milieu naturel sont données Tab. 1

2. La spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

En raison des faibles concentrations et des effets de matrice liés à la présence des sels majeurs, la spectrométrie d'absorption atomique à atomisation électrothermique ne donne pas une sensibilité suffisante dans la plupart des cas. La sensibilité peut cependant être accrue si l'on concentre préalablement les éléments traces.

L'étape de préconcentration.

La préconcentration par complexation suivie d'une extraction est la technique la plus fiable et la plus employée dans le dosage des éléments traces.

En présence d'un chélatant de type dithiocarbamate (APDC, DDDC, HEDC) ou hydroxyquinoléine, les cations métalliques dissous forment des chélates métal-complexant. Ceux-ci sont ensuite extraits ou élués sur colonne. L'extrait est alors analysé en absorption atomique sans flamme. Les complexants peuvent être utilisés en phase liquide ou fixés préalablement sur une résine inerte.

- L'extraction liquide-liquide.

L'utilisation d'agent complexant insoluble nécessite une extraction dans un solvant organique tel que l'isobutylketone (Pierce et al., 1975), le chloroforme (Bruland et al., 1979) ou le fréon (Danielson et al., 1982). Cette étape est suivie d'une extraction en retour réalisée à l'aide d' HNO_3 (suprapur). Les techniques d'extraction liquide-liquide permettent d'obtenir des facteurs de concentration élevés (100 pour Cu et Zn, 1000 pour Fe, Mn et Co) et sont utilisées préférentiellement sur des échantillons de faible volume (50 à 100 ml), ce qui est souvent le cas des échantillons d'eaux turbides continentales et estuariennes. Son principal inconvénient réside dans l'utilisation de solvants organiques toxiques et peu stables qu'il faut purifier avant utilisation. Pour ces raisons, King et Fritz (1985) ont mis au point récemment un agent complexant soluble (NaHEDC) aux propriétés chélatantes excellentes. Une fois le complexe métal-complexant formé, celui-ci est fixé sur une résine inerte contenue dans une colonne, puis élué avec un mélange d'acide et d'éthanol. Cette technique n'a pas encore été utilisée au laboratoire.

L'extraction sur résine échangeuse d'ions.

Le complexant utilisé est ici la 8-hydroxyquinoléine fixée sur une résine de polystyrène (XE-305). Ce chélatant peut réagir avec plus de 60 ions métalliques différents pour former des complexes solubles très stables. La réaction de chélation étant sensible au pH, l'éluotion se fera à l'aide d'un mélange HCl- HNO_3 . Le détail du protocole analytique a été donné par Sturgeon et al., 1981. Ces colonnes sont commercialisées sous la marque Seastar Instrument Ltd (Canada). Cette méthode présente de nombreux avantages: elle peut être utilisée aussi bien sur les eaux douces que sur les eaux de mer; elle ne nécessite que très peu de manipulations, la préconcentration peut donc être effectuée sur le terrain avec peu de matériel.

L'efficacité de l'extraction pour un certain nombre de métaux a été testée par différents laboratoires. Les résultats sont présentés Tab. 2. On ne note pas de différences significatives entre les différentes

méthodes à l'exception peut-être du Co extrait à partir de la 8-hydroxyquinoléine.

L'analyse en absorption atomique électrothermique.

Cette étape ne présente pas de difficultés particulières. L'utilisation d'un passeur d'échantillon, d'un four équipé d'une plateforme de L'vov et d'un correcteur d'absorbance non spécifique (lampe au deutérium ou effet Zeeman) améliorent les performances analytiques. Bien que les solutions à analyser soient concentrées, il convient de veiller à leur possible contamination. Le Tab. 3 récapitule les conditions expérimentales pour un appareil Perkin-Elmer 30-30 équipé d'un four HGA 500. La limite de détection et la précision de la mesure de quelques éléments sont données dans le Tab. 4.

3. Cas des métalloïdes et du mercure: Analyse en absorption atomique après génération de vapeur

Cette technique est utilisée essentiellement dans le dosage des métalloïdes (As, Se, Sn, Sb, Ge) et du Hg. Elle est basée sur la réduction des espèces hydrolysées en vapeur, celle-ci étant ensuite analysée par spectrométrie d'absorption atomique.

- Cas du mercure.

Le mercure minéral ou minéralisé est amené sous forme métallique Hg^0 en présence de chlorure stanneux ($SnCl_2$) à température ambiante, puis déplacé en phase gazeuse et chassé par un courant de gaz pur. La vapeur d'eau est éliminée sur une cartouche de perchlorate de magnésium et le mercure est amalgamé sur un piège de laine d'or. Le mercure est alors libéré de la colonne par chauffage, et entraîné vers une cellule de mesure de 30 cm traversée par des radiations U.V. de 253,7 nm. Le spectromètre est du type Mercury Monitor LDC dont le schéma général est donné Fig. 3. La précision de la mesure est de $\pm 10\%$ pour les teneurs en mercure inférieures à 50 ng/l. La limite de détection est de 1 ng/l.

Le dosage du mercure total dissous (inorganique + organique) nécessite une minéralisation préalable des formes organiques. Cette étape est réalisée soit par photooxydation U.V. pendant 8 heures des échantillons acidifiés par H_2SO_4 , soit par minéralisation lente pendant 3 mois par HNO_3 . La comparaison des deux méthodes n'ayant pas montré de différences significatives, nous avons opté pour la seconde qui nécessite moins de manipulations limitant les risques de contamination. Le détail de la méthode est donné par Olafsson in Grasshoff et al., 1983.

Cas des métalloïdes.

Ces éléments ont la propriété de former après réduction un hydrure volatil relativement stable à température ambiante et en présence d'eau. Cette propriété est à la base de la technique de dosage. Les espèces chimiques dissoutes sont réduites en leurs arsines correspondantes en présence de borohydrure de sodium ($NaBH_4$). Ces arsines sont ensuite

purgées et chassées dans un courant de gaz pur vers une cellule de mesure en quartz chauffée à 1000°C et placées sur le trajet du faisceau d'un spectrophotomètre d'absorption atomique. De l'atomisation des hydrures résulte un signal d'absorption qui est traité puis enregistré. Grâce à sa sélectivité, l'application de ce principe apporte le moyen théorique de supprimer les interactions chimiques par la séparation des phases entre les hydrures gazeux et la solution d'analyse.

Le dispositif utilisé au laboratoire est un générateur d'hydrures Perkin-Elmer MHS 10, constitué par une chambre de réaction, un réservoir de réducteur et une cellule de mesure en quartz (Fig. 4). Afin d'améliorer les possibilités analytiques de l'appareil, le volume de la chambre de réaction a été porté à 100 ml. Le générateur d'hydrures est couplé à un spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 30-30. Le dosage de l'arsenic et du sélénium total dissous (formes inorganiques et organiques) nécessite une étape de préréduction qui a pour effet de réduire toutes les espèces chimiques en solution. Pour le Se, la préréduction s'effectue en portant l'acidité de l'échantillon à 4 M et en chauffant à 100° C pendant 15 mn. Pour l'As, cette étape est réalisée en ajoutant 20 ml d'échantillon 2 ml de iodeure de potassium 1M en milieu HCl 1M. La durée nécessaire à la réduction est d'environ 1 heure. Les limites de détection obtenues sont de 40 ng/l pour As et 10 ng/l pour Se. La précision et la reproductibilité sont respectivement de 8 % et 5 % pour As et 10 % et 6 % pour Se (Seyler, 1985 et Seyler et Martin, 1989).

Conclusion.

Bien que la mesure des concentrations totales en éléments chimiques reste la condition préalable à toute tentative de bilan et de modèle géochimiques, il convient de rappeler le point suivant. Le comportement d'un élément dans l'environnement, par exemple le taux auquel il participe à des processus chimiques comme la dissolution ou la précipitation ou biologique comme l'assimilation dépend essentiellement de sa forme physico-chimique. L'exemple du mercure, extrêmement dangereux sous forme organique (métyl ou alkyl) est connu de tous. A l'inverse, le cuivre est beaucoup plus toxique sous forme ionique Cu^{2+} que complexé par des molécules organiques. Les progrès récents des instruments analytiques, en particulier le couplage de différentes techniques, vont permettre de déterminer un grand nombre d'espèces chimiques dissoutes d'un même élément. C'est, à notre avis, la prochaine étape à franchir dans le domaine de l'analyse des ultratrace.

Bibliographie

Bruland K.W., Francks R.P., Knauer G.A., Martin J.H. 1979. Sampling and analytical methods for determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter in seawater. *Anal. Chim. Acta*, 105, pp 223-245

Danielsson L.G., Magnusson B., Westerlund S., Kerong Z. 1982. Trace metal determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Anal. Chim. Acta*, 144, pp 183-188

Elbaz-Poulichet F. 1988. Apports fluviatiles et estuariens de plomb, cadmium et cuivre aux océans. Comparaison avec l'apport atmosphérique. Thèse d'état, Paris 6, 288 p.

King J.W., Fritz J.S. 1985. Concentration of metal ions by complexation with sodium bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate and sorption on XAD-4 resin. *Anal. Chem.*, 57, pp 1016-1020

Olafsson J. 1983. Determination of mercury. in: *Methods of seawater analysis*. Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. (Eds), Verlag Chemie, pp 213-217.

Mart L. 1982. Minimization of accuracy risks in voltametric ultratrace determination of heavy metals in natural waters. *Talanta*, 29, pp 1035-1045

Pierce F.D., Gortatowski M.J., Mechem H.D., Fraser R.S. 1975. Improved automated extraction method for atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 47, pp1132-1135

Seyler P. 1985. Formes chimiques et comportement de l'arsenic en milieu estuarien. Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6, 194 p.

Seyler P., Martin J.M., 1989. Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake. *Environ. Sci. & Tech.* (ss presse)

Sturgeon R.E., Berman S.S., Willie S.N., Desaulniers J.A.H. 1981. Preconcentration of trace elements from seawater with silico-immobilized 8-hydroxyquinoline. *Anal. Chem.*, 53, pp 2337-2340

Tab. 1: Limite de détection et précision obtenues en polarographie (DPASV) pour le Pb, le Cd et le Cu. La gamme de concentration de ces éléments dans les milieux naturels est indiquée à titre comparatif.

	limite de détection ng/l	précision %	gamme de concentration dans les milieux naturels (ng/l)
Pb	2	3 à 7	5 - 500
Cd	1	5	1 - 50
Cu	6	10	50 - 1000

Tab. 2: Efficacité des différentes techniques de préconcentration

Métal	Technique . APDC/MIBK . APDC/Freon . HEDC .		8-HQ .	
	(Pierce et . (IBM/ENS) . (King et . (IBM/ENS) . al, 75) . Fritz, 85). eau douce . eau de mer.			
Cu	95	93	95	90 . 88 .
Cd	95	90	95	92 . 94 .
Pb	92	78	95	90 . 90 .
Zn	92		95	99* .
Co	93			70* .
Mn	92	82	95	95 . 92 .
Fe		96,5		95 . 93 .
Mn				105 . 108 .

* valeurs obtenues par Sturgeon et al., 1981.

Tab. 3: Conditions expérimentales pour l'analyse de quelques métaux traces en absorption atomique électrothermique.

Eléments	Longueur d'onde nm	largeur bande nm	volume injecté ul	Séchage		Calcination		Atomisation	
				Temp. °C	Durée sec.	Temp. °C	Durée sec.	Temp. °C	Durée sec.
Cuivre	324.8	0.7	20	110	20	750	25	2500	1
Fer	248.3	0.2	20	110	20	500	20	2000	1
Manganèse	279.5	0.2	20	110	20	500	20	2000	1
Plomb	283.3	0.7	25	110	20	500	20	2000	1
Nickel	244.4	0.7	30	110	20	1000	25	2600	2
Cadmium	228.8	0.7	20	110	20	300	20	1600	1

Tab. 4: limite de détection et précision obtenues pour quelques éléments en spectrométrie d'absorption atomique après préconcentration.

Eléments	limite de détection ng/l	précision %
Cu	5	5
Cd	0.5	5
Pb	5	10
Ni	15	5
Fe	20	10
Mn	20	10

- correcteur de bruit de fond (deutérium)
- four pyrolytique avec plate-forme de L'vov

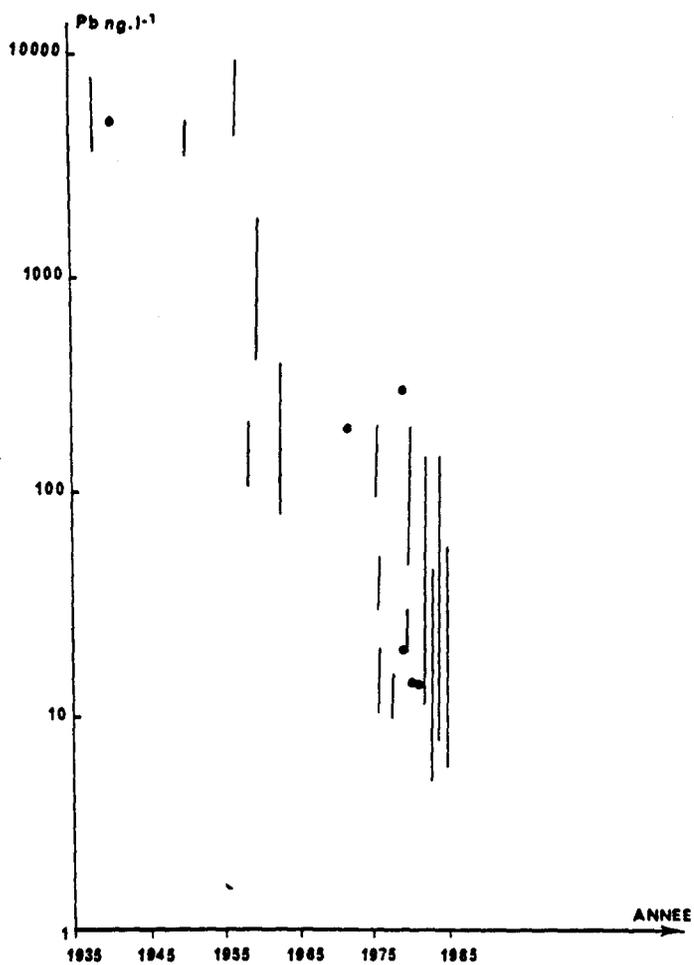


Fig.1. Concentrations en Pb dissous dans l'eau de mer publiées dans la littérature depuis 1936

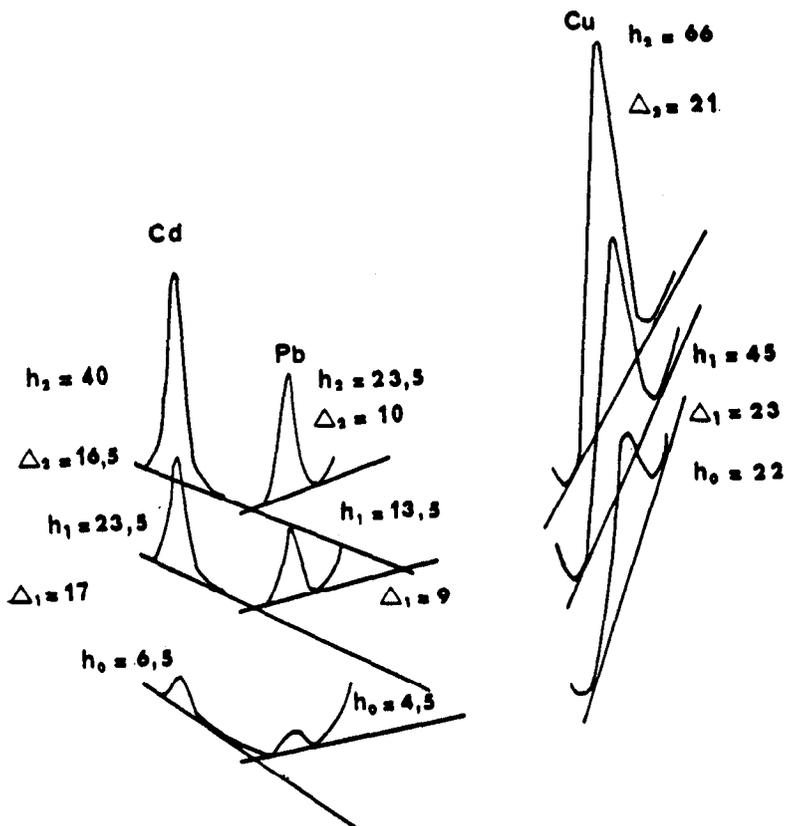


Fig. 2 : Enregistrement obtenu pour le standard NASS1 en DPASV

conditions opératoires: durée de préélectrolyse 6 min.
 durées des impulsions 0,250 s
 vitesse de balayage 5m V/s
 sensibilité 0,05m A pleine échelle
 modulation d'amplitude de 50m V.

ajouts dosés, Pb, Cd: 4 ng

Cu 6 ng

quantité d'échantillon Pb, Cd: 55,24 g

Cu : 58,20 g

concentrations mesurées: Pb = $35,3 \pm 0,3 \text{ ng.kg}^{-1}$

Cd = $28,1 \pm 0,4 \text{ ng.kg}^{-1}$

Cu = $103 \pm 4 \text{ ng.kg}^{-1}$

concentrations recommandées: Pb $39 \pm 6 \text{ ng.kg}^{-1}$

Cd $29 \pm 4 \text{ ng.kg}^{-1}$

Cu $95 \pm 10 \text{ ng.kg}^{-1}$

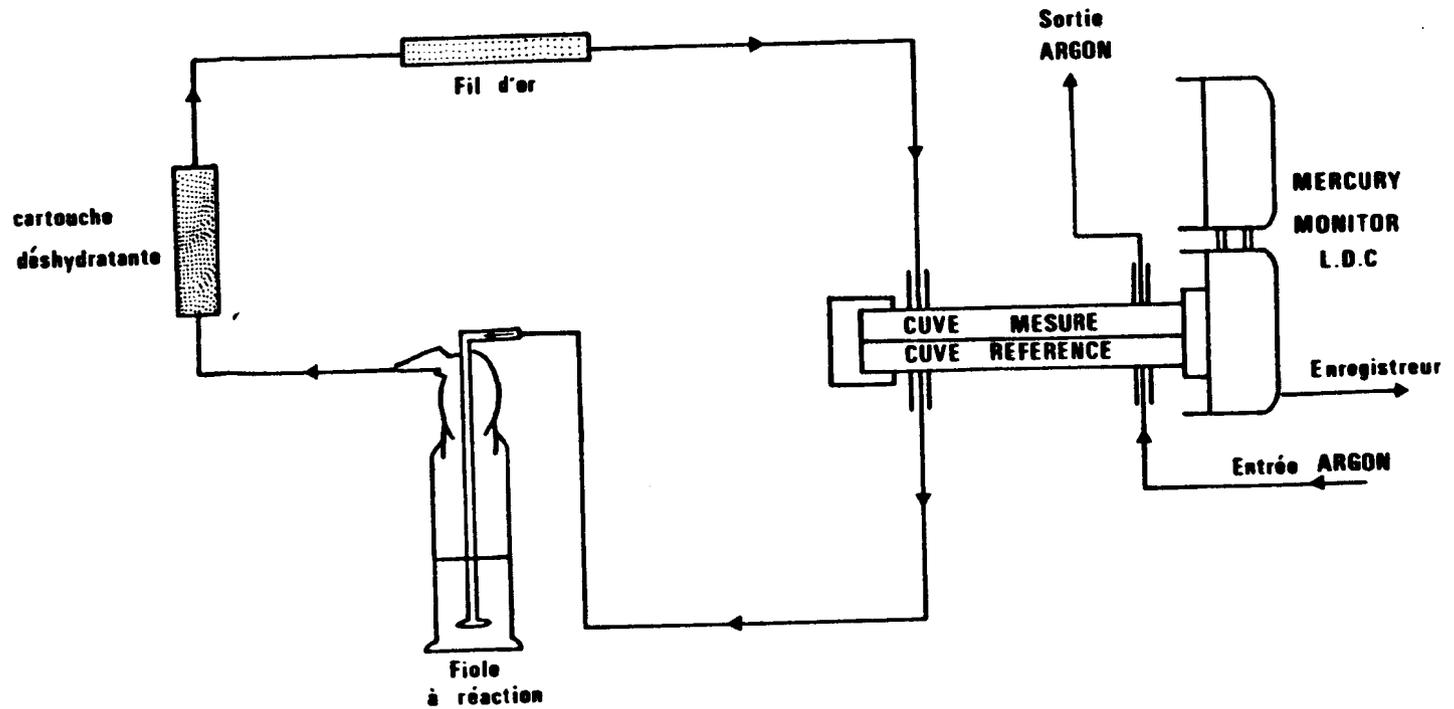
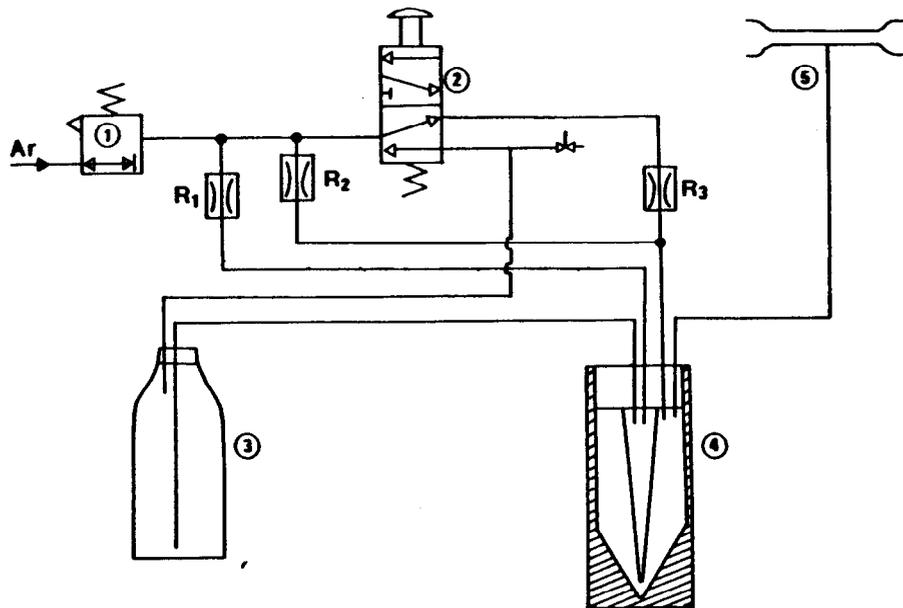


Fig.3 SCHEMA GENERAL DU MONTAGE.

Fig.4 Schéma du générateur d'hydrure.



① réducteur de pression
 P entrée 2.5 bar
 P sortie 0.015 bar

R: débitmètres

R₁= 25ml/mn

R₂= 400ml/min

R₃= 650ml/min

- ② vanne multivoies
- ③ réservoir de Na BH₄
- ④ fiole de réaction
- ⑤ cellule de mesure

DISCUSSION

M.A. ROCHE pose la question de la fiabilité de la mesure des éléments traces. Il souhaite qu' on cesse de réviser à la baisse, tous les 5 à 10 années, les concentrations antérieurement mesurées sous prétexte de la contamination des échantillons lors de leur mesure.

P. SEYLER répond que, pour certains éléments comme le plomb et l'arsenic, les résultats actuels sont fiables car on connaît maintenant le bruit de fond de la Biosphère avant le début de l'activité humaine grâce à l'apport des carottes polaires et des données profondes relevées dans les océans.

M.A. ROCHE évoque en aparté le problème de la mesure de l'ozone dans l'atmosphère, problème qui en évoque un autre, actuel et grave, de l'environnement planétaire.

P. SEYLER, bien que non spécialiste, pense qu'il s'agit d'une mesure très délicate car faite en haute atmosphère. Ensuite, il revient à un sujet plus proche de ses préoccupations. Aujourd'hui nous pouvons donner au planificateur le niveau de base de l'activité de la plupart des éléments. Une mesure faite au nanogramme près n'est pas précieuse car le planificateur saura précisément ce que l'activité humaine a rajouté à l'écosystème. On pourra faire des bilans des éléments transitant des continents vers les océans et également des bilans géochimiques à l'échelle du globe. Il sera possible de répondre à la question : Quel est le temps de résidence de ces différents éléments dans les aquasystèmes ?

G. CAUWET pense que cet affinage des méthodes analytiques permet de définir un nouveau concept de la pollution entendue comme un bruit de fond. Précédemment, il n'était pris en compte que la pollution ayant des conséquences dommageables dans le sens de visibles, spectaculaires ou immédiatement létales pour une partie de la flore et de la faune.

Aujourd'hui dans les océans, l'homme a doublé ou triplé la teneur naturelle en cyanure. Revenir au taux antérieur, sans nouvel ajout, prendrait des millénaires. Il s'agit donc d'une pollution non aiguë mais diffuse.

P. SEYLER fait noter qu'il faudra apprendre à gérer la pollution comme une activité supplémentaire afin que l'homme apporte le moins de dommages possibles aux écosystèmes.

G. CAUWET rappelle l'importance des mesures fines pour la connaissance des mécanismes mettant en jeu des fractions faibles de la teneur totale (quelques pour cent) mais ces mécanismes sont primordiaux pour connaître les lois qui gouvernent le cycle biologique. Si nous ne sommes pas capables de mesurer des différences de concentration qui sont faibles, nous serons bloqués à une phase d'inventaire.

P. SEYLER insiste sur le point suivant. Grâce aux nouvelles techniques d'analyses évoquées, nous savons que l'essentiel des éléments chimiques ont un comportement biologique c'est-à-dire qu'ils sont assimilés par les organismes vivants, le plus souvent par des cellules phyto-planctoniques, au même titre que les éléments nutritifs. On trouve dans tous les océans des corrélations entre les teneurs en arsenic et le phosphore, entre le calcium et le phosphore... Il faut étudier les mécanismes d'assimilation et, éventuellement, de toxicité de ces éléments qui font partie totalement de la Biosphère. Le thème de l'exposé et les techniques pointues nécessaires au dosage des éléments-traces semblent éloignés des préoccupations actuelles de l'hydrologie dans les PVD. Toutefois, ces pays vont avoir une industrie de plus en plus importante et il faudra veiller attentivement au devenir des déchets.

Un intervenant évoque l'utilisation de l'ICP (Inductively Coupled Plasma) ou plus exactement, en français, spectromètre d'émission plasma et son apport aux études des éléments traces.

P. SEYLER ne l'a pas évoquée car il s'agit d'une technique lourde seulement possible à mettre en œuvre en laboratoire. Le domaine de travail de ICP, c'est par exemple, le dosage des éléments particuliers qui sont en concentrations relativement fortes comme l'aluminium et les alcaloïdes globaux.

Pour fixer les idées, G. CAUWET rappelle les inconvénients et les avantages de l'ICP. Ses avantages sont doubles. On peut travailler sur tous les éléments chimiques. Il s'agit donc d'une technique universelle, ainsi on peut travailler plus rapidement. Autre avantage, la matrice ou les interférences avec les autres éléments, ions, molécules... n'est pas véritablement un problème.

Comme inconvénients, l'ICP présente un manque de sensibilité par rapport à l'absorption atomique, handicap déjà évoqué par P. SEYLER. En conséquence, si on travaille sur les substances dissoutes, il faut faire un effort supplémentaire sur les reconcentrations.

Les deux méthodes ne s'excluent pas mais leur utilisation respective résulte d'un choix dépendant de l'objectif à atteindre.

G. CAUWET, en conclusion, fait la synthèse de la 2^{ème} journée hydrologique 1988. Il rappelle qu'il y a eu, aujourd'hui, deux types de communications les unes consacrées aux méthodes d'analyses ; les autres à la modélisation les deux types d'approche des problèmes ne s'excluent pas mais, au contraire, sont éminemment complémentaires.

B. POUYAUD remercie, en conclusion des 4^{èmes} Journées Hydrologiques de l'ORSTOM, d'abord, les coordonnateurs de ces journées M.A. ROCHE et G. CAUWET et ensuite, les différents conférenciers.

Il annonce le thème des 5^{èmes} Journées Hydrologiques de l'ORSTOM qui seront consacrées à une collaboration franco-ivoirienne : le programme HYPERBAV et ses résultats.