

*Revue*

# MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES UTILISÉES DANS LA DÉTERMINATION DES TRACES (\*)

par M. PINTA.

Directeur de Recherches, ORSTOM, Bondy.

Après une rapide définition des traces et de leurs propriétés physiques, chimiques, biologiques, toxicologiques, les principales méthodes physico-chimiques d'analyses sont passées en revue : spectrophotométrie d'absorption moléculaire, fluorimétrie, polarographie, spectrophotométrie de flamme (émission et absorption), spectrographie d'émission d'arc et d'étincelle, spectrométrie de masse, fluorescence X.

Les limites d'applications sont discutées pour chaque méthode : sensibilité, précision, rapidité, reproductibilité, rentabilité et prix de revient.

L'analyse instrumentale associée à une préparation physique ou chimique convenable de l'échantillon analysé permet la détection et la détermination des traces à des teneurs de  $10^{-9}$  à  $10^{-5}$  selon les méthodes.

## Physico chemical methods used to determine the traces.

After a brief definition of the traces and their physical, chemical, biological, toxicological properties, the principal physico-chemical methods of analysis are examined; spectrophotometry of molecular absorption, fluorimetry, polarography, spectrophotometry of flame (emission and absorption), spectrography of emission of arc and spark, spectrophotometry of mass, fluorescence X.

The applicability of each method is discussed : sensitiveness, precision, rapidity, reproductibility, profitableness and cost price.

The instrumental analysis, added to an appropriate physical and chemical preparation of the analysed sample, enables us to detect and determine traces having a content of  $10^{-9}$  to  $10^{-5}$ , according to the methods.

Cet exposé qui pourrait être très vaste, le sujet intéressant des milieux très divers, des méthodes très différentes, sera limité à la recherche des éléments à l'état de traces dans les milieux solides ou liquides en excluant les gaz et les milieux gazeux.

## Définition.

Que doit-on entendre par traces ou éléments à l'état des traces; cette désignation bien arbitraire mérite quelques précisions. Autrefois les traces désignaient des teneurs indosables, inférieures aux concentrations accessibles par les méthodes chimiques, on peut les fixer par exemple à 1 ‰ (0,1 %). Aujourd'hui, on sait aller beaucoup plus loin grâce aux méthodes physiques qui font appel aux pro-

priétés physiques du corps chimique : propriétés optiques, électriques, spectrales, atomiques, nucléaires.

Les traces sont donc aujourd'hui des éléments chimiques entrant dans la composition du milieu, que l'on peut d'une part déterminer grâce aux méthodes physico-chimiques et qui d'autre part sont susceptibles de modifier les propriétés du milieu, il s'agit donc d'éléments pouvant avoir un rôle important (néfaste, bénéfique).

On parle dans la littérature de « micro éléments » par opposition aux « macro éléments »; ce terme est impropre pour désigner des traces puisque « micro » signifie  $10^{-6}$ ; il en est de même pour le terme d'élément mineur qui désigne l'opposition avec les « majeurs » : il s'agit théoriquement d'élément en concentration plus faible que l'élément majeur : c'est un comparatif alors que le terme de trace implique une concentration très faible d'une façon absolue.

## Rôle des traces.

Cependant, si l'on retient de plus en plus le terme de « trace » dans de nombreux cas on en précise le sens en parlant d'*oligo-élément*. Cette expression bien qu'elle signifie étymologiquement la même chose (oligo mot grec signifiant peu nombreux) a pris en France avec Gabriel BERTRAND un sens très précis qualifiant des éléments en très faibles concentrations dans le milieu et ayant d'autre part une fonction biochimique ou biocatalytique : les éléments les plus classiques sont Cu, Zn, Fe, Mn, B, I, Co... Ils sont nécessaires en physiologie végétale ou animale. Nous donnerons quelques exemples; c'est peut-être en biologie que l'analyse des traces a révélé son importance. Aujourd'hui, ce domaine est largement dépassé; nombreux sont les exemples illustrant le rôle des éléments en traces, en voici quelques-uns.

## Propriétés physiques des métaux.

La résistivité électrique, les propriétés magnétiques, la dureté, la ductibilité des métaux sont largement influencées par les impuretés présentes.

(\*) Communication présentée à la journée sur l'Analyse des traces (17 novembre 1967) organisée par la Division de Chimie Analytique de la Société Chimique de France et les Commissions de spectrométrie d'émission et de spectrométrie X du GAMS.

Ainsi, la présence de fer (10 à 100 ppm) dans le cuivre augmente considérablement la résistivité électrique du cuivre. Le tungstène est usinable si ses impuretés sont inférieures à 200 ppm. Les propriétés électriques des semi-conducteurs (silicium, germanium) sont modifiées par les impuretés (métaux du groupe 3 et du groupe 5) à des concentrations de l'ordre des ppm ou même des ppb.

Les propriétés optiques des solides dépendent de la composition chimique, particulièrement des traces ou impuretés présentes. Le cas des substances phosphorescentes ou luminescentes est typique: parmi les impuretés présentes à des concentrations de quelques ppm certaines peuvent activer la phosphorescence, d'autres la réduire: 0,2 ppm de nickel présentent un effet marqué sur l'intensité de la phosphorescence du sulfure de zinc activé à l'argent; 100 ppm de nickel suppriment complètement cette phosphorescence. Les activateurs agissent en sens inverse, à des concentrations de 10 à 1 000 ppm.

### Propriétés chimiques.

*En chimie*, la réactivité, aussi bien à l'état solide que liquide est encore soumise à l'influence des traces d'éléments présents. L'action catalytique de certaines impuretés spécifiques est un phénomène largement exploité dans les réactions chimiques: le cadmium ( $Cd^{++}$ ) accélère la réaction argent sur brome en facilitant les phénomènes de diffusion. Inversement, il est des impuretés (poisons) qui ralentissent les réactions. La formation des cristaux est souvent fonction des impuretés. Dans la métallurgie de l'aluminium la vitesse de cristallisation du métal est ralentie environ deux fois par la présence de 10 ppm de cuivre. La corrosion chimique est encore une réaction qui dépend des traces d'éléments présents.

### Propriétés biologiques, agronomiques, toxicologiques.

La recherche des éléments à l'état de traces dans les milieux naturels; les roches, les sols, les eaux, est d'une importance essentielle en géochimie puisqu'elle permet entre autres la détermination des gisements et de gites minéraux.

L'industrie fait de plus en plus appel à l'analyse des traces: contrôle des matières premières, évolution d'une fabrication, analyse du produit fini: autant d'applications dans l'industrie des produits chimiques, pharmaceutiques, agricoles, nucléaires...

C'est peut-être en biologie que l'on trouve le plus d'exemples illustrant l'intérêt des traces et de leur

dosage; à côté des éléments majeurs du milieu végétal (N, P, K, Mg, Ca, S) on trouve à l'état de traces (de 1 à 1 000 ppm: du fer, du cuivre, du zinc, du manganèse, du bore et à l'état de traces inférieures à 1 ppm du cobalt, du molybdène, du vanadium, de l'iode, du sélénium... La plante doit trouver ses oligo-éléments dans le sol et sous une forme où ils sont assimilables; ainsi apparaît l'importance des oligo-éléments dans les sols; notons en outre qu'un excès de manganèse, sélénium... peut être toxique. Dans la plante les oligo-éléments sont souvent associés aux enzymes. Le molybdène et le cobalt ont un rôle sur la fixation de l'azote par la plante; le vanadium, le manganèse déterminent la photosynthèse chez certaines plantes.

En biologie animale, le cobalt (quelques  $\mu g$ ) est indispensable pour la formation de la vitamine B 12 chez certains animaux; l'iode intervient dans la composition de la tyrosine, le molybdène dans la xanthine oxydase et les flavo enzymes; le cuivre, le manganèse, le zinc sont essentiels à la formation des enzymes aussi bien animales que végétales. Récemment, on a montré l'importance du sélénium, responsable de plusieurs maladies chez l'animal, il agirait comme antioxydant.

Par ailleurs, si les oligo-éléments signalés plus haut sont nécessaires à la vie animale, des excès, là aussi, peuvent être toxiques; de même la présence dans les sols de certains éléments Pb, Cr, As, Cd... peuvent également avoir un effet toxique chez le végétal et l'animal.

La recherche des éléments toxiques (As, Pb, Tl...) dans les produits alimentaires voire également dans les viscères est encore une importante application de l'analyse des traces.

### Méthodes d'analyses.

Ainsi donc la recherche des traces intéresse un très grand nombre d'éléments, on pourrait y inclure tous les éléments de la classification, mais en outre des milieux extrêmement divers: *les milieux minéraux*: sols, roches, minerais, produits chimiques, produits industriels, métaux alliages, réfractaires... *les milieux liquides*: eaux naturelles, eaux de boisson, liquides biologiques (sang, urine), huiles de graissage... *les milieux organiques*: tissus végétaux ou animaux... L'analyse peut être individuelle ou de routine, elle peut porter sur un élément précis ou sur un nombre indéterminé; aussi peut-on être amené à choisir telle méthode en fonction de telle application.

Le choix d'une méthode dépendra en particulier de la nature du milieu étudié, des possibilités de la solubiliser, de la nature et du nombre des éléments

à doser, de leurs concentrations, du nombre d'analyses à effectuer, de la rapidité exigée de l'analyse, de la précision imposée au dosage, de l'appareillage dont on dispose ou dont on peut disposer (un spectromètre de fluorescence X est un appareil bien plus coûteux qu'un simple spectrophotomètre d'absorption moléculaire ou atomique).

Parmi les principales techniques aujourd'hui éprouvées nous nous bornerons à rappeler essentiellement les propriétés de chacune et leurs possibilités d'application. Il s'agit des méthodes suivantes :

spectrophotométrie d'absorption moléculaire,  
fluorimétrie,  
polarographie,  
spectrophotométrie d'émission de flamme et d'absorption atomique,  
spectrographie d'arc et d'étincelle,  
spectrométrie de masse,  
spectrométrie d'émission et de fluorescence X.

### Spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

C'est, si l'on peut dire la méthode traditionnelle la plus ancienne dans son principe mais également la plus appliquée en raison probablement de sa simplicité relative. Elle exige évidemment la mise en solution de l'échantillon. Les caractères principaux de la méthode sont donnés tableau I.

Domaine d'application : Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, I, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, Tl, W, Zn.

Théoriquement, on peut l'appliquer pour déterminer des concentrations de l'ordre de 1 ppm. Malgré la simplicité apparente de la méthode, la préparation de l'échantillon, le traitement en vue de l'élaboration du complexe coloré ne sont pas toujours faciles, bien souvent les interactions sont importantes et exigent des séparations rigoureuses (Cu, Pb, Zn...) si l'on veut que l'erreur soit finalement inférieure à 5 %; toute méthode appliquée à un milieu donné doit être soigneusement mise au point et contrôlée.

Le domaine des applications est très vaste. De très nombreuses méthodes ont été publiées qui attestent sa généralité.

Ajoutons que l'appareillage spectrophotométrique est l'un des plus simples parmi ceux dont nous nous proposons de parler : un spectrophotomètre d'excellente qualité coûte entre 3 et 6 000 francs; parfois même on peut se contenter d'un simple colorimètre à filtre. Enfin de nombreuses méthodes peuvent être automatisées (à l'aide d'auto-analyseurs) ceci étend largement le domaine d'application à l'analyse de routine.

### Fluorimétrie.

Certains complexes en solution soumis à une excitation ultraviolette émettent un spectre visible de fluorescence (tableau II) dont la grande sensibilité permet le dosage des traces. C'est le cas en particulier de Al, Be, F, Ga, Mg, Se, W... en milieu liquide, et U en solution solide dans les fluorures de lithium et de sodium. Les sensibilités indiquées au tableau II sont souvent plus grandes qu'en spectrophotométrie d'absorption moléculaire; en revanche les éléments dosables sont en nombre limité. Les interactions perturbant la fluorescence sont nombreuses, et les réactifs connus : morin, oxine, alizarine... ne sont pas spécifiques, ceci entraîne un défaut de précision de la méthode. L'appareillage est encore simple, l'analyse de routine est possible.

### Polarographie.

Si l'on électrolyse une solution complexe entre une électrode à potentiel constant et une électrode à potentiel variable (électrodes à gouttes de mercure), 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. Ce courant  $I_d$  est en relation avec la concentration de l'ion selon la formule :

$$I_d = kDC$$

$k$  : constante d'appareillage,  $D$  constante de diffusion de l'ion,  $C$  : concentration de l'ion. Pour des concentrations de 0,1 à 10  $\mu\text{g}$  par ml d'ion on a couramment des courants de diffusion de quelques 1/10 de mA à quelques mA, facilement mesurables. Les réactions polarographiques applicables à l'analyse des traces sont nombreuses : tableau III.

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 du complexe organique. L'examen du tableau III montre qu'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

TABLEAU I

Méthodes par absorption spectrophotométrique.

Élé- ments	Réactions, méthodes	Sensibilités g/ml	Méthodes de séparation	Applications
Ag	dithizone rhodanine	0,1 0,5	extraction à la dithizone.	minerais.
Al	ériochrome cyanine R aluminon	0,02 0,02	électrolyse, échange d'ions, précipitation à l'oxine.	milieux végétaux, animaux, métaux, alliages.
As	« bleu de molybdène »	0,02	distillation de $AsCl_3$ , $H_3As$ .	milieux biologiques.
Au	chlorure stanneux	0,02		minerais, métaux précieux.
B	quinalzarine, curcumin	0,05 0,01	distillation du borate de triméthyle, échange d'ions.	sols, plantes.
Br	rosaniline	0,1	extraction à la dithizone.	milieux minéraux, végétaux, animaux.
Co	sel nitroso R	0,05	extraction à la dithizone.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux, alliages.
Cr	2 nitroso-1-naphtol diphénylcarbazine	0,1 0,02	extraction du complexe.	sols, roches; milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux, alliages.
Cu	dithiocarbamate, cuproïne, néocuproïne, bathocuproïne	0,02 0,05 0,02	extraction du complexe.	milieux végétaux et animaux.
F	zirconium-alizarine	0,1	distillation de $H_2SiF_6$ .	sols, végétaux, tissus animaux, eaux.
Fe	sulfocyanure (Fe III) o-phénanthroline (Fe II) 1,1' bipyridyle. (Fe II) dithizone	0,05 0,05 0,05 0,1	extraction du complexe.	minéraux, métaux, milieux biologiques.
Hg	ferrocyanure-nitrobenzène	0,2	extraction à la dithizone, électrolyse, volatilisation du mercure.	milieux biologiques.
I	Ce(IV)- $H_3AsO_3$ (catalyse)	0,02	distillation de I, HI, HIO.	sols, milieux végétaux et animaux.
Mg	jaune titane	0,01		milieux minéraux, végétaux, animaux.
Mn	ion $MnO_4$ sulfocyanure	0,2 0,005	extraction du complexe.	milieux minéraux, végétaux et animaux, métaux et alliages divers.
Ni	diméthylglyoxime	0,1	extraction du complexe.	milieux minéraux végétaux, animaux, métaux ferreux.
P	« bleu de molybdène » phosphomolybdovanadate	0,01 0,1		milieux minéraux, biologiques, alliages.
Pb	dithizone	0,01	extraction à la dithizone.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux alliages.
Sb	violet de méthyle rhodamine B	0,1 0,05	distillation de $SbCl_3$ , $H_3Sb$ , extraction du complexe.	minerais, métaux alliages.
Se	diamino-3-3'-benzidine	0,25	extraction du complexe, distillation de $SeOBr_2$ .	minerais.
Si	silico molybdate	0,05		milieux biologiques.
Sn	dithiol phénylfluorone	0,1 0,02	extraction à la dithizone, l'oxine, le dithiocarbamate.	produits biologiques et alimentaires.
Ti	eau oxygénée	0,01	électrolyse, précipitation au cupferron.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux.
Tl	iodure de potassium	0,05	extraction à la dithizone.	milieux biologiques.
V	phosphotungstène	0,2	électrolyse, extraction à l'oxine, au carbamate.	milieux minéraux, végétaux, animaux, alliages.
W	acide benzohydroxamique	0,2		
Zn	dithizone	0,01	extraction à la dithizone, échange d'ions.	milieux minéraux, végétaux, animaux.
Zr	acide alizarine-sulfonique	0,1	précipitation du phosphate.	minerais, métaux, eaux.

TABLEAU II  
Méthodes fluorimétriques.

Détermination	Réactifs	Conditions	Maxima		Sensibilités	Interférences
			absorption m $\mu$	fluorescence m $\mu$		
Al	Morin	pH 3,3	430	500	0,05 $\mu$ g/ml	Ag, AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Be, Cr, F, Fe, Ga, In, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , terres rares Ga, etc. Cr (III), Sc, Th
	8-hydroxyquinoléine salicylidène	(CHCl <sub>3</sub> ) pH 5,7 pH 5,6	365 410	520 520	0,1 $\mu$ g/ml 0,000 2 $\mu$ g/ml	
	<i>o</i> -aminophénol	(EtOH) pH 12,8	370	480	0,04 $\mu$ g/ml	
Be	Benzoïne	HCl dil.-H <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	365	460-540	1 $\mu$ g	Be, Sb CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Li
	1-amino-4-hydroxy-anthraquinone	0,02 M NaOH	540	620	0,2 $\mu$ g/ml	
Cu (II)	8-hydroxyquinolaldine	(CHCl <sub>3</sub> ) pH 8,0	—	—	0,001 $\mu$ g/ml	Al, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, In, Sn, Ti, Zn Cyanures
	tétrachlorotétraiodofluorescéine-phénanthroline	pH $\approx$ 7	560	570	0,001 $\mu$ g/ml	
F	Al-complexe alizarine garnet R ou ériochrome rouge B	pH 4,6	470	590	0,001 $\mu$ g/ml	Be, Co, Cr, Cu, Fe Ni, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Th, Zr
Ga	8-hydroxyquinoléine	(CHCl <sub>3</sub> ) pH 2,8-5,7	436	470-610	0,05 $\mu$ g	Al, Cu, F, Fe, In, Mo Sc, V, citrates —
	salicylidène- <i>o</i> -aminophénol	pH 4,0	420	520	0,007 $\mu$ g/ml	
Mg	bisalicylidène	pH 10,5	475	545	0,002 $\mu$ g/ml	Mn
Mo	diaminobenzofurane	pH 5,2	560	590	0,1 $\mu$ g/ml	—
Se	acide carminique	(toluène)	420	550-600	0,002 $\mu$ g/ml	—
Sn (IV)	diaminobenzidine	pH 7,4	—	—	—	—
Tl (III)	flavanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M,	400	470	0,1 $\mu$ g/ml	F, -PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Zr Au, Fe, Ga, Hg, Sb
	rhodamine B	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	360	580	0,1 $\mu$ g/ml	
Tl (I)	HCl/KCl	HCl 2 M, HCl 3,3 M, KCl 0,8 M,	250	430	0,01 $\mu$ g/ml	Au, Bi, Pt, Sb
W (VI)	acide carminique	pH 4,6	515	585	0,04 $\mu$ g/ml	—

précision, elle est en général très spécifique car la séparation des ions gênants n'est pas critique.

Comparée à la spectrophotométrie d'absorption la sensibilité est plus faible en polarographie classique. Il faut signaler quelques perspectives nouvelles offertes par la polarographie :

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  $\mu$ 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  $\mu$ g/l des éléments

à doser). Le dispositif est représenté figure 1. 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 représenté figure 1; 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...

Signalons encore la polarographie à impulsions. On superpose à la tension continue classique appliquée entre les électrodes polarographiques une tension alternative de faible amplitude (quelques mV); celle-ci ne perturbe pratiquement pas les effets de la tension continue sur l'électrolyte. Le

TABLEAU III

Méthodes polarographiques.

Élé- ments	Réactions polarographiques classiques	Sensibilités ( $\mu\text{g/ml}$ )	Séparations ou enrichissements chimiques éventuels	Applications à l'analyse des milieux
Al	réduction du complexe Al- Pontochrome SW Al III $\rightarrow$ Al	0,2 1	précipitation de l'hydroxyde, électrolyse.	minerais, chaux, aciers.
As	As III $\rightarrow$ As	0,1	distillation de $\text{AsCl}_3$ , $\text{H}_3\text{As}$ .	eaux, milieux biologiques, minerais, tissus biologiques, rubis.
Au	Au III $\rightarrow$ Au	0,1	extraction à la dithizone, au dithiocarbamate, précipitation à l'oxine.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages.
Bi	Bi III $\rightarrow$ Bi	2	extraction à la dithizone, chromatographie.	milieux minéraux, végétaux, animaux, eaux, métaux, alliages.
Cd	Cd II $\rightarrow$ Cd	0,1	précipitation à l'acide rubéanique, l'oxine, au 2-nitroso-1-naphtol, extraction à la dithizone.	milieux minéraux, végétaux, animaux, eaux, alliages, nickel.
Co	Co II $\rightarrow$ Co	1	électrolyse.	milieux minéraux, végétaux, eaux, aciers.
Cr	Cr VI $\rightarrow$ Cr III	1	extraction à la dithizone, échange d'ions.	milieux minéraux, végétaux, animaux, produits alimentaires, métaux, alliages.
Cu	Cu II $\rightarrow$ Cu Cu I $\rightarrow$ Cu	0,2	précipitation de l'hydroxyde.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages.
Fe	Fe III $\rightarrow$ Fe II	0,5	extraction au dithiocarbamate, électrolyse.	milieux minéraux, végétaux, animaux, alliages, aciers, cuivre.
Mn	Mn II $\rightarrow$ Mn	0,2	extraction à l' $\alpha$ -benzoïnoxime,	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages.
Mo	Mo VI $\rightarrow$ Mo V Mo V $\rightarrow$ Mo III (vague catalytique)	1 0,02	précipitation du sulfure, chromatographie.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages.
Ni	Ni II $\rightarrow$ Ni	0,2	précipitation à l'oxine, l'acide rubéanique.	milieux minéraux, végétaux, animaux, produits alimentaires, métaux, alliages, essences, huiles.
Pb	Pb II $\rightarrow$ Pb	0,5	distillation $\text{SbCl}_3$ , $\text{H}_3\text{Sb}$ .	minerais, milieux animaux, métaux.
Sb	Sb III $\rightarrow$ Sb	1	distillation $\text{SnCl}_4$ , électrolyse; précipitation de l'hydroxyde ou du sulfure.	milieux minéraux, végétaux, animaux, produits alimentaires, métaux, alliages, aciers.
Sn	Sn II $\rightarrow$ Sn	0,5	électrolyse.	milieux minéraux, métaux, alliages, aciers.
Ti	Ti III $\rightarrow$ Ti II	1	précipitation de l'iodure ou de l'hydroxyde, électrolyse.	milieux biologiques, métaux, alliages
Tl	Tl I $\rightarrow$ Tl	0,5	chromatographie, échange d'ions, extraction à l'éther.	milieux minéraux, eaux.
U	U VI $\rightarrow$ U V U VI $\rightarrow$ U III (vague catalytique)	1 0,1	électrolyse, extraction au cupferron, l'oxine, au dithiocarbamate.	milieux minéraux, végétaux, animaux, aciers, huiles.
V	V VI $\rightarrow$ V V		précipitation de l'acide tungstique.	minéraux, minerais, aciers.
W	W VI $\rightarrow$ W V W V $\rightarrow$ W III	0,5	précipitation à l'oxine, l'acide rubéanique, extraction à la dithizone, au dithiocarbamate, échange d'ions.	milieux minéraux, végétaux, animaux, eaux, métaux et alliages.
Zn	Zn II $\rightarrow$ Zn	0,1		

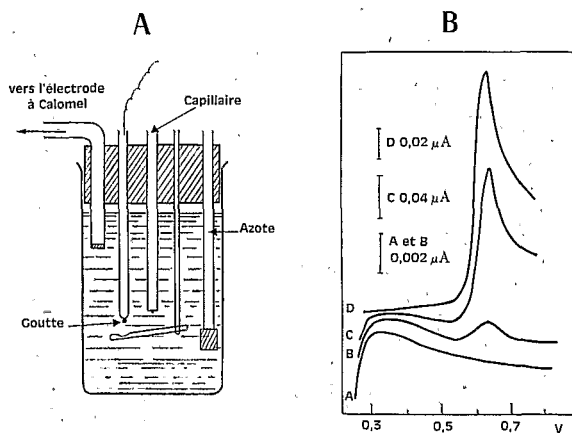


Fig. 1. — Polarographie.

A : électrode à goutte pendante,  
B : polarographie à impulsions.

courant électrolytique qui en résulte est composé d'un courant  $I = fE$  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. 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... (fig. 1).

### Spectrophotométrie de flamme.

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; la figure 2 montre que le principe de l'absorption atomique et la figure 3 le principe plus récemment connu de la fluorescence atomique. La fluorescence atomique est un phénomène similaire à la fluorescence moléculaire: lorsque un atome

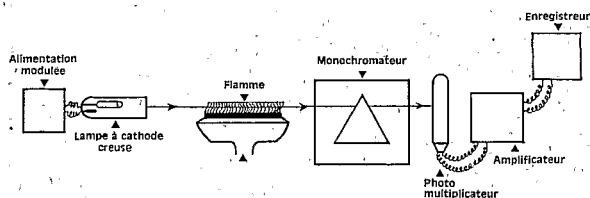


Fig. 2. — Spectrophotométrie d'absorption atomique.

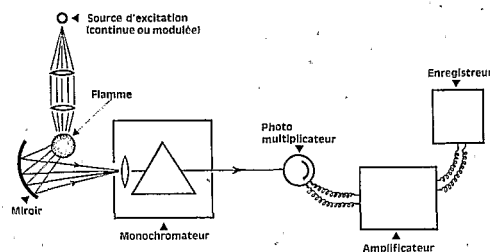


Fig. 3. — Spectrophotométrie de fluorescence atomique.

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:

- 1° émission des atomes excités,
- 2° absorption par les atomes neutres de leur radiation de résonance,
- 3° fluorescence des atomes neutres excités par absorption de certaines radiations spectrales.

Ces phénomènes souvent très intenses peuvent être mesurés spectrophotométriquement, il en résulte les trois méthodes de dosages qui viennent d'être mentionnées. Le tableau IV donne les propriétés et applications de chaque méthode. Les valeurs de sensibilité indiquées en « émission » sont celles 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 les 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 µg/ml), B (15 µg/ml), Bi (1 µg/ml), Ga (2 µg/ml), Ge (6 µg/ml), Hg (10 µg/ml), Pd (0,3 µg/ml), Pt (2 µg/ml), Rh (0,3 µg/ml), Si (10 µg/ml), Ti (2 µg/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 traces.

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

TABLEAU IV  
Spectrophotométrie de flamme.

Éléments	Longueurs d'onde $\mu$	Sensibilité (détection $\mu\text{g/ml}$ )			Interactions	Procédés de séparation	Applications
		Émission	Absorption	Fluorescence			
Ag	328	0,5	0,05	0,08	Fe, F, Cl	cupferron + MIBC, MP	roches, sols, métaux, urine roches, sols, eaux
Al	309	10	2	—			
Au	243	20	0,02	—	Alcalins, Al, PO <sub>4</sub> , Si		métaux, urine carbonates, roches, huiles
Ba	554	1	5	—			
Be	235	—	0,02	—	Alcalins, PO <sub>4</sub> , Al, Si, Be, Zr	éch. ions	roches, sols, plantes, tissus, eaux, engrais métaux, urine
Ca	423	0,1	0,04	—			
Cd	229	—	0,1	0,000 2		DTCP + MP Cr VI + MP	sols, urine, alliages urine, huile, peinture, métaux
Co	241	4	0,5	1,0			
Cr	358	1	0,15	—		TΦB + MEC, NE DTC, SA + MIBC	sols, roches roches, minerais, plantes, eaux, urine, huiles
Cs	852	1	0,2	—			
Cu	325	1	0,1	0,35		HCl + MIBC, MP	sols, plantes, eaux, alliages
Fe	249	1,5	0,3	5,0			
Hg	254	—	—	0,1	Na, Ca	TΦB + MEC, NE	sols, plantes, eaux, animaux, sang, engrais eaux, sols, roches
K	766,5	0,1	0,1	—			
Li	671	0,01	0,1	—	Na, K, Ca Al, PO <sub>4</sub> , Fe	éch. ions éch. ions	roches, sols, plantes, animaux, engrais minerais, roches, plantes, animaux, eaux, métaux, huiles engrais, métaux
Mg	285	2	0,005	0,2			
Mn	279	0,1	0,01	0,15	anions	8 HQ + MIBC	
Mo	313	—	0,5	—	K	éch. ions DTCP + MIBC, MP	sols, plantes, animaux, eaux urine, alliages, huiles
Na	589	0,01	0,03	—			
Ni	352	2	0,2	—		DTC, 8.HQ + MIBC TΦB + MEC, NE	vins, sang, urine, essence, huiles plantes, eaux or, urine cuivre alliages
Pb	283	14	0,5	10,0			
Rb	780	0,4	0,2	—	Cu Si, PO <sub>4</sub>		roches, carbonates, eaux, plantes cuivre urine
Sb	217,5	—	0,5	—			
Se	196	—	0,5	0,15	Al, Si, PO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub>		sols, roches, minerais sols, plantes, eaux, métaux.
Sn	286	—	0,1	—			
Sr	461	0,1	0,1	—		HTI Br <sub>4</sub> + Ac Am cupferron + MIBC Dit. + MIBC	
Te	214	—	—	0,05			
Tl	377	0,6	1	0,04			
V	318	10	2	—			
Zn	214	—	0,01	0,0001	Si		

MIBC : méthylisobutylcétone; MP : méthylpentanone; DTC : dithiocarbamate; DTCP : dithiocarbamate de pyrrolidine et d'ammonium; TΦB : tétraphénylborate; MEC : méthyl-éthylcétone; NE : nitro-éthane; 8 HQ : hydroxy-8-quinoléine; Ac Am : acétate d'amyle.



Les trois méthodes sont également utilisables en routine: il est facile d'automatiser: a) la distribution des échantillons, b) l'enregistrement des mesures.

En ce qui concerne l'appareillage, signalons qu'un photomètre à filtre coûte de 4 à 5 000 francs, un spectrophotomètre de flamme à prisme ou réseau coûte de 10 à 20 000 francs enfin un spectrophotomètre d'absorption atomique de 25 à 50 000 francs. Nous ne connaissons pas encore de spectrophotomètre de fluorescence atomique commercialisé.

L'absorption atomique offre donc de vastes et intéressantes perspectives d'avenir.

Nous citerons deux dispositifs nouveaux montrant ce que l'on peut encore espérer dans l'amélioration des sensibilités signalées au tableau IV: le dispositif d'atomisation à partir d'un brûleur classique disposé comme sur la figure 4 permet en augmentant la

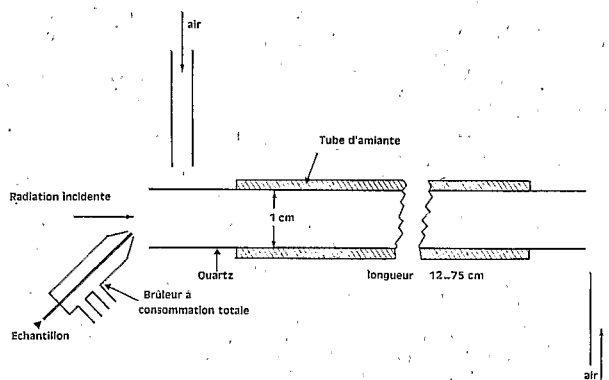


Fig. 4. — Brûleur spécial pour absorption atomique.

(KOIRTYOCHANN et FELDMAN,  
*Dev. App. Spectro.*, 1963, 3, 180).

longueur du milieu absorbant de multiplier les sensibilités de certains éléments par 5 ou 10.

En substituant les flammes classiques par un four en graphite avec parois en tantale comme représenté figure 5 (L'vov), on peut atomiser les éléments à déterminer et les répartir dans une

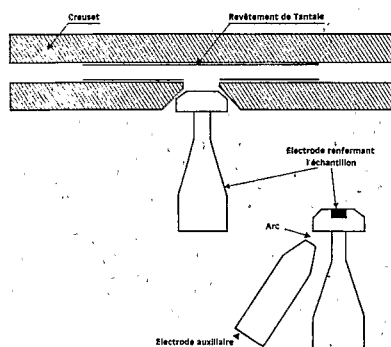


Fig. 5. — Absorption atomique: atomisation dans le four de L'vov.

enceinte absorbante de 20 à 30 cm; l'atomisation peut être faite à partir de solides (quelques mg). L'échantillon est en effet volatilisé dans un arc électrique et réparti ensuite dans le four; l'analyse de solutions exige l'évaporation à sec sur l'électrode de l'arc. Notons que cet arc électrique sert au chauffage du four. On détecte des quantités d'éléments extrêmement faibles:  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$   $\mu\text{g}$ : le tableau V donne quelques valeurs de détection obtenues à partir de ces deux dispositifs, comparativement aux détections obtenues en spectrophotométrie d'absorption atomique normale. Les détections avec brûleur spécial sont exprimées en  $\mu\text{g/ml}$  cependant, les détections obtenues avec le four de L'vov sont exprimées en valeurs absolues en  $\mu\text{g}$ .

TABLEAU V

Amélioration de la sensibilité en absorption atomique.

	Raie $\mu\mu$	Détection normale $\mu\text{g/ml}$	Détection avec brûleur spécial $\mu\text{g/ml}$	Détection avec four de L'vov $\mu\text{g}$
Ag	328	0,01	—	0,000 001 ( $10^{-6}$ )
Bi	223	1	0,1	0,000 5 ( $5 \cdot 10^{-4}$ )
Cd	229	0,04	0,001	0,000 001 ( $10^{-6}$ )
Co	242,5	0,4	0,013	—
Cr	358	0,15	0,006	0,000 1 ( $10^{-4}$ )
Cu	325	0,1	0,005	0,000 01 ( $10^{-5}$ )
Hg	254	10	0,5	0,000 5 ( $5 \cdot 10^{-4}$ )
Mg	285	0,01	0,001	—
Mn	279,5	0,08	0,005	0,000 2 ( $2 \cdot 10^{-4}$ )
Ni	232	0,2	0,01	—
Pb	283	0,7	0,02	0,000 02 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )
Sb	218	0,5	0,1	0,000 1 ( $10^{-4}$ )
Tl	277	1	0,05	0,000 5 ( $5 \cdot 10^{-4}$ )
Zn	214	0,01	0,000 5	0,000 000 8 ( $8 \cdot 10^{-7}$ )

### Spectrographie d'arc, d'étincelle, spectrométrie d'émission.

La spectrographie d'arc, longtemps considérée comme une excellente méthode d'analyse qualitative est aujourd'hui une méthode très valable pour le dosage quantitatif des traces. C'est une des méthodes les plus générales qui permet la détection et le dosage simultané de plusieurs éléments. Elle n'exige que très peu d'échantillon (10 à 50 mg).

C'est aussi l'une des plus sensibles pour l'analyse de routine des traces. Cependant le dosage exige une mise au point rigoureuse; la principale cause d'erreur est l'effet de matrice: effet inter élément ou effet de structure, car l'étalonnage n'est jamais exécuté avec des échantillons comparables aux échantillons analysés aux divers points de vue

TABLEAU VI

Spectrographie d'arc : sensibilités et effet de matrice sur divers milieux.

Éléments	Longueurs d'onde (Å)	Sensibilités en ppm		
		Sols	Cendres de plantes	CaCO <sub>3</sub>
Ag	3 280,7	1	1	2
As	2 349,8	1 000	1 000	—
Ba	4 934,1	5	3	5
Be	3 130,4	5	30	5
Bi	3 067,7	100	100	10
Cd	3 261,1	300	1 000	200
Ce	4 222,6	500	1 000	—
Co	3 453,5	2	3	5
Cr	4 254,3	1	3	2
Cs	8 079,0	300	—	—
Cu	3 247,5	1	1	1
Ga	2 943,6	1	10	3
Ge	2 651,2	10	30	10
Hg	2 536,5	1 000	1 000	—
La	3 337,5	30	20	25
Li	6 707,8	1	1	1
Mn	4 034,5	10	10	—
Mo	3 170,3	1	10	5
Ni	3 414,6	2	3	5
Pb	2 833,1	10	30	10
Rb	7 800,2	20	5	30
Sb	2 877,9	300	100	—
Sc	4 246,8	10	—	—
Sn	2 840,0	5	30	10
Sr	4 607,3	10	10	10
Ti	3 989,8	—	10	—
Tl	2 767,9	50	30	10
V	4 379,2	5	3	10
W	2 947,0	300	1 000	—
Y	3 327,9	30	10	20
Zn	3 345,0	300	3 000	1 000
Zr	3 392,0	10	30	10

chimiques, cristallographiques, physiques. Le tableau VI montre l'importance de cet effet de matrice sur la sensibilité de détection de quelques éléments dans divers milieux : sols, cendres végétales, carbonate de calcium. Le milieu sol est un milieu alumine-silice-oxyde de fer, le milieu cendres de plantes est un milieu à base de potassium, calcium, magnésium. Soulignons en particulier les différences de sensibilité dans ces trois milieux pour Be, Ga, Mo, Rb, Sn...

TABLEAU VII

Spectrométrie de masse limites de détection dans l'aluminium, le silicium et le cuivre (en ppm atomique).

Éléments	Raies	Détection		
		Aluminium	Silicium	Cuivre
Li	3 1/2	0,003	0,003	—
B	11	0,003	0,003	0,001
F	19	0,01	0,003	0,003
Na	11 1/2	0,03	0,01	0,1
Mg	24	0,03	0,01	0,01
Si	9 1/3	0,03	—	0,01
P	15 1/2	0,03	0,01	0,003
S	10 2/3	0,03	0,05	0,01
Cl	35	0,03	0,01	0,01
K	19 1/2	0,01	0,01	0,003
Ca	40	0,03	0,01	0,003
Ti	48	0,01	0,1	0,01
V	51	0,03	0,01	0,01
Cr	52	0,03	0,01	0,01
Mn	55	0,01	1	0,01
Fe	56	0,01	0,03	0,01
Co	29 1/2	0,01	0,1	0,003
Ni	58	0,02	0,05	0,02
Cu	63	0,01	0,005	—
Zn	64	0,02	0,005	0,3
Ga	69	0,02	0,006	0,02
As	75	0,01	0,003	0,01
Se	80	0,02	0,006	0,02
Br	81	0,02	0,006	0,02
Rb	85	0,01	0,03	0,01
Sr	88	0,01	0,3	0,01
Zr	90	0,02	0,006	0,02
Mo	98	0,04	0,01	0,04
Ag	107	0,006	0,006	0,006
Cd	114	0,01	0,03	0,003
Sn	120	0,003	0,03	0,003
Sb	121	0,002	0,002	0,002
Te	129	0,003	0,003	0,004
T	127	0,001	0,001	0,001
Cs	133	0,001	0,001	0,001
Ba	138	0,001	0,002	0,001
La	139	0,001	0,001	0,001
Ce	140	0,001	0,1	0,001
Hf	180	0,003	0,003	0,003
Ta	181	0,01	0,03	0,03
W	184	0,003	0,003	0,003
Re	187	0,002	0,002	0,002
Pt	194	0,003	0,003	0,003
Au	197	0,001	0,01	0,001
Hg	202	0,003	0,01	0,001
Tl	205	0,001	0,001	0,001
Pb	208	0,002	0,002	0,002
Bi	209	0,001	0,001	0,001
Th	232	0,001	0,001	0,001
V	238	0,001	0,001	0,001

(Détection en ppm :

$$\text{détection ppm (atomique)} \times \left( \frac{\text{P.A. Élément}}{\text{P.A. Base}} \right)$$

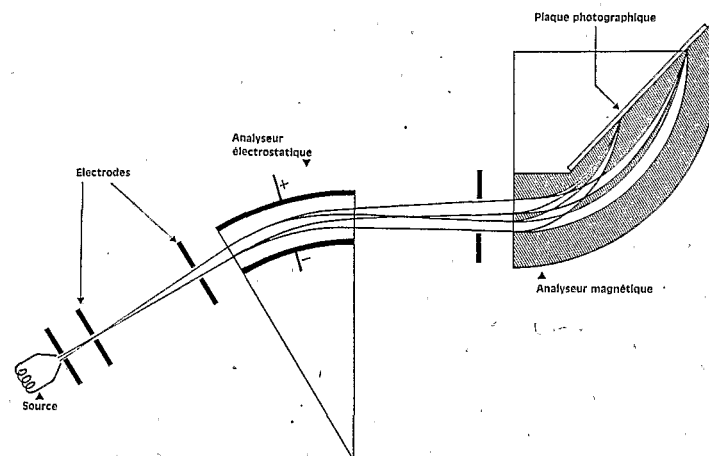


Fig. 6. — Spectrographie de masse.

La spectrographie d'arc pour être précise (5 %) exige de grandes précautions; c'est en revanche une méthode commode d'analyse semi-quantitative (erreur admissible  $\leq 25$  %).

L'application englobe les milieux et les matériaux les plus divers: milieux naturels, synthétiques, métallurgiques...

La spectrographie d'étincelle (décharge haute tension sous faible courant entre deux électrodes) permet des analyses plus précises, en outre elle est applicable aux solutions, et aux milieux liquides d'une façon générale; en particulier la technique avec électrode poreuse ou avec électrode tournante permet le dosage de nombreux éléments en milieux liquides.

L'appareillage spectrographique est assez coûteux: l'ensemble comprenant les sources d'excitation d'arc et d'étincelle, le spectrographe, le comparateur de raies, le densitomètre, revient à 120 ou 150 000 francs. Une telle installation ne se justifie que par le nombre d'analyses et de dosages à exécuter.

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 d'électrons 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 soigné. Ces installations coûtent entre 200 et 400 000 francs.

### La spectrométrie de masse.

La spectrométrie de masse est de plus en plus employée dans la recherche des traces: l'échantillon est ionisé dans une étincelle électrique sous vide

(10 à 30 KV) et le faisceau des masses élémentaires est dispersé dans un champ électrique puis dans un champ magnétique selon le principe de la figure 6. 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  $10^9$ , le spectre est facile d'interprétation: les spectres de masse font apparaître en particulier les raies d'impuretés silicium, soufre et aluminium dans le gallium, à des concentrations de 0,035 ppm; il s'agit de ppm atomiques. Le spectre est étalonné à partir d'échantillons synthétiques. La sensibilité est à peu près la même pour tous les éléments: le tableau VII donne quelques valeurs de détection des impuretés dans l'aluminium, le cuivre et le silicium. L'exposition est fonction de la charge des ions déposés ( $10^{-16}$  à  $10^{-13}$  Coulomb) ce qui correspond à des temps pouvant atteindre de 15 à 30 mn. Au point de vue quantitatif, on connaît un certain nombre d'applications à l'analyse des métaux et des milieux naturels, des milieux minéraux et biologiques. Les dosages sont effectués par comparaison avec des échantillons synthétiques étalons.

Le tableau VIII donne les résultats obtenus dans l'analyse des roches étalons G1 et W1 avec comparaison aux valeurs classiques: on remarque en particulier un bon accord pour Ba, Cs, Mo, Pb...

L'analyse quantitative comporte une erreur pouvant être importante.

L'appareillage est coûteux: 300 à 400 000 francs. L'avantage aujourd'hui essentiel de la spectrométrie de masse est sa grande sensibilité: détection pour la plupart des éléments de concentrations de 0,001 à 1 ppm sur milieu solide.

TABLEAU VIII

Application de la spectrographie de masse  
aux roches étalons  $G_1$  et  $W_1$ .

	$G_1$		$W_1$	
	Teneurs (*)	Spectrographie de masse (**)	Teneurs (*)	Spectrographie de masse (**)
Ba	1 220	1 250	225	160
Ce	(600)	105	(70)	19
Cs	1,5	2,1	1	0,80
In	0,026	0,05	0,064	0,30
La	150	60	30	11
Mo	7	9,5	0,5	0,70
Nb	20	21	10	5,4
Nd	(80)	53	(50)	7,4
Pb	50	50	6	5,4
Sb	(0,6)	0,3	(1)	0,80
Sn	(2,5)	2,3	(2,5)	1
Th	52	40	2,4	1,6
U	3,7	3,5	0,52	0,60
W	0,46	0,40	0,54	0,30
Y	20	7,8	35	17
Zr	210	185	100	70

(\*) *Geol. Surv. Bull.*, 1113.

(\*\*) TAYLOR, *Nature*, 205, n° 4966, p. 34, 1965.

## Fluorescence X.

Le principe de la fluorescence X est donné figure 7. Les éléments constitutifs de l'échantillon sont excités par un rayonnement X et le spectre émis est analysé par un cristal, les raies X sont mesurées par un compteur proportionnel. Le premier dispositif de la figure 7 utilise une diffraction des radiations à l'aide d'un cristal plan. Dans le second dispositif on utilise un cristal courbe qui permet la focalisation du rayonnement émis sur le compteur de mesure. En émission directe l'échantillon est placé sur l'anode à l'intérieur du tube à rayons X. Cette dernière méthode est plus sensible mais plus délicate d'application. Le principal avantage de la fluorescence X est sa simplicité opératoire aussi bien pour la préparation de l'échantillon que pour l'interprétation du spectre; toutefois des effets de matrice sont importants, on doit les étudier soigneusement. Le tableau IX montre la diversité des applications de la fluorescence X; cependant la sensibilité est en général moins bonne qu'en spectroscopie optique: 10 à 100 ppm selon les éléments. En revanche la précision peut être excellente, d'une façon générale l'erreur est inférieure à 10 %. La fluorescence X est d'autre part une excellente méthode de routine. Un spectrophotomètre à fluorescence X coûte entre 100 et 200 000 francs.

TABLEAU IX. — Spectrométrie de fluorescence X. Détection (ppm) applications.

	Minéraux		Milieux végétaux et animaux		Divers	
Ag	—	—	—	—	200	Verre
As	200	Roches	—	—	20	Verre, poussières
Ba	100	Sédiments	—	—	500	Huiles
Ca	1 000	Wolfram	50	Sang, végétaux	500	Huiles
Cd	—	—	—	—	100	Verre
Cl	—	—	50	Sang, végétaux	—	—
Cs	100	Minéraux	—	—	20	Poussières
Cr	—	—	—	—	—	—
Cu	200	Roches	5	Végétaux	1	Huiles, pétroles
Fe	—	—	—	Végétaux	90	Verre
K	—	—	50	Sang	—	—
La	100	Roches	—	—	100	Terres rares
Mn	25	Minéraux, sols	10	Végétaux	10	Essence, poussières
Mo	100	Roches	3	Végétaux	—	—
Ni	25	Minéraux, sols	—	—	1	Huiles, pétroles
P	—	—	50	Sang	—	—
Pb	200	Roches	—	—	100	Essence, poussières
Rb	25	Minéraux	—	—	—	—
Sb	—	—	—	—	1 000	Verre
S	—	—	50	Sang	200	Pétroles
Se	—	—	10	—	20	Verre, poussières
Sr	25	Minéraux	10	Os, lait	—	—
Ti	100	Sédiments	—	—	—	—
V	100	Minerais	—	—	1	Huiles, poussières
Zn	25	Minerais, sols, sédiments	3	Végétaux	15	Essences, poussières
Zr	25	Minerais	—	—	50	Verre

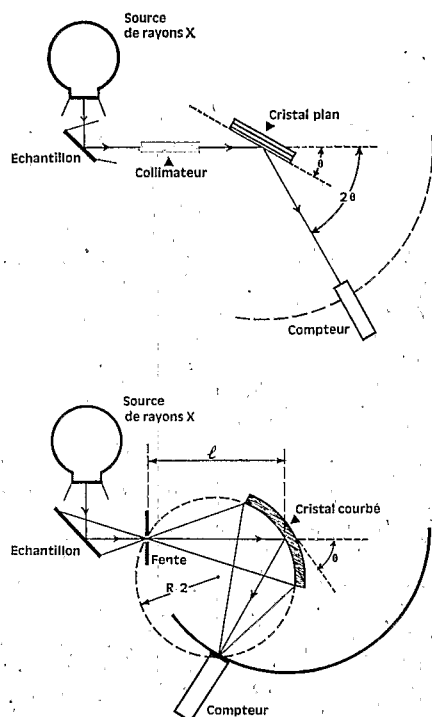


Fig. 7. — Spectrométrie de fluorescence X.

### Conclusions.

Pour conclure, nous pourrions tenter de faire une comparaison entre toutes ces méthodes. Nous nous sommes efforcés de donner les domaines d'application de chacune ainsi que le prix approximatif de chaque appareillage. Si le choix de la méthode n'apparaît pas dans ces conditions on peut encore essayer de comparer chacune en fonction de leur sensibilité de détection des traces en distinguant les méthodes sur solutions d'une part et celles sur solides d'autre part.

Le tableau X montre les sensibilités comparées de trois méthodes d'analyses sur solutions: spectrophotométrie d'absorption moléculaire, spectrophotométrie d'absorption atomique, spectrographie d'étincelle. Pour certains éléments la spectrophotométrie d'absorption moléculaire est la plus sensible: Be, Cd, Co, Cr, Mo, Pb, Ti... La spectrophotométrie d'absorption atomique est préférable pour Ag, Al, Ca, K, Li, Mg, Mn, Na, Rb, Sr, Zn... Cependant la simplicité opératoire, la précision, la spécificité de l'absorption atomique la rend applicable à un très grand nombre d'éléments. Quant à la spectrographie d'étincelle elle peut être recommandée lorsque plusieurs éléments sont à déterminer simultanément dans la même solution; certains éléments sont en particulier très sensibles en spectrographie d'étincelle: B, Be, Cu, Mg, Mn...

TABLEAU X

Sensibilités comparées des méthodes d'analyses sur solutions  $\mu\text{g/ml}$

	Spectro- photométrie d'absorption moléculaire	Spectro- photométrie d'absorption atomique	Spectrographie d'étincelle
Ag	0,1	0,01	0,6
Al	0,5	0,5	0,8
B	0,01	15	0,1
Ba	—	0,5	0,4
Be	0,001 (F)	0,01	0,01
Bi	0,01	1	8
Ca	—	0,01	0,4
Cd	0,01	0,04	4
Co	0,05	0,4	2
Cr	0,02	0,15	2
Cs	—	0,1	15
Cu	0,02	0,1	0,05
Fe	0,05	0,05	0,5
Hg	0,1	10	20
K	—	0,01	200
La	—	80	5
Li	—	0,01	0,1
Mg	0,01	0,01	0,005
Mn	0,2	0,08	0,08
Mo	0,005	0,2	2
Na	—	0,01	60
Ni	0,1	0,2	2
P	0,01	—	6
Pb	0,01	0,7	10
Pt	0,1	1	7
Rb	—	0,01	—
S	—	—	—
Sb	0,05	0,5	15
Se	0,25	1	70
Si	0,05	1	—
Sn	0,1	0,5	15
Sr	—	0,02	0,2
Te	0,5	1	20
Ti	0,01	0,5	0,4
Tl	0,05	1	40
V	0,2	0,5	4
W	0,05	10	10
Zn	0,01	0,01	0,1
Zr	0,1	10	2

(F): fluorescence.

Enfin en ce qui concerne les méthodes d'analyses sur solides (voir tableau XI), il est facile de les classer en fonction de leur sensibilité en y adjoignant la radioactivation, méthode qui est aujourd'hui incontestablement la plus sensible, en effet la radioactivation permet la détection et le dosage de teneurs en éléments divers de  $10^{-7}$  à  $10^{-9}$ ; vient ensuite la spectrométrie de masse pour la détection et le dosage de teneurs de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$ , puis la spectrographie d'émission d'arc: détection et dosage de teneurs d'éléments de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$ , enfin la spec-

TABLEAU XI

*Sensibilités comparées des méthodes d'analyses sur solides ppm.*

	Spectrographie d'arc	Spectrographie de masse	Spectrométrie de fluorescence X	Radioactivation
Ag	30	0,02	200	0,005
Al	5	0,002		0,00005
As	100	0,006	20	0,0001
B	1	0,001		—
Ba	10	0,02	500	0,0025
Be	10	0,0008		—
Bi	10	0,02		0,02
Ca	4	0,003	50	0,2
Cd	100	0,03	100	0,0025
Co	3	0,005		0,001
Cr	3	0,005	150	0,01
Cs	100	0,01		0,0015
Cu	3	0,008	5	0,00035
Fe	3	0,005	10	0,45
Hg	500	0,06		0,0065
K	4	0,003	50	0,004
La	10	0,01		0,0001
Mg	3	0,003		0,03
Mn	3	0,005	10	0,00003
Mo	3	0,03	3	0,005
Na	1	0,002		0,000035
Ni	3	0,007	1	0,0015
P	100	0,003	50	0,001
Pb	5	0,03		0,1
Pt	30	0,05		0,005
Rb	10	0,01	50	0,0015
S	—	0,003		—
Sb	500	0,02		0,0002
Se	—	0,01	20	—
Si	10	0,003		0,05
Sn	10	0,03		0,01
Sr	1	0,009	10	0,03
Te	100	0,03	—	0,005
Ti	10	0,005		—
Tl	10	0,02	10	0,03
V	3	0,004	1	0,00005
W	100	0,05	—	0,00015
Zn	100	0,01	3	0,002
Zr	30	0,01	50	0,015

Quantités utiles : Spectrographie d'arc 10 à 50 mg  
 Spectrographie de masse 10 à 20 mg  
 Fluorescence X 50 à 100 mg  
 Radioactivation 10 mg à 10 g ou plus.

trométrie X : détection et dosage de traces de 10 à 10 000 ppm.

Ainsi donc la chimie analytique dispose de moyens variés. On peut incontestablement dire que cette section des sciences chimiques tient une place de premier rang dans les sciences d'une façon générale et ceci est certainement confirmé par les services qu'elle rend dans la recherche et l'industrie.

S'il est aujourd'hui un problème devant encore

préoccuper le chimiste analyste, ce ne doit plus être le choix ni la mise au point d'une méthode précise, ni la conception d'un appareillage nouveau, mais l'élaboration de produits de très haute pureté indispensable pour l'étalonnage des méthodes physico-chimiques car si l'on sait détecter et doser des traces de 0,001 à 1 ppm il n'est pas sûr que l'on sache toujours préparer les étalons synthétiques devant couvrir de telles gammes de dosage.