

## L'analyse des traces et ses applications

Par D. MONNIER

Laboratoire de chimie minérale et analytique de l'Université de Genève

### I. Introduction

La chimie analytique prend de jour en jour plus d'importance, tant en science pure que dans l'industrie. La chimie, la biologie, la métallurgie ainsi que les diverses branches du vaste domaine de l'énergie atomique, ont continuellement recours à ses services et posent aux analystes des problèmes de plus en plus difficiles. Il s'agit, entre autre, d'effectuer les analyses sur des quantités de plus en plus faibles et de doser dans celles-ci les substances qui s'y trouvent à l'état de traces.

Avant d'aborder le sujet de cet article, il est nécessaire, étant donné la confusion qui règne dans ce domaine, d'apporter quelques précisions en ce qui concerne la classification des méthodes analytiques. L'une

d'elle est basée sur les quantités d'échantillons mises en expérience. On distingue :

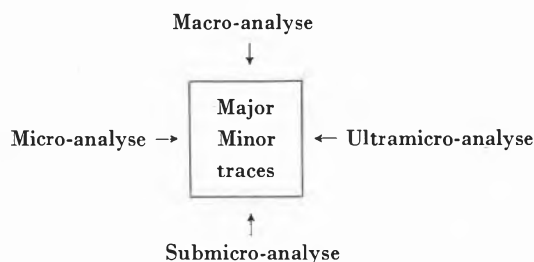
Méthodes	Poids de l'échantillon
Macro-analyse . . . .	100 mg
Semimicro-analyse	10 à 20 mg
Micro-analyse . . . .	1 mg
Ultramicro-analyse	0,001 mg (1 $\mu$ g)
Submicro-analyse .	0,000 001 à 0,000 01 mg (0,001 à 0,01 $\mu$ g)

Une seconde classification repose sur la quantité du composé ou de l'élément à doser par rapport à l'échantillon. Nous ne connaissons pas d'expressions bien dé-

terminées en français pour qualifier ces divers rapports, nous ferons donc appel à la nomenclature anglaise

Macro-concentration	{	Major	1 à 100 %
		Minor	0,01 à 1 %
Micro-concentration	<		0,01 %

Le schéma ci-dessous représente une combinaison des deux classifications.



On exprime parfois les quantités à l'état de traces en part pour million (p.p.m.), p.ex. 1 p.p.m. correspond à 1  $\mu\text{g}$  du corps à doser par gramme d'échantillon (ou 1 mg par kg). On a aussi l'expression de part pour billion (p.p.b.) mille fois plus faible. Afin d'éviter toute confusion, nous utiliserons, dans cet article la nomenclature proposée par la commission des méthodes microchimiques de l'union internationale de chimie pure et appliquée pour les multiples et sous multiples du gramme et du litre.

Préfixe	Symbole	Valeur par rapport à l'unité		Symbole: poids	Symbole: Volume
Téra	T	1 000 000 000 000	soit $10^{12}$	Tg	Tl
Giga	G	1 000 000 000	$10^9$	Gg	Gl
Méga	M	1 000 000	$10^6$	Mg	Ml
Kilo	K	1 000	$10^3$	Kg	Kl
Hecto	H	100	$10^2$	Hg	Hl
Déca	D	10	$10^1$	Dg	Dl
Unité		1	1	g	l
Unité		1	1	g	l
Déci	d	0,1	$10^{-1}$	dg	dl
Centi	c	0,01	$10^{-2}$	cg	cl
Milli	m	0,001	$10^{-3}$	mg	ml
Micro	$\mu$	0,000 001	$10^{-6}$	$\mu\text{g}(\gamma)$	$\mu\text{l}(\lambda)$
Nano	n	0,000 000 001	$10^{-9}$	ng	nl
Pico	p	0,000 000 000 001	$10^{-12}$	pg	pl

Le microgramme est parfois désigné dans la littérature par la lettre  $\gamma$  et le microlitre par la lettre  $\lambda$ .

Peu d'ouvrages sur le dosage de traces, citons: YOE et KOCH<sup>1</sup>, SANDELL<sup>2</sup>, LINGANE<sup>3</sup>, DELAHAY<sup>4</sup>, CHARLOT<sup>5</sup> et BREZINA-ZUMAN<sup>6</sup> qui traitent le problème dans son ensemble, dans l'une de ses parties ou occasionnellement.

<sup>1</sup> J.H. YOE et H.J. KOCH, *Trace Analysis*, Wiley, New York 1957.

<sup>2</sup> SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, New York 1959.

<sup>3</sup> J.J. LINGANE, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience Publishers, New York 1958.

<sup>4</sup> P. DELAHAY, *Instrumental Analysis*, The Macmillan Company, New York 1957.

<sup>5</sup> G. CHARLOT et G. GAUGUIN, *Les méthodes d'analyse des réactions en solution*, Masson, Paris 1951.

<sup>6</sup> M. BREZINA et P. ZUMAN, *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie*, Leipzig 1956.

## II. Les problèmes que pose le dosage de traces

### 1. Lois et formules

Lorsque le chimiste analyste a pour tâche de doser de très petites quantités d'un élément dispersé dans une grande masse d'échantillon, il se trouve dans des conditions très différentes de celles auxquelles il est habitué et doit réexaminer soigneusement les bases théoriques sur lesquelles repose l'analyse classique. Elles ont été en effet établies de façon approximative, certains facteurs ont été négligés qui deviennent très importants dans le cas de traces. Quelques exemples feront mieux comprendre ce fait. La notion de solubilité change de signification; alors qu'en macroanalyse, le chlorure d'argent est considéré comme insoluble, ce composé est entièrement dissous à la concentration de 1 mg/l, il sera ainsi difficile, même en présence d'un excès d'ions communs d'obtenir une précipitation quantitative. A plus fortes raisons lorsqu'il s'agit d'ultramicro-quantités.

Le phénomène acide-base prend aussi un aspect nouveau, car les acides faibles sont entièrement dissociés à grande dilution ainsi qu'en font foi les courbes de FLOOD<sup>7</sup>, reprises par CHARLOT<sup>8</sup>. Ainsi l'acide acétique de constante  $K_a = 10^{-5}$  environ, est pratiquement entièrement dissocié à la concentration  $10^{-6}$  M et l'acide formique l'est déjà, avec sa constante  $K_a = 3 \cdot 10^{-3}$ , à la concentration  $10^{-4}$  M. De ce fait, tous les équilibres qui dépendent du pH, tels que la stabilité d'un grand nombre de complexe, le potentiel d'oxydo-réduction, la solubilité de certains sels ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), doivent être réexaminés aux très grandes dilutions.

Les potentiels Ox/red, exprimés par la formule de NERNST, doivent aussi être l'objet d'une étude spéciale. Il a été montré, en effet, que les valeurs données dans la littérature ne sont plus utilisables sans examen préalable. L'expérience montre qu'il existe des concentrations limites de l'oxydant ou du réducteur, au dessous desquelles le potentiel reste constant ou du moins ne dépend plus de ces concentrations. Dans le système Fe(III)/Fe(II), le potentiel est donné par l'expression  $E = E_0 + 0,058 \log [\text{Fe(III)}]/[\text{Fe(II)}]$ , il dépend donc de la concentration des deux ions. Pourtant si le  $[\text{Fe(II)}]$  p.ex. est inférieur à  $10^{-5}$  M, on constate qu'il n'intervient plus dans la valeur de  $E$  qui est donné par l'expression  $E = A + 0,058 \log [\text{Fe(III)}]$  dans laquelle  $A$  est une constante.

Nous ne pouvons pas, dans le cadre de cet article, donner davantage de détails, soulignons seulement que chaque loi, chaque expression ne peuvent être utilisées qu'après avoir été minutieusement examinées.

### 2. Pertes et contamination

L'une des plus grandes difficultés que rencontre l'analyste lors du dosage de traces provient de la contami-

<sup>7</sup> H. FLOOD, *Z. Elektrochem.* 46 (1940) 669.

<sup>8</sup> G. CHARLOT et D. BEZIER, *Analyse quantitative minérale*, Masson, Paris 1955.

nation ou des pertes qui se produisent au cours des diverses opérations analytiques.

Examinons en premier lieu le problème de la *contamination*. Elle peut provenir des *réactifs* employés. Bien que puriss. pro analysi, ils renferment tous un grand nombre d'éléments et des composés organiques ou inorganiques qui peuvent s'y trouver en quantités très supérieures à la substance à doser.

Prenons comme exemple un réactif très utilisé provenant de la maison Merck, le phosphate disodique. La fiche de garantie du sel pro analysi indique que, dans un gramme de ce produit, il y a moins de 20  $\mu\text{g}$  de carbonate (comme  $\text{CO}_2$ ), moins de 200  $\mu\text{g}$  de  $\text{SO}_4$ , moins de 10  $\mu\text{g}$  de plomb, moins de 5  $\mu\text{g}$  de fer... On conçoit que dans ces conditions il ne soit pas possible de se servir de ce réactif pour doser des fractions de  $\mu\text{g}$  de plomb ou de fer bien qu'il puisse être considéré comme très pur pour l'analyse ordinaire. Pour le moment aucune maison ne fournit, sauf cas particuliers, des réactifs utilisables sans traitement préalable. L'ultrapurification de ces produits est donc du ressort de l'analyste. Les livres spécialisés<sup>1</sup> en donnent la technique, pour un certain nombre de cas tout au moins. Pour le dosage du plomb, les réactifs, le cyanure p. ex. sont traités par une solution de dithizone dans le chloroforme, cette méthode d'extraction permet d'éliminer 0,001  $\mu\text{g}$  de plomb en trois opérations. Une grande partie des métaux peut être extraite des réactifs de cette façon.

L'eau est évidemment un contaminant de taille, aussi doit elle être très soigneusement contrôlée. Dans une eau distillée ordinaire on peut encore trouver 0,2  $\mu\text{g}/\text{ml}$  de cuivre. Le processus le plus sûr et le plus simple pour avoir une eau parfaite c'est-à-dire renfermant moins de 1 p.p.b. ( $10^{-9}$  g/ml) d'ions métalliques consiste à faire passer celle-ci sur un échangeur de cations, puis d'effectuer une double distillation dans un appareil de silice<sup>1</sup>.

La contamination peut aussi provenir des récipients qui libèrent, au cours des opérations, les substances qu'ils ont préalablement adsorbées et qui sont souvent très fortement retenues et résistent à un lavage répété. C'est le délicat problème du nettoyage qu'on soulève ici. Des règles strictes ont été établies à ce sujet.

L'air est aussi susceptible de souiller l'échantillon en cours de dosage aussi propose-t-on divers dispositifs permettant de travailler dans un espace purifié dont nous donnons un schéma à la fig. 1.

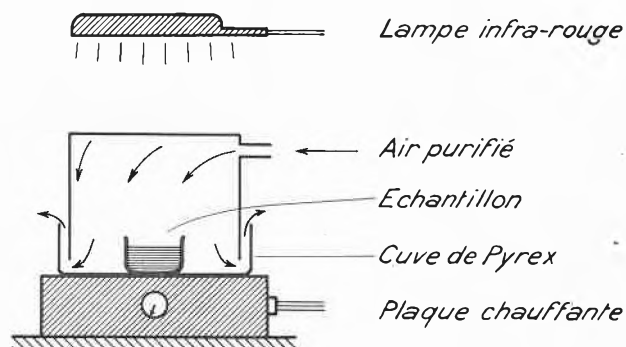


Fig. 1

Lors d'une détermination du plomb au moyen du spectromètre de masse, dans les nodules de manganèse, la conta-

mination par l'air a été systématiquement étudiée. Les auteurs<sup>9</sup> donnent les valeurs suivantes :

Récipient téflon, ouvert 8 jours	apport de Pb 4,07 $\mu\text{g}$
Récipient téflon au contact d'air purifié, 8 jours	apport de Pb 0,44 $\mu\text{g}$
Idem avec barbotage d'azote	apport de Pb 1,13 $\mu\text{g}$

Il n'est pas besoin de commentaire.

Si la contamination est un danger constant pour le chimiste, les *pertes* ne sont pas moins à craindre. Elles sont dues à deux causes principales : la *volatilisation* et l'*adsorption*. Lors des calcinations ou de la destruction des matières organiques, on peut perdre tout ou partie des composés volatils tels que le plomb, l'arsenic, l'étain,

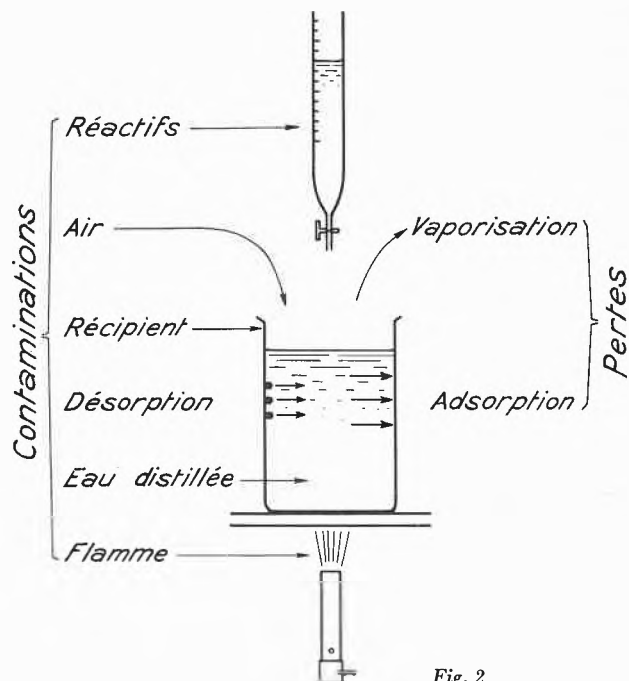


Fig. 2

le cuivre, etc. Il faut donc, dans chaque cas, déterminer la température maximum à ne pas dépasser ou opérer en vase clos. Les conditions ne sont évidemment pas les mêmes pour d'importantes quantités ou pour des traces de substance.

Les *pertes par adsorption* sont encore plus fréquentes et plus difficiles à éviter, car ce phénomène est encore mal connu.

Les expériences que nous avons faites nous ont montré qu'en évaporant p. ex. 1 ml d'une solution aqueuse renfermant quelques fractions de  $\mu\text{g}$  de cobalt sous forme de chlorure dans un récipient de verre, de porcelaine ou de téflon, une grande partie, souvent plus de la moitié, est retenue sur les parois même lorsqu'on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique dilué. Ce n'est qu'après un brossage énergique que l'on parvient à débarrasser le récipient de toutes traces de cobalt. Ces expériences ont été faites avec le cobalt-60 dont le rayonnement était détecté au moyen d'un compteur à scintillation. Nous avons du reste observé le même phénomène lors de la mise au point de l'analyse de la vitamine  $\text{B}_{12}$  par le dosage du cobalt après destruction de celle-ci. On constate par contre que si l'on évite d'évaporer à sec, le cobalt est entièrement récupéré au moins jusqu'à 0,01  $\mu\text{g}$ .

<sup>9</sup> T. J. CHOW et C. R. MCKINNEY, *Anal. Chem.* 9 (1958) 1499.

Il est possible de diminuer considérablement l'adsorption de l'élément ou de la substance qu'on dose, en introduisant un excès d'ions étrangers qui saturent les parois. Il y aurait toute une étude à entreprendre concernant l'adsorption sélective des divers éléments et composés sur des surfaces de diverses nature. Pour éviter ce phénomène, on propose aussi de recouvrir les parois des récipients de produits très peu adsorbants tels que le désicote de la maison Beckmann ou le chlorosilane.

### 3. Le stockage

Les phénomènes d'adsorption sont encore plus marqués lors du stockage des solutions ou de l'eau distillée. Il s'agit d'utiliser un matériel aussi peu soluble que possible. Divers essais ont montré que le polyéthylène présente toutes les qualités à ce point de vue. Nous empruntons le tableau suivant à RALPH E. THIERS<sup>1</sup>.

Contamination d'une solution de NaOH 0,1 M par le polyéthylène, le verre (Soft Glass) et le pyrex, après 16 mois de stockage

Elément	Solution avant le stockage	Poly-éthylène (Plax)	Verre (Soft Glass)	Pyrex
Al	< 60	< 60	4000	1500
B	< 20	< 20	400	1500
Ba	< 40	< 40	500	< 40
Ca	60	< 60	1200	< 60
Cr	3	< 3	< 3	< 3
Cu	2	< 2	< 20	< 2
Fe	30	< 30	< 30	< 30
K	< 400	< 400	< 400	< 400
Mg	2	< 2	10	< 2
Sr	30	< 30	150	< 30
Zn	< 600	< 600	2000	< 600

Comme on le voit il y a selon les cas: adsorption, désorption et mise en solution.

### III. Analyse de traces

Cette analyse comprend trois opérations fondamentales :

*La mise en solution* (s'il y a lieu).

*La séparation*, partie la plus délicate ou les pertes et contaminations sont les plus importantes.

*Le dosage* proprement dit qui se fait le plus souvent par une méthode physico-chimique.

Ces diverses opérations comportent un certain nombre de règles fondamentales basées sur les considérations théoriques que nous avons données et sur l'expérience. Les récipients doivent être d'une rigoureuse propreté, ils seront donc nettoyés selon une technique bien déterminée pour chaque cas particulier. On réduira au strict minimum les manipulations, chacune d'elles étant source de pertes et de contaminations. Si les conditions le permettent l'analyse s'effectuera dans un seul récipient. On choisira de préférence des réactifs volatils qui puissent être facilement éliminés afin de ne pas avoir lors de la concentration des solutions un trop grand excès de subs-

tances étrangères. On évitera le contact trop prolongé avec de l'air non purifié dans le cas de plomb p.ex. Pour le cobalt une telle précaution est superflue pour autant que les quantités ne soient pas inférieures à 0,01  $\mu\text{g}$ , à moins que le plomb gêne le dosage du cobalt.

#### 1. Mise en solution

Lorsqu'on a le choix, on utilise les réactifs les plus purs ou les plus faciles à purifier, on préférera p. ex. l'acide chlorhydrique à l'acide nitrique ce dernier étant très difficile à obtenir exempt de traces métalliques.

La littérature indique que l'acide perchlorique puriss. du commerce est utilisable pour le dosage de traces. Nous avons constaté au contraire qu'il renfermait une foule d'impuretés très gênantes dans le dosage polarographique du Cobalt. Il est malheureusement difficile de débarasser les acides de leurs impuretés volatiles. On ne peut pas effectuer l'extraction à la dithizone p. ex. car les complexes que forme celle-ci sont détruits dans les acides forts et souvent le complexant lui-même.

Au cours de la mise en solution, des précautions spéciales doivent être prises, comme nous l'avons dit, en ce qui concerne la volatilisation et l'adsorption.

#### 2. Méthodes de séparation

La meilleure des politiques est de faire le moins possible de séparations. On utilisera donc des dosages et des réactifs aussi spécifiques que possible. Pourtant on ne peut, le plus souvent, les éviter complètement. Le choix du procédé doit être minutieux, car il n'est pas toujours possible d'extrapoler sans précaution les méthodes de la macro-analyse.

Les principales méthodes de séparations sont :

- La précipitation* suivie d'une centrifugation (éviter de filtrer sur papier à cause des phénomènes d'adsorption et d'Ox/Red).
- L'extraction par solvant* rapide et presque toujours quantitative.
- Echangeurs d'ions et chromatographie* d'emploi très général.
- La volatilisation* dont le champ d'application est limité.
- L'électrolyse à potentiel contrôlé* qui comme toutes les d'électro-analyse ne s'applique pas aux sub-microgrammes, pour le moment du moins.

a) *La précipitation* présente une foule d'inconvénients dans le dosage de traces et ne s'applique jamais aux sub ou ultramicrogrammes. En effet à de telles dilutions mêmes les sels peu solubles le deviennent, les séparations ne sont dès lors plus quantitatives. On peut les améliorer par l'emploi d'entraîneurs. Le processus est basé sur la loi FAJANS qui dit que le micro-constituant est d'autant plus aisément entraîné par le précipité (entraîneur ou carrier) que l'anion de celui-ci forme avec le micro-constituant métallique un composé moins soluble. C'est ainsi qu'on peut entraîner des traces de radium et de plomb par le sulfate de baryum.

b) *L'extraction par solvant* par contre est de beaucoup supérieure en premier lieu parce que le coefficient de partage reste constant, même pour des concentrations inférieures à  $0,01 \mu\text{g}$ , cette loi s'applique donc particulièrement bien pour la séparation de traces. En seconde lieu l'extraction à l'avantage sur la précipitation d'être beaucoup plus quantitative, car il est possible d'effectuer autant d'opérations qu'il est nécessaire. Ainsi il est possible d'extraire au moyen d'une solution de dithizone dans le tétrachlorure, quelques nanogrammes de cobalt ( $10^{-9}\text{g}$ ), en trois extractions, pour autant évidemment que toutes précautions aient été prises pour éviter l'adsorption sur les parois des récipients. Un autre avantage de ce procédé pour les solutions fortement radioactives vient du fait qu'il peut être complètement automatisé.

Les très nombreuses possibilités qui se présentent : variation du pH, de la température, du complexant, addition de sels étrangers pour diminuer la solubilité dans l'eau de la substance qu'on veut extraire, permettent d'appliquer ce moyen de séparation à un très grand nombre de cas.

c) *Echangeurs d'ions et chromatographie*. L'utilisation de très petites colonnes de 0,2 à 0,5 cm de diamètre et de 5 cm de longueur permette, si la résine est judicieusement choisie, d'effectuer rapidement des séparations quantitatives et sur de petits volumes. Pourtant on rencontre des difficultés. Les résines à très fortes affinités présentent pour les traces des phénomènes d'irréversibilité. Il faut alors utiliser des grandes quantités de liquide éluant pour éliminer de la colonne la substance qui y a été fixée, sans pour cela obtenir une récupération rigoureusement quantitative, car il est souvent impossible d'extraire les dernières traces. Il n'en reste pas moins que nous avons dans les échangeurs d'ions un remarquable moyen de séparation pour des quantités égales ou supérieures à  $0,1 \mu\text{g}$ .

Un inconvénient de cette méthode réside dans le fait que la résine libre, particulièrement en milieu acide, des substances susceptibles de gêner le dosage, soit parce qu'elles provoquent un très léger trouble (spectrophotométrie), soit parce qu'elle présente des propriétés réductrices (polarographie, ampèrométrie).

La chromatographie sur papier présente à peu près les mêmes avantages et les mêmes inconvénients que les échangeurs d'ions. Elle permet d'utiliser des quantités encore beaucoup plus faibles d'échantillons.

D'importants articles sur ces deux dernières méthodes ont paru dans ce journal<sup>10</sup>, nous y renvoyons nos lecteurs.

La chromatographie gazeuse a dernièrement été appliquée aux dosages de traces ultramicro. C'est ainsi qu'on peut déterminer  $1 \mu\text{g}$  d'une substance sur un volume d'échantillon de  $0,0125 \text{ ml}$ . Cette nouvelle technique est du

<sup>10</sup> W. BUSER, P. GRAF et W. GRÜTTER, *Chimia* 9 (1955) 73. H. HOEK et E. SAILER, *Chimia* 9 (1955) 125. R. SIGNER, *Chimia* 5 (1951) 245. G. BRUNISHOLZ, *Chimia* 9 (1955) 97. A. GRÜNE, *Chimia* 11 (1957) 173, 213

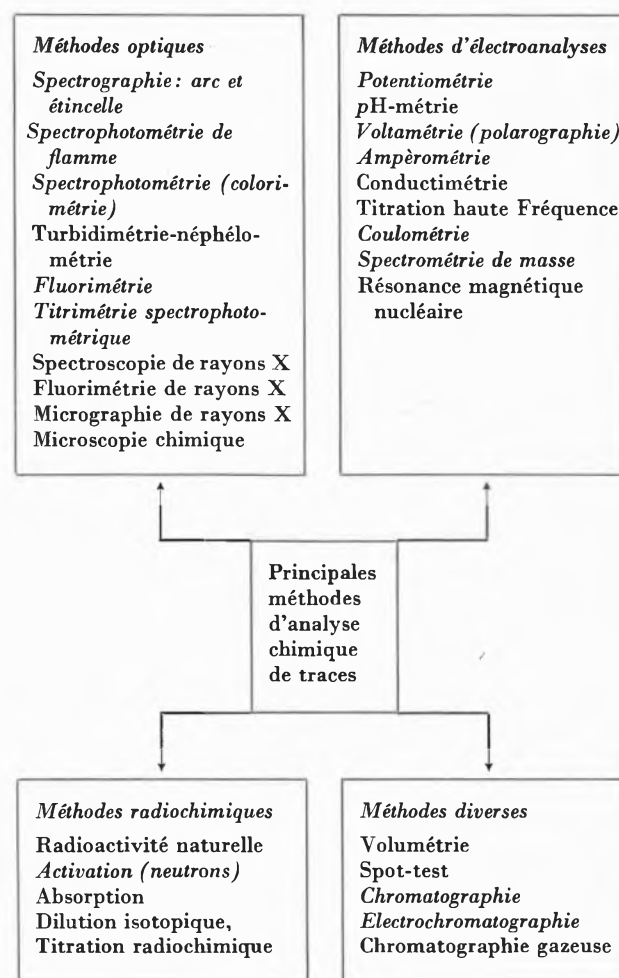
reste en voie de perfectionnement et il n'est pas douteux qu'on en augmentera encore la sensibilité.

d) *La volatilisation* est un processus limité mais souvent très spécifique et quantitatif même pour de très faibles traces. On peut p. ex. séparer le ruthénium des produits de fission de la pile par ébullition dans l'acide perchlorique. On obtient un tétroxyde de ruthénium volatil. On peut aussi transformer le  $\text{C}_{14}$  d'une substance organique en  $\text{CO}_2$ , distiller et absorber celui-ci dans une solution *ad hoc*. Beaucoup d'autres éléments peuvent être ainsi séparés à l'état de traces par volatilisation ainsi l'iode, l'arsenic, le chrome etc.

e) Les séparations électrochimiques de traces n'ont été étudiées que fragmentairement. Le problème théorique n'est pas aisé à résoudre, car la loi de NERNST s'applique mal aux traces et bien des phénomènes observés sont difficiles à expliquer. Le bismuth p. ex. obéit à la loi de NERNST jusqu'aux quantités inférieures à  $0,01 \mu\text{g}$ . Pour le fer par contre il semble bien qu'elle ne convient plus dès que la concentration est inférieure à  $10^{-5}\text{M}$ .

### 3. Dosages

Il n'est pas possible de décrire dans le cadre de cet article toutes les méthodes en usage pour le dosage de traces. Nous ne signalerons donc que les principales et



les plus sensibles, sans les décrire mais en mettant en évidence les conditions spéciales d'application, les limites de sensibilité et l'ordre de grandeur des erreurs.

Le tableau donne la sensibilité des méthodes les plus importantes. Elles sont exprimées en  $\mu\text{g/ml}$  et représentent les limites de perception des éléments ou substances considérés. Précisons, pour éviter des confusions, qu'il ne s'agit pas du minimum de substances dosables (celui-ci dépend non seulement de la sensibilité mais aussi de la précision exigée), mais de la quantité qu'il est possible de déceler. Il est bien évident aussi que les valeurs données sont très approximatives et que nous faisons toutes réserves à leur sujet, car elles varient beaucoup d'un auteur à l'autre, elles dépendent d'une modification de l'appareillage, de la découverte d'un réactif nouveau plus sensible, de la façon de procéder et de bien des facteurs encore.

Nous donnons trois valeurs, la seconde correspondant à une sensibilité moyenne, les deux autres aux sensibilités extrêmes de la méthode.

Outre la sensibilité exprimée en  $\mu\text{g/ml}$ , il faut aussi connaître les quantités absolues minimums qu'il est possible de déceler. Celles-ci dépendent de l'appareillage, de volume d'échantillon nécessaire au dosage (on dis-

*Sensibilité relative de quelques méthodes de dosage de traces*  
en  $\mu\text{g/ml}$  (p. p. m.)

Spectrophotométrie (étincelle) . . .	{	Zinc . . . . .	2
		Manganèse . . . . .	0,02
		Lithium . . . . .	0,002
Spectrophotométrie de flamme . . .	{	Beryllium . . . . .	250
		Chrome . . . . .	1
		Sodium . . . . .	0,002
Spectrophotométrie (colorimétrie)	{	Molybdène . . . . .	0,1
		Cobalt . . . . .	0,01
		Bore-Mn . . . . .	0,001
Fluorimétrie spectrophotométrique	{	Tallium . . . . .	0,02
		Beryllium . . . . .	0,002
		Uranium . . . . .	0,000 01
		(Riboflavine . . . . .)	0,000 2)
Titration potentiométrique . . . . .	{	Plomb . . . . .	0,2
		Cuivre . . . . .	0,006
		Bore . . . . .	10
Polarographie . . . . .	{	Uranium . . . . .	3
		Cobalt . . . . .	0,04
		Uranium . . . . .	0,000 3
		(ondes catalytiques)	
Titrations ampérométriques . . . . .	{	Indium . . . . .	100
		Vanadium . . . . .	3
		Manganèse . . . . .	0,000 6
Activation aux neutrons flux $10^{12}$ neutrons/cm <sup>2</sup> /sec . . . . .	{	Cadmium . . . . .	2
		Potassium . . . . .	0,08
		Manganèse . . . . .	0,000 6
Titrations radiochimiques . . . . .	{	Cobalt . . . . .	0,2
		Zinc . . . . .	0,4
Spot-test . . . . .	{	Bismuth . . . . .	1
		Argent . . . . .	0,05
		Osmium . . . . .	0,008

pose de microcuvettes spectrophotométriques de 0,03 ml et polarographiques de 0,05 ml) et d'autres facteurs. S'il est toujours facile de travailler sur des volumes de l'ordre de 1 ml, le 0,1 ml pose des problèmes qui trouvent le plus souvent une solution. Pour des volumes plus petits, il faut en général modifier l'appareillage et les mesures deviennent de plus en plus délicates et perdent de leur précision.

Pour avoir une idée des quantités relatives de matières dosables, il suffit de multiplier la sensibilité relative par 5. La valeur ainsi obtenue donne la quantité de substance (par ml) qu'il est possible de déterminer avec une erreur approximative de 10%, si on ne tient compte que de la sensibilité de l'appareillage. Pour avoir la quantité absolue dosable il faut encore multiplier la valeur obtenue par le volume minimum (exprimé en ml) nécessaire à la détermination. Répétons une fois encore que toutes ces valeurs sont très approximatives. Prenons comme exemple le dosage du cobalt au moyen de polarographe oscillographique. Nous avons obtenu :

Avec une microcuvette de 0,1 ml de volume

Limite de sensibilité . . . . .	0,04 $\mu\text{g/ml}$
Limite de dosage (relatif) . . . . .	0,12 $\mu\text{g/ml}$
Limite de sensibilité absolue . . . . .	0,004 $\mu\text{g}$
Limite de dosage absolu . . . . .	0,01 $\mu\text{g}$
(avec une erreur d'environ 20%)	

Pour adapter une méthode, aux dosages de traces, il faut connaître les possibilités de l'appareil utilisé, sa précision et sa sensibilité. On étudiera les conditions permettant d'améliorer ces facteurs.

Nous allons passer en revue quelques méthodes plus particulièrement intéressantes.

a) *La spectrographie* est un procédé d'émission, probablement l'un des plus sensibles à la disposition des analystes. On peut encore augmenter la sensibilité par un choix approprié des électrodes et par un système d'excitation plus énergique que l'arc ou l'étincelle ordinaires, favorisant la volatilisation et l'excitation des atomes.

K. KRAUS et G. MOORE<sup>11</sup> ont déterminé le cobalt dans le sang. Après une séparation sur résine Dowex, ils effectuent le dosage spectrographique et obtiennent ainsi une sensibilité inférieure à 0,001  $\mu\text{g}$ . PREUSS utilise des échantillons de 0,001 à 0,03 mg pour ses dosages et détermine jusqu'à  $2 \cdot 10^{-11}$  g de béryllium avec une source cathodique. Parfois la spectrographie nécessite une séparation préalable, mais il n'est pas utile le plus souvent qu'elle soit quantitative. Cette méthode si sensible n'est pas précise et les erreurs sont souvent comprises entre 10 à 20%. La mise au point longue et délicate ne peut être menée à bien que par un spécialiste. Les dosages se font par contre avec une grande rapidité, aussi cette méthode convient-elle particulièrement bien aux dosages en grande série. Par contre elle manque de souplesse. En effet, la courbe d'étalonnage ne convient que pour le milieu pour lequel elle a été établie. Tout changement dans la concentration des substances étrangères provoque une modification dans le spectre d'émission du corps à déceler.

<sup>11</sup> J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 1460.

b) *La photométrie et la spectrophotométrie de flamme* est aussi une méthode d'émission. Elle est plus limitée que la précédente, car dans la flamme, seuls les éléments de faibles potentiels d'excitation sont susceptibles de donner un spectre. Pour cette même raison elle est plus sélective. Comme la spectrographie, elle manque de souplesse, il faut donc établir une courbe d'étalonnage dans chaque cas particulier, mais celle-ci est plus facile à déterminer, car les spectres sont beaucoup plus simples et les interférences moins nombreuses.

Une foule de perfectionnements a été apportés pour accroître l'intensité de l'émission et pour du même coup augmenter le nombre des éléments dosables, p. ex. en augmentant la température de la flamme. Celle qui résulte de la réaction acétylène-oxygène atteint, dans de bonnes conditions, 3100°, elle est très souvent utilisée, mais on fait mieux encore avec la combinaison cyanogène-oxygène puisque les éléments de la combustion atteignent plus de 4000°.

Par l'emploi de filtres, on augmente la sélectivité de la méthode et avec le spectrophotomètre à plusieurs canaux, on peut doser simultanément un grand nombre d'éléments à l'état de traces. C'est ainsi que HECEDUS, MILLNER et PUNGOZ déterminent, sur le même échantillon, le calcium, le barium et le strontium.

Evidemment, la spectrophotométrie de flamme s'applique plus spécialement aux métaux alcalins et alcalino-terreux, mais le cobalt (2 µg/ml), le cuivre (0,02 µg/ml), le zinc (1000 µg/ml) le beryllium (50 µg/ml) et d'autres encore peuvent être déterminés par ce procédé avec une erreur moyenne de 1 à 6%.

c) *Colorimétrie et spectrophotométrie* sont des méthodes d'absorption qui ont été l'objet d'un développement tout à fait extraordinaire, grâce au fait qu'elles s'appliquent à la quasi totalité des éléments, soit directement soit indirectement et à un nombre considérable de composés organiques et biologiques. Elle peut être très sensible et on dispose de cuves permettant de travailler avec des quantités de substances de 0,03 ml d'ou l'extrême intérêt de cette méthode dans le dosage de traces. De plus elle est rapide et suffisamment précise (2 à 5%).

Il existe des réactifs extrêmement sensibles tels que la di-thizone dont le coefficient moléculaire d'extinction dépasse 30 000 pour plusieurs métaux, la diméthylxyoxime dont la sensibilité pour le nickel est de 0,05 µg/ml, l'aurintricarboxylate qui donne un composé rouge avec l'aluminium grâce auquel il est encore possible de déceler 0,002 µg/ml de cet élément. Avec le nitroso-R-sel, nous avons établi une méthode de dosage du cobalt d'une sensibilité de 0,001 µg.

Comme la spectrophotométrie ne donne pas de possibilité d'un contrôle direct et comme d'autre part la moindre impureté peut provoquer de très importantes erreurs, il est nécessaire d'établir deux courbes d'étalonnage à deux longueurs d'onde différentes, l'une d'elles servant de vérification. De plus l'emploi d'un étalon interne est à recommander et bien entendu on doit effectuer aussi l'analyse sur un blanc. On ne serait être trop prudent lorsqu'il s'agit de dosages aussi délicats que ceux-ci.

d) *La fluorimétrie* est plus sensible, de façon générale, que la spectrophotométrie, mais d'emploi plus limité. Méthode récente, en pleine évolution, un grand nombre de réactifs ont déjà été proposés qui permettent de doser les éléments et les substances organiques, dosages qui

présentent une bonne sélectivité et une grande sensibilité.

La morine forme avec le beryllium un complexe fluorescent qui permet de détecter 0,001 µg/ml de ce métal. Avec ce même réactif on dose l'aluminium et le zirconium. DUGGAN et coll.<sup>12</sup> dans un travail intitulé: Etude spectrophotofluorimétrique des composés d'intérêt biologique, donnent une liste de 55 substances dont la sensibilité va de 0,1 µg/ml pour l'adénine à 0,0002 µg/ml pour la riboflavine. Celle de la vitamine B<sub>12</sub> est de 0,002 µg/ml.

e) *La potentiométrie* n'a pas été beaucoup utilisée pour le dosage de traces inférieures à 1 µg, pourtant SADEK et REILLEY<sup>13</sup> ont mis au point une micro-titration dont le point final est décelé au moyen d'une nouvelle électrode indicatrice extrêmement ingénieuse basée sur les équilibres des ions mercure et des ions du métal à doser avec l'EDTA. Cette électrode indicatrice de pM (M = métal) permet de doser p. ex. 0,005 µg/ml de cuivre dans un volume de 0,1 ml. C'est une belle performance.

f) *La polarographie* a un avantage sur la plupart des méthodes décrites, elle donne une représentation graphique exacte de la réaction de dosage. On obtient en effet une courbe potentiel/courant caractéristique, par sa forme et sa position, de la substance qu'on détermine. La plus petite impureté gênante se manifestera par une modification du polarogramme à moins, hypothèse peu probable que les potentiels E<sub>1/2</sub> soient identiques. La sensibilité est limitée par le courant de charge de la goutte de mercure qui provoque une inclinaison des paliers et rend de se fait la mesure des hauteurs des sauts fort difficile. De plus on a souvent un courant résiduel dont la valeur dépasse celui du courant de diffusion pour des concentrations inférieures aux fractions de µg par ml.

On parvient en général à doser avec des erreurs inférieures à 10%, 1 µg/ml de métal (Cu, Cd, Zn, Co). Les recherches systématiques que nous avons faites avec le polarographe oscillographique, environ 10 fois plus sensible, nous a permis de déceler 0,01 µg/ml de cobalt, élément qui ne se prête pas spécialement bien à ce genre de dosage et celui-ci est encore possible sur un volume d'échantillon de 0,1 ml.

La mise au point des dosages est relativement aisée, l'analyse rapide et sûre, souvent sélective puisqu'on peut jouer sur le pH, la nature des complexes, et les produits de solubilité pour déplacer les E<sub>1/2</sub> des sauts gênants.

g) *L'ampèrométrie* est une méthode de dosage par titration. Elle est plus limitée que la polarographie puisqu'elle exige dans chaque cas un réactif approprié, mais elle est plus précise. L'appareillage nécessaire est simple. L'emploi d'une électrode de platine en lieu et place de l'électrode à goutte permet d'augmenter la sensibilité, car on évite ainsi le courant de charge. Par contre on diminue la surtension de l'hydrogène ce qui a pour effet de limiter les possibilités de la méthode.

La littérature indique qu'on peut doser 0,2 µg/ml de Cadmium avec une erreur inférieure à 1%. Bien des perfectionnements ont été apportés à ce processus. FURMAN, REILLEY et

<sup>12</sup> Anal. Abstracts 2 (1955) 2660, No 10.

<sup>13</sup> Arch. Biochem. Biophysics 68 (1957) 1.

COOKE<sup>14</sup> proposent un indicateur coulométrique pour déterminer avec précision la fin de la réaction, d'autres auteurs utilisent des électrodes vibrantes.

h) *Les méthodes d'analyses radiochimiques* présentent sur toutes les autres méthodes un avantage; c'est l'extrême sensibilité particulièrement pour certains éléments. Si on dispose p. ex. d'une pile susceptible de donner un flux de neutrons de  $10^{12}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/sec, on pourra déceler  $10^{-12}$  g (1 picogramme) d'euporium et de dysprosium,  $10^{-11}$  g d'iridium et de lutécium,  $10^{-10}$  g d'antimoine, de As, Br, Cu, Ca, La, Pd, Sc...

Les manipulations sont faciles et les dosages rapides, si on ne tient compte de la durée d'activation qui peut être très longue et dépend de la période de l'isotope radioactif. Les résultats sont peu précis, souvent inférieurs à 10%. Au lieu de l'activation on peut avoir recours à d'autres processus de

<sup>14</sup> *Microchem. J.* 1 (1957) 183.

dosages p. ex. à la radio-titration. On précipite d'élément à doser auquel on a ajouté un peu de l'isotope radioactif, par un réactif approprié, puis on mesure au cours de la titration l'activité de la solution surnageante. C'est ainsi que DUNCAN et THOMAS<sup>15</sup> déterminent la concentration de certains métaux de transitions avec une sensibilité de  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  g.

ALIMARIN et coll.<sup>16</sup> analysent par un procédé identique le béryllium, le zirconium et le thallium.

Il ne nous est pas possible de passer en revue les méthodes radiochimiques d'analyse, elles ont été présentées dans diverses revues<sup>17,18</sup>.

Tel est, rapidement esquissé, le problème du dosage de traces aussi important de nos jours dans le domaine de la métallurgie, de l'industrie atomique que dans ceux de la biologie et de la médecine.

<sup>15</sup> *Anal. Chem.* 23 (1951) 1665.

<sup>16</sup> *J. Inorg. Chem.* 4 (1957) 376.

<sup>17</sup> *Inter. J. Appl. Rad. Isotopes* 2 (1957) 117.

<sup>18</sup> M. J. CABELL et A. A. SMALES, *Research* 9 (1956) 214. E. LÜSCHER, *Chem. Rdsch.* 18 (1957). D. MONNIER, *Ind. Atomique* 9/10 (1957) 59.