

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 18 (1965)
Heft: 2

Artikel: À la recherche de traces et d'ultra-traces d'éléments
Autor: Monnier, Denys
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739191>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 25.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

A LA RECHERCHE DE TRACES ET D'ULTRA-TRACES D'ÉLÉMENTS

PAR

Denys MONNIER

Depuis plusieurs années nous étudions, dans les laboratoires de chimie minérale et analytique de l'Université de Genève, les méthodes d'identification et de dosage, de quantités d'éléments comprises entre le microgramme ($1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$) et le nanogramme ($1 \text{ ng} = 10^{-9} \text{ g}$), dans divers milieux.

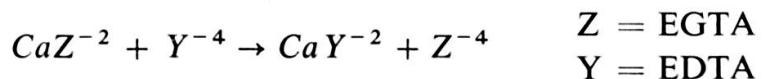
Parmi les méthodes les plus sensibles dont dispose la chimie analytique, nous avons choisi: la spectrophotométrie, la fluorimétrie U.V., les méthodes d'électro-analyse (polarographie, ampèrométrie, coulométrie, ...) et la méthode par activation aux neutrons. Nous nous proposons d'exposer ici quelques-uns des travaux originaux effectués par nos doctorants et par l'équipe formée sous l'égide du Fonds national suisse.

En guise d'introduction nous devons signaler que les plus grandes difficultés rencontrées, abstraction faite du choix de la méthode, viennent des contaminations dues à l'eau, à l'air, aux réactifs, aux récipients et des pertes dont l'origine doit être recherchée non seulement dans la volatilisation, mais surtout dans les phénomènes d'adsorption sur les parois des récipients. C'est ainsi que nous avons constaté qu'une solution de $1 \mu\text{g}$ d'ion Zn^{+2} à l'abri de l'air n'en renferme plus, après quelques heures, que $0,5 \mu\text{g}$. Le reste est adsorbé sur les parois. Evidemment pertes et contaminations dépendent aussi de la nature de l'élément. Alors qu'une solution renfermant $0,01 \mu\text{g}$ de plomb abandonnée à l'air peut en quelques minutes voir sa concentration doubler et même tripler, on n'observe pas de contaminations en bore et en cadmium pour des quantités du même ordre.

Nous montrerons qu'à ce point de vue, les méthodes radiochimiques d'activation présentent, sur les méthodes chimiques, le grand avantage de permettre la détermination très exacte des pertes et de n'être pas sensibles aux contaminations.

A notre connaissance, il n'existe pas de méthode directe permettant de doser, en une seule opération, de petites quantités de calcium et de magnésium. On détermine, en général, le calcium seul, puis la somme calcium-magnésium. Les résultats

sont peu précis pour ce dernier élément, surtout lorsque le rapport Mg/Ca est grand, ce qui est souvent le cas. L'ampèrométrie nous a permis d'apporter une solution au problème. En effet, avec la méthode proposée, il est possible de doser $1/100$ de μg de magnésium en présence de 1000 fois plus de calcium et inversément. Une étude préalable des courbes de polarisation et des constantes de stabilité des complexes a montré que, lorsqu'on applique une différence de potentiel appropriée (20 mV) aux bcrnes d'une électrode de calomel et d'une électrode indicatrice de mercure plongeant dans un électrolyte, le mercure s'oxyde en présence d'un excès d'EGTA et cette oxydation se manifeste par le passage d'un courant. Si dans une solution renfermant Ca^{+2} et Mg^{+2} , on introduit au moyen d'une burette une solution titrée d'EGTA, le calcium est complexé et dès qu'il y a le plus léger excès de réactif (c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pratiquement plus de Ca^{+2}), le mercure s'oxyde et le courant qui en résulte marque la fin de la titration de ce métal. Comme la constante de stabilité du complexe Ca-EGTA est beaucoup plus élevée que celle du Mg-EGTA, l'ion Mg^{2+} n'est pas complexé au cours de cette première opération. On change alors de réactif et on poursuit la titration avec l'EDTA, la fin de la titration étant marquée, comme pour Ca^{+2} , par le passage d'un courant. Les constantes des complexes Ca-EDTA et Mg-EDTA sont assez proches, aussi, même en présence de très grandes quantités de Ca^{+2} , l'équilibre ci-dessous n'est pas déplacé vers la droite:



et par conséquent la quantité d'EDTA ajoutée correspond bien à la quantité de Mg^{+2} en solution. Cette méthode a été appliquée au dosage de ces deux métaux alcalino-terreux dans l'urine, le sérum sanguin, le sol, l'eau et le ciment. Le dosage ne demande que quelques minutes. Une étude statistique a permis d'en déterminer la précision qui varie évidemment avec la concentration de ces métaux et le rapport $[\text{Ca}^{+2}]/[\text{Mg}^{+2}]$. travail effectué avec Rouèche et Delpin.

A part la méthode par activation, il n'existe pas de méthode de dosage précise et très sensible du manganèse. Un problème nous a été posé. Il s'agissait, entre autre, de doser des traces de cet élément (0,01 μg) dans le diphenyle, substance utilisée dans les réacteurs comme caloporteur. Ces traces métalliques provoquent en effet des corrosions dans les circuits d'échange de chaleur, phénomène qui peut avoir les plus graves conséquences. D'autre part les métaux du diphenyle s'activent dans le réacteur; les isotopes radioactifs présentent de grands dangers pour le personnel des centres nucléaires.

La méthode à la goutte de mercure suspendue, dite par polarographie inverse, était susceptible de résoudre le problème car elle est environ cent fois plus sensible que la polarographie classique. Elle comprend deux opérations. Tout d'abord on fait l'électrolyse de la solution renfermant les ions Mn^{++} à doser, en utilisant comme

cathode une minuscule goutte de mercure suspendue à un capillaire. Le manganèse métallique se dépose à la surface de celle-ci où sa concentration est cent fois supérieure à ce qu'elle était dans la solution, ce qui a pour effet d'augmenter la sensibilité de la méthode dans la même proportion.

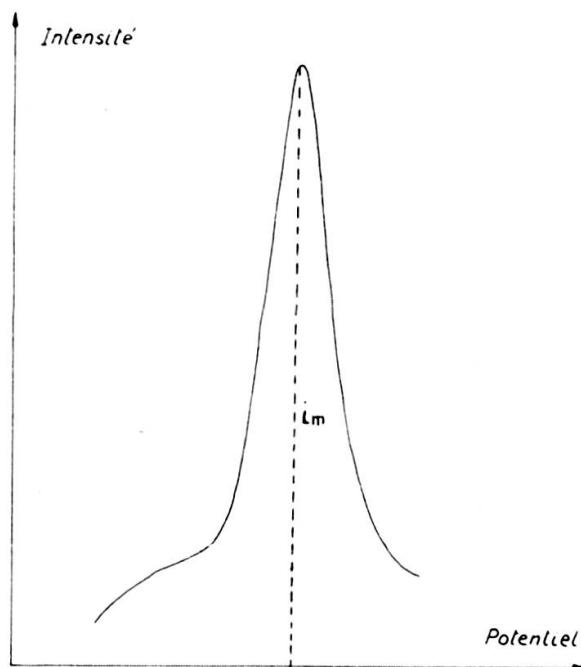
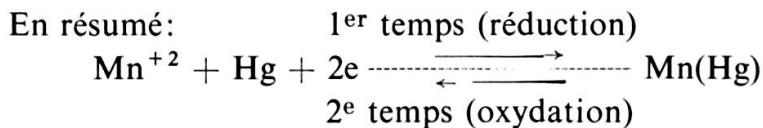


Fig. 1.



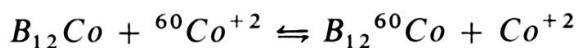
Dans un second temps, on applique à la goutte de mercure un potentiel E décroissant ce qui provoque une remise en solution (oxydation) du manganèse. Il en résulte un courant i qu'on enregistre (fig. 1) et dont la valeur maximum i_m est proportionnelle à la concentration du manganèse.

En fait la méthode n'avait pas été appliquée au manganèse à ce jour car le comportement électrochimique de ce métal est très complexe. Aussi la mise au point a-t-elle exigé une étude systématique des divers facteurs intervenant au cours de l'électrolyse tels que l'effet: de l'agitation de la solution, de la grosseur de la goutte, du temps d'électrolyse, de la concentration des ions Mn^{+2} etc., suivie d'un examen approfondi de la courbe de réoxydation. Avec cette méthode Ed. Martin a pu doser $0,01 \pm 0,0005 \mu\text{g}$ de manganèse dans des solutions pures. Une étude est en cours pour rechercher les cations gênants et les moyens de les masquer afin d'appliquer cette méthode à la détermination ultra-traces de ce métal dans divers échantillons.

L'eau est depuis toujours le solvant de prédilection des analystes, en chimie minérale du moins. Selon les cas elle est acide ou base, oxydant ou réducteur, elle

hydrate les ions et se polymérisé car elle est constituée de molécules polaires. Ces propriétés très particulières ne favorisent pas toujours les déterminations analytiques. C'est pourquoi l'emploi de solvants non aqueux se développe rapidement depuis quelques années, et bien que le mécanisme des réactions dans de tels milieux soit encore mal connu, ouvre à la chimie analytique de vastes horizons. Donnons un exemple: il existe très peu de composés ou complexes minéraux fluorescents en milieu aqueux, par contre la plupart des solutions présentent une fluorescence due aux traces d'impuretés organiques qui s'y trouve, ce qui limite les applications de cette méthode intéressante tant par sa grande sensibilité que par sa sélectivité. Les travaux que nous avons effectués avec M. et M^{me} Marcantonatos ont montré qu'en milieu sulfurique concentré par exemple, le bore forme des complexes stables sélectifs et très fluorescents, et que ces solutions sont exemptes de radiations parasites. Parmi les douze dérivés de la benzophénone étudiés, l'hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4'-benzophénone est la plus sensible, elle permet de doser de 0,0003 µg/ml à 0,04 µg/ml de bore, aucun élément ne gêne cette détermination. Une étude des spectres d'émission, d'excitation et d'absorption des douze complexes permettra de se faire une idée de leur structure et de l'influence de tel ou tel groupement sur leurs propriétés fluorescentes.

Les traces de vitamine B12 jouent un rôle important en biologie. Pour les doser on dispose de plusieurs méthodes microbiologiques très sensibles, mais délicates. Par contre les méthodes chimiques proposées sont peu précises. Chargés du contrôle des vitamines dans les produits pharmaceutiques pour l'O.I.C.M., nous avons établi une méthode chimique rapide et sensible au µg, basée sur le fait que cette vitamine est la seule à renfermer du cobalt. Nous avions précédemment réussi à doser jusqu'à 0,01 µg de ce métal avec le nitroso-sel-R en spectrophotométrie. Il devait donc être possible de déterminer la concentration de B12, renfermée dans un échantillon, en dosant le cobalt qu'elle renferme. MM. Saba et Galiounghi se sont attachés à ce problème qui présente bien des difficultés. En effet, 1 µg de B12 ne renferme que 0,04 µg de cobalt. Pour d'aussi faibles quantités, l'emploi des traceurs radioactifs est le seul moyen permettant de déterminer les pertes au cours de chaque opération analytique. Nous avons donc utilisé le cobalt-60 ionique (⁶⁰Co⁺²) d'une part et la B12 marquée au cobalt-60 d'autre part. Encore fallait-il qu'il n'y ait pas d'échange isotopique:



nous avons montré qu'après plusieurs mois, la B12 mise en contact avec ⁶⁰Co⁺² ne devient pas radioactive.

En second lieu nous avons établi une méthode « ultraquantitative » de séparation B12-cobalt ionique. En effet cet ion accompagne très souvent la B12 dans les préparations pharmaceutiques, dans un rapport Co⁺²/B12 qui peut aller jusqu'à 1000. Soit 0,04 µg de cobalt lié pour 1000 µg de cobalt ionique. Une telle séparation n'a donc rien de commun avec celles mises en jeu dans l'analyse classique. En effet pour

que l'erreur ne dépasse pas 5% il faut que sur les 1000 μg de Co^{+2} , il n'en reste, avec la B12, après séparation, que 0,002 μg ($2 \cdot 10^{-9}$ g). Il y a quelques années il eut été impossible de résoudre un tel problème. Actuellement grâce à l'addition de traceur radioactif ($^{60}\text{Co}^{+2}$) nous avons montré qu'une telle séparation était possible sur échangeurs d'ions (résine amberlite X597). Celle-ci fixe la B12, sans retenir l'ion cobalt. Après le quatrième lavage, le liquide qui s'écoule de la colonne n'est plus radioactif. Pourtant 4% de l'activité initiale du $^{60}\text{Co}^{+2}$ est perdue. Il est évident que si celui-ci se retrouve avec la B12 après séparation, la méthode est inutilisable. Heureusement lorsqu'on élue la B12 de la colonne avec le dioxane-chlorhydrique, la solution qui s'écoule ne présente aucune activité. Le cobalt ionique perdu a donc été fixé irréversiblement sur la résine (celle-ci présente en effet une certaine radioactivité).

La séparation effectuée il faut détruire la B12 pour en libérer le cobalt. Or lorsqu'on fait une calcination on ne retrouve pas de cobalt; est-il perdu par volatilisation ? non, car si on effectue cette désagrégation sur la B12 marquée au cobalt-60, on constate que celui-ci reste adsorbé quantitativement et irréversiblement sur les parois du creuset. Nous avons donc été contraints de détruire la B12 par voie humide avec l'acide perchlorique. Dans ces conditions on dose sans difficulté des quantités de B12 de l'ordre du μg avec une précision de $\pm 8\%$.

La méthode par activation aux neutrons est certainement l'une des meilleures pour le dosage d'ultratraces. L'institut de Physique de notre Université possède un réacteur. Il nous a donc été possible de développer cette technique dont nous montrerons les avantages par des exemples pris parmi nos travaux. Ce réacteur donne un flux maximum assez faible de $10^9 \text{n/cm}^2/\text{sec}$ pendant un temps relativement court. Or la sensibilité du dosage est directement proportionnelle au flux. Elle dépend aussi de la nature de l'isotope irradié (par la section efficace) et du temps d'activation.

La formule :

$$A_t = N_0 f \sigma t \theta \underbrace{\left(1 - e^{-0,693 t/T}\right)}_S \quad (1)$$

A_t = Activité après t (temps d'irradiation)

N_0 = nombre d'atomes soumis à l'irradiation

f = flux/ $\text{n/cm}^2/\text{sec}$

T = période de l'isotope radioactif

σ = section efficace

t = temps d'irradiation

θ = fraction isotopique

montre que S qui dépend uniquement du rapport t/T , varie de 1 à 0. Comme la pile, au maximum de sa puissance, ne peut fonctionner que pendant une heure environ, et comme le rapport t/T doit être aussi grand que possible afin que $S \rightarrow 1$, on doit,

si on désire une sensibilité suffisante, utiliser des isotopes à courtes et très courtes périodes (de l'ordre de la minute ou au plus de l'heure).

Cette méthode de dosage basée sur les isotopes de courtes périodes présente de grands avantages. Elle est rapide car l'irradiation est de courte durée, on ne risque pas les contaminations radioactives puisqu'après quelques heures, l'isotope a disparu; pour cette même raison, les ingestions de cette substance ne présentent pratiquement pas de danger, enfin la durée d'occupation de la pile, fort coûteuse, est considérablement diminuée.

Par contre il faut disposer de méthodes très rapides de séparation car pour chaque période qui s'écoule, la sensibilité de la méthode diminue de moitié.

Lorsqu'on irradie un échantillon renfermant un certain nombre d'éléments, ce qui est généralement le cas, il se forme outre l'isotope radioactif désiré, un nombre souvent important d'autres atomes instables qu'il s'agit d'éliminer. On peut évidemment jouer sur le temps d'irradiation (t), c'est-à-dire éviter, par exemple, la formation en quantité appréciable d'isotopes de longue période en faisant t aussi petit que possible. De plus dans le cas d'isotopes émetteurs de rayons γ (ces rayons sont monochromatiques) on établit le spectre qui présente des pics caractéristiques de l'isotope à doser, dont la hauteur (intensité) est proportionnelle à la concentration. Si tous ces moyens de séparation ne sont pas suffisants (c'est le 80 % des cas), il faut avoir recours à des méthodes chimiques très rapides comme l'extraction par exemple. Nous avons appliqué cette dernière, avec W. Haerdi et J. Vogel, au dosage de traces de cobalt dans les aciers 18/8 par formation de ^{60m}Co dont la période est de 10,5 min. Cet exemple nous permettra de montrer en outre, comment il est possible de déterminer exactement les pertes effectuées au cours de l'analyse. Ces dernières sont en effet inévitable dans cette course contre la montre. Dans chaque cas, il faut faire un choix et pour les très courtes périodes, il est préférable d'augmenter les pertes si de ce fait on gagne quelques minutes dans les opérations analytiques. Une étude préalable nous a permis (au moyen de nomogrammes, voir plus loin), connaissant la composition approximative de cet acier, les σ et θ des divers éléments qu'il renferme, de calculer l'activité de tous les isotopes radioactifs formés dans des conditions d'irradiation déterminées. Dans notre cas seuls le manganèse et le fer gênent. Tous les autres ont une activité très inférieure à celle du cobalt-60m. Une séparation s'impose, qui doit être précédée d'une mise en solution. Il faut faire vite car toutes les 10 min on perd la moitié de l'activité, donc de la sensibilité. On procède ainsi: après 15 min d'irradiation à la pile, on dissout l'acier dans l'acide chlorhydrique et on ajoute un peu de fluor pour complexer le fer, on abaisse ainsi le potentiel ox-red du système et diminue de ce fait le temps nécessaire à cette opération. Pour éliminer les ions gênants (Fe et Mn) le cobalt est extrait dans le benzène comme complexe α -nitroso- β -naphtol et l'activité γ de cette solution est mesurée au compteur à scintillation. Si on fait le bilan du temps de cette analyse, on a: 15 min pour l'irradiation, 10 min pour la dissolution, 5 min pour l'extraction, 5 min pour le spectre γ .

Expliquons maintenant comment nous avons déterminé les pertes qui peuvent s'élever à plus de 30 %. Avant l'irradiation on introduit des traces de cobalt-60 (période $T = 5,2$ ans) dont le spectre γ comprend deux pics à 1,17 et 1,33 MeV. On mesure la hauteur (h_1) de l'un d'eux. Au cours de l'irradiation il ne se forme que du Co-60m ($T = 10,5$ min) et des quantités non décelables de Co-60 et d'activité négligeable. Après toutes les opérations analytiques l'activité (h_x) du cobalt 60m

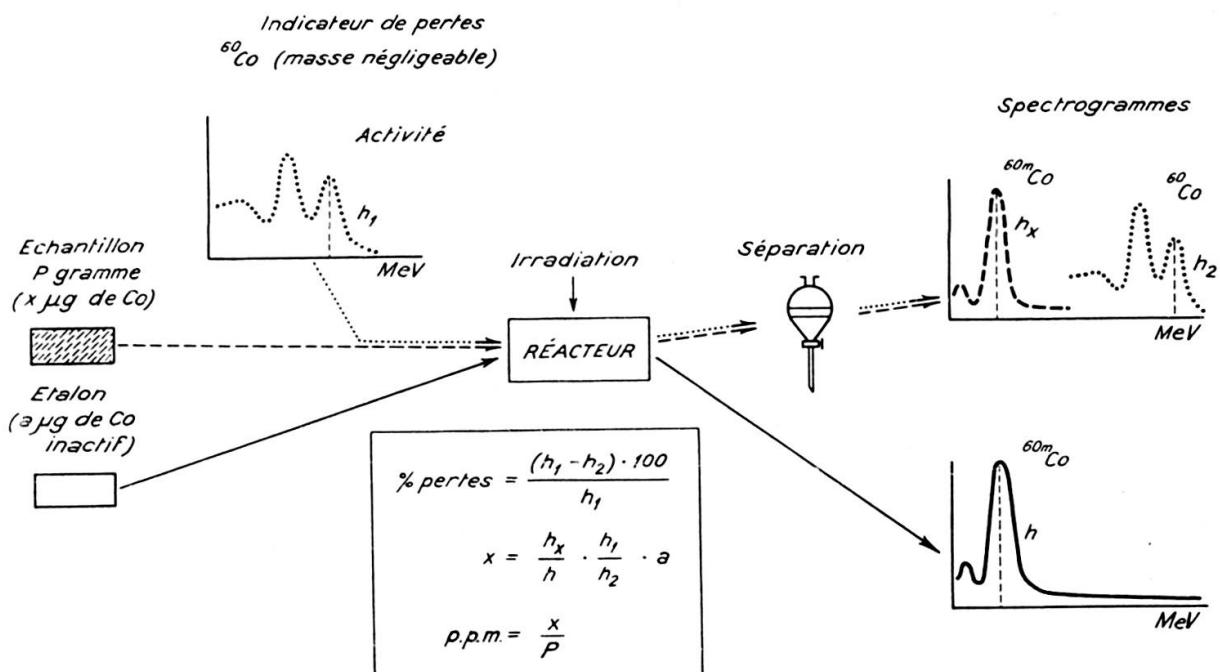


Fig. 2.

Dosage de traces par activation d'Isotopes à courte période

est mesurée sur le pic de 0,059 MeV, puis celle du Co-60 sur le pic 1,17 ou 1,33 MeV (h_2). Partant de h_1 et h_2 on calcule très exactement les pertes (v. fig. 2). La quantité de cobalt de l'échantillon est calculée à partir de l'activité de l'étalon (h), de celle du Co-60m (h_x), en tenant compte, de t' , des pertes et de la prise initiale p . Cette méthode permet de doser 0,05 μg de cobalt avec une précision de $\pm 7\%$.

Dans certains cas les séparations ne sont pas nécessaires. C'est ainsi que nous avons montré, avec W. Haerdi et Ed. Martin qu'on pouvait doser le vanadium dans l'acier 18/8 comme ^{52}V ($T = 3,76$ min) sans séparation car en mesurant l'activité sur le pic 1,43 MeV de cet isotope, on évite les effets gênants de tous les autres éléments. Une difficulté se présente pourtant: lorsqu'on mesure l'activité d'un isotope de si courte période, il faut tenir compte de la décroissance au cours du comptage. Nous avons donc établi une formule permettant de le faire:

$$\log \frac{N_t t_a'}{n} = 0,30203 t'/T$$

t' étant le temps au début du comptage
 t_a le temps de comptage
 N_t l'activité à la fin de l'activation
et n l'activité recherchée

W. Haerdi a établi des nomogrammes dont l'emploi rendra de très grands services à ceux qui utilisent les méthodes par activation. En effet la formule classique d'activation (p. 277) ne permet pas de déterminer l'activité réelle mesurée pour un isotope déterminé car elle ne tient pas compte du rendement du détecteur, de celui dû au rayonnement et du facteur de décroissance. Une formule a été établie grâce à laquelle on peut calculer le nombre réel d'impulsions enregistré sur un photopic.

Elle comprend l'activité relative de saturation ($f_E = \frac{\sigma \theta \epsilon \chi}{M} \cdot 0,602$) * qui est une constante pour un rayonnement gamma émis par un radioisotope donné, le facteur de saturation ($f_s = 1 - e^{-0,693t/T}$) et le facteur de décroissance ($f_D = e^{-0,693t'/T}$). Partant de ces formules un nomogramme a été établi permettant la détermination rapide : a) des éléments à considérer comme gênants lors d'un dosage et de se rendre compte de l'importance de l'interférence due à chacun d'eux; b) des meilleures conditions d'irradiation et de décroissance pour éliminer au maximum ces interférences; c) des limites de dosage de chaque élément.

Soit $n_R = F_E \cdot f_s \cdot f_D$, n_R représentant le nombre relatif d'impulsions (c'est-à-dire le nombre d'impulsions obtenu sans tenir compte du flux de neutrons utilisé). Il est possible d'établir au moyen des nomogrammes, une relation entre ces quatre variables (n_R , f_E , f_s et f_D), par des abaques cartésiens superposés.

Sur un diagramme (G) chaque point représente un radioisotope dont l'abscisse donne la période et l'ordonnée la valeur de f_E . Sur un premier transparent (papier à l'acétate) on reproduit la courbe d'activation et sur un second, la courbe de décroissance. Le module des échelles logarithmiques doit être identique pour les trois représentations. En superposant les deux transparents au diagramme (G) et en les déplaçant il est possible de déterminer sans difficulté et rapidement les radioisotopes susceptibles (à poids égal) de gêner et ainsi on choisit t et t' afin que cet effet soit minimum.

La chimie analytique moderne classique ne survivra que si elle parvient à établir des méthodes d'analyses très rapides. Dans le cas des isotopes à très courtes périodes c'est une condition sine qua non, un impératif absolu. Les mises en solution, les séparations sont trop lentes. Pour résoudre ce problème nous ne pensons pas qu'on puisse avoir recours à des méthodes générales car trop de facteurs

* χ = rendement du compteur
 ϵ = rendement de l'émission gamma
 M = poids atomique
 t' = temps de décroissance

entrent en jeu. Chaque cas doit être étudié pour lui-même. Nous sommes parvenus, avec E. Lœpfe, par exemple, à doser l'argent, par l'activation à la pile dans divers échantillons en présence d'éléments gênants, en quelques minutes, et avec une bonne précision en se basant sur les considérations suivantes. Il s'établit entre une solution renfermant des traces d'argent radioactif et le mercure métallique l'équilibre: $Hg + Ag^* \rightleftharpoons Hg(Ag^*) + Hg^{+2}$ (ou Hg_2^{+2}) et on constate que toute l'activité (Ag^{+*}) passe dans le mercure. Par un système de vibration approprié il est possible d'effectuer cet échange quantitativement, en moins de 2 min et seuls les éléments dont le potentiel ox-red est plus élevé que celui du mercure (Pt, Pd, Au) accompagnent l'argent. Si l'analyse de cet élément est basée sur l'isotope ^{110}Ag dont la période est de 24 sec, Pt, Pd et Au ne gênent pas, car ils ne s'activent pratiquement pas. Dans ces conditions la méthode est sélective, très sensible et très rapide. Une étude nous a aussi montré que par l'utilisation des complexes de constantes appropriées, il est possible d'appliquer cette méthode à d'autres éléments.

Si notre laboratoire s'est spécialisé dans le dosage de traces c'est que celles-ci jouent un rôle de plus en plus important dans une foule de domaines parmi lesquels la métallurgie, la chimie, la biologie et la médecine. Elles interviennent dans la corrosion, elles s'activent dans les réacteurs, elles modifient les propriétés des transistors et des alliages, elles interviennent dans le métabolisme et dans une foule de phénomènes encore inexpliqués. Nous avons montré par quelques exemples comment il est possible de doser des quantités d'éléments de l'ordre du microgramme et du sub-microgramme mais nous n'avons pu relater les difficultés qu'il faut surmonter pour éviter les contaminations provenant de l'air et des réactifs pro anal qui renferment souvent beaucoup plus de l'élément à doser que l'échantillon.

*Laboratoires de Chimie minérale et analytique
de l'Université de Genève.*
