

010

INSTITUT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DES PECHES MARITIMES
rue de l'Île d'Yeu
B. P. n° 1049
44037 NANTES CEDEX

=====

IFM.3 Pollutions

ETUDE CRITIQUE DES TECHNIQUES D'ANALYSE
UTILISEES POUR LA MESURE DES POLLUTIONS
EN MILIEU MARIN

Micropolluants inorganiques

par
Yves THIBAUD

NANTES, juillet 1975

ETUDE CRITIQUE DES TECHNIQUES D'ANALYSE
UTILISEES POUR LA MESURE DES POLLUTIONS
EN MILIEU MARIN

Micropolluants inorganiques

par
Yves THIBAUD

S O M M A I R E

- - - - -

2ème PARTIE - MICROPOLLUANTS INORGANIQUES

- - - - -

1. PRE-TRAITEMENT DES ECHANTILLONS	3
1.1. Cas de l'eau de mer	3
1.1.1. Flacons destinés aux prélèvements des échantillons	3
1.1.2. Séparation des matières en suspension	4
1.1.3. Acidification	5
1.1.4. Conservation à basse température	6
1.1.5. Pré-concentration	6
1.2. Cas des matières en suspension dans l'eau de mer et des sédiments	7
1.3. Cas des organismes marins	7
1.3.1. Conservation de l'échantillon	7
1.3.2. Préparation de la prise d'essai	8
2. TECHNIQUES ANALYTIQUES EN USAGE	8
2.1. La minéralisation	9
2.1.1. Eau	
2.1.2. Matières en suspension, sédiments produits biologiques ..	9
2.1.2.1. Voie humide	10
2.1.2.2. Voie sèche	11
2.2. La purification des solutions à analyser	11
2.3. La mesure	11
2.3.1. Spectrocolorimétrie	11
2.3.2. Méthodes électrochimiques	12
2.3.3. Méthodes d'absorption atomique	13
2.3.4. Méthodes d'émission et de fluorescence X.....	15
2.3.5. Analyses par activation neutronique	15
3. AVANTAGES RESPECTIFS DES DIFFERENTES METHODES	15
3.1. Caractéristiques des différentes méthodes	16
3.2. Méthodes les plus utilisées actuellement	19
4. CONCLUSIONS	23
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	50

=====

2ème PARTIE - MICROPOLLUANTS INORGANIQUES

INTRODUCTION

— La détermination des teneurs en métaux lourds dans le milieu marin, notamment du mercure, du plomb et du cadmium, revêt de nos jours une certaine importance ; leurs niveaux dans l'eau de mer et les organismes qui y vivent sont pour une région marine déterminée, des indices de sa contamination.

Pour effectuer l'analyse de ces métaux qui existent à l'état de traces, les divers laboratoires, qu'ils soient de recherche ou de contrôle, utilisent un certain nombre de méthodes.

Le présent travail est un examen critique, et une comparaison de ces méthodes à partir de la bibliographie.

Nous examinerons successivement le pré-traitement des échantillons, les techniques analytiques en usage et les avantages respectifs des différentes méthodes. —

./.....

1. PRE-TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

Avant le dosage en laboratoire d'éléments traces et de métaux en particulier, des pré-traitements sont en général nécessaires.

Ils sont utiles dans le cas de l'eau de mer pour assurer la conservation des prélèvements. Les échantillons d'organismes marins doivent être également convenablement préparés avant l'analyse proprement dite.

1.1. Cas de l'eau de mer

1.1.1. Flacons destinés aux prélèvements des échantillons

Afin d'éviter toute contamination métallique au cours du prélèvement, du transport et de la conservation des échantillons, on utilise des flacons ou des bouteilles en matière plastique, notamment en polyéthylène et parfois même en téflon (1).

Avant leur emploi ces flacons sont lavés avec des solutions acides et soigneusement rincés à l'eau distillée.

A titre d'exemple, quelques modes opératoires peuvent être cités.

On effectue par exemple (2) un premier rinçage avec de l'acide chlorhydrique composé de 1 partie de la solution commerciale pour 4 parties d'eau permutée ; puis, ensuite 2 rinçages avec de l'eau permutée amenée à pH = 1 par HCl, en laissant séjourner dans les flacons l'eau du deuxième lavage pendant environ 12 heures ; finalement on rince à l'eau permutée.

Un procédé différent, utilisé aussi pour des récipients en polyéthylène consiste à nettoyer les flacons avec de l'acide nitrique dilué à 50 %, puis à les traiter avec une solution de pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium afin de complexer les ions métalliques ; les flacons sont rincés avec de la méthylisobutylcétone et lavés finalement à l'eau distillée (3).

Un traitement acide des flacons en polyéthylène a été par ailleurs préconisé dans le cas particulier du plomb ; les flacons sont laissés pendant 10 heures à 55° C en contact avec une solution à 1 % en poids de HCl 10 N, puis ils sont rincés à l'eau désionisée (1).

./.....

De plus et en général, les flacons sont rincés à l'eau de mer au moment même des prélèvements.

Toujours pour éviter les contaminations métalliques au cours des prélèvements, on utilise parfois à bord même des navires, des pompes entièrement construites en polypropylène et en téflon (4).

1.1.2. Séparation des matières en suspension

Dans la plupart des cas, l'eau de mer est filtrée ou centrifugée pour éliminer les matières en suspension.

Une raison de cette séparation réside simplement dans le fait que les matières en suspension constituent une phase entièrement différente de la phase aqueuse et qu'il est souhaitable en conséquence d'examiner l'une et l'autre isolément.

Cette séparation se justifie d'autre part, par le fait que les quantités de particules en suspension dans l'eau de mer sont fonction de facteurs tels que : débits des fleuves, vitesses des courants, marées, mouvements des navires, tempêtes, facteurs que dans la plupart des études, on souhaite éliminer.

Dans le cas particulier des métaux lourds qui sont fortement retenus par les matières en suspension, on conçoit de plus que la présence de particules puissent modifier la reproductibilité des résultats d'analyses.

La filtration est beaucoup plus utilisée que la centrifugation. Elle est effectuée généralement à l'aide de filtres en cellulose dont les porosités sont de 0,22 , 0,45 et 0,80 μ .

La filtration est préférable à la centrifugation dans le cas des eaux ayant de faibles quantités de matières en suspension. Toutefois et à l'inverse, la centrifugation est préférable pour des eaux fortement chargées.

Ces opérations sont effectuées dans la mesure du possible à bord des navires, sur les lieux de prélèvements, afin d'éviter les transformations au cours du transport et de la conservation.

Lorsqu'elle est difficile à réaliser à bord, par suite des mouvements du navire, de l'exiguité des lieux, ou d'une insuffisance d'équipement, la séparation par filtration ou centrifugation est effectuée en laboratoire au moment de l'arrivée des échantillons.

Dans le cas du plomb tout au moins, une telle manière de procéder n'introduirait pas d'erreurs importantes dans les résultats. On a constaté, en effet, que 3 mois après les prélèvements, l'augmentation de la concentration en plomb d'une eau de mer non filtrée due à la redissolution du métal fixé sur les particules, était relativement faible (1).

Il n'en est pas moins préférable de réaliser la séparation des matières en suspension sur les lieux mêmes des prélèvements.

La séparation par filtration doit être faite sur des filtres de porosité déterminée afin que soit réalisée une certaine cohérence dans les études. Des différences dans les résultats ont été obtenues pour : Hg, Cd, Cu et Zn du seul fait de différences dans les porosités (5).

Les plus utilisées sont les porosités 0,22 et 0,45 μ ; 0,45 μ semble actuellement plus utilisée que 0,22 μ .

1.1.3. Acidification

Après filtration, les échantillons sont la plupart du temps acidifiés.

De cette manière on évite les précipitations et le dépôt des métaux lourds sur les parois des récipients.

Il a été montré en effet, qu'une certaine proportion de zinc ou de plomb était fixée sur les parois de flacons en plastique ayant servi au transport d'eau de mer. Cette rétention a été de plus, interprétée comme une capacité d'échange d'ions entre l'eau et la matière plastique (6).

L'acidification consiste simplement à ajouter à l'échantillon de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique dilué. Parfois l'échantillon est amené à un pH voisin de 5 ; plus généralement il est amené à un pH de 1 ou de 2 (6) (3).

./.....

Cette opération est effectuée parfois sur les lieux de prélèvements, parfois au laboratoire.

Contrairement à la séparation des matières en suspension qui doit être effectuée dans la mesure du possible à bord des navires, l'acidification peut être réalisée sans inconvénients en laboratoire, et même longtemps après les prélèvements.

Dans le cas du dosage de Pb à partir d'échantillons conservés en récipients de polyéthylène ou de téflon, un traitement "acide doux" en laboratoire a été préconisé ; il consiste à acidifier à 0,1 % par HCl, puis à chauffer à 55° C pendant 24 heures (1).

1.1.4. Conservation à basse température

Les échantillons sont parfois gardés à faible température, soit dans un réfrigérateur, soit dans un congélateur.

Une telle précaution peut paraître inutile dans le cas des métaux lourds ; le rôle direct de ce traitement étant d'éviter les transformations de composés de l'azote tels que nitrites et nitrates, et des composés organiques. Indirectement toutefois et en vue de la recherche des métaux elle pourrait assurer une certaine préservation des échantillons (4).

La conservation à basse température aurait toute son importance dans les cas où la filtration sur les lieux de prélèvements serait impossible. L'échantillon devrait même, dans ces conditions, être congelé dans les 2 heures qui suivent le prélèvement (3).

1.1.5. Pré-concentration

Parfois les échantillons sont concentrés pour faciliter les recherches ultérieures des métaux traces.

Un procédé simple de pré-concentration consiste à précipiter tous les métaux sous leurs formes d'hydroxydes en ajoutant de l'hydroxyde de magnésium. Après décantation, l'eau surnageante est éliminée par aspiration ; puis le précipité est dissous par un acide et gardé dans un flacon(3).

Le procédé suivant a été par ailleurs utilisé à bord de navires ; il consiste à fixer les métaux lourds autres que le mercure sur une petite colonne de résine cationique échangeuse d'ions, par passage d'environ 10 litres d'eau de mer. Les colonnes ont été conservées tel quel avant d'être examinées au laboratoire. Elles ont été aussi traitées initialement avec du chloroforme pour prévenir les développements bactériens (7).

La pré-concentration n'est pas toujours nécessaire ; les procédés indiqués précédemment doivent évidemment être adaptés aux moyens dont on dispose à la fois à bord et au laboratoire.

1.2. Cas des matières en suspension dans l'eau de mer et des sédiments

Afin d'éviter toute contamination métallique les prélèvements sont conservés dans des tubes ou des capsules en polyéthylène.

Les filtres ayant servi aux filtrations sont lavés à l'eau distillée. Ceci avant d'effectuer la minéralisation ultérieure des filtres et des particules.

Pour ce qui est des sédiments une séparation granulométrique est souvent effectuée. Les teneurs en métaux lourds sont alors exprimées pour une classe granulométrique déterminée.

Les échantillons sont souvent séchés à 105° C, les teneurs étant par la suite exprimées par rapport à la matière sèche.

1.3. Cas des organismes marins

1.3.1. Conservation de l'échantillon

Les échantillons biologiques sont généralement conservés à faible température, simplement pour limiter leur altération. Le plus souvent ils sont congelés à des températures allant de - 15 à - 20° C après avoir été emballés dans un sac en plastique pour éviter leur déshydratation.

./.....

Les poissons sont donc congelés aussitôt après la pêche, puis ils sont gardés ainsi au laboratoire jusqu'à leur préparation pour analyses.

1.3.2. Préparation de la prise d'essai

Pour ce qui est des poissons, les métaux sont recherchés le plus souvent sur le muscle qui est la partie consommable ; ils sont donc dépecés après décongélation.

Dans le cas particulier des coquillages les métaux sont recherchés seulement sur la chair qui, dans ce cas, est égouttée après décongélation.

L'homogénéité des échantillons est obtenue par broyage de la chair ; les analyses sont effectuées sur une partie du broyat.

Quelques fois et avant broyage, les échantillons sont desséchés par chauffage à une température un peu supérieure à 100° C.

Les teneurs sont exprimées assez rarement par rapport à la matière sèche. La plupart des auteurs les indiquent en mg/kg de poids frais.

2. TECHNIQUES ANALYTIQUES EN USAGE

Les procédés de traitements des échantillons qui sont employés au stade de l'analyse en laboratoire sont nombreux.

Nous avons résumé et classé un certain nombre de ces procédés sur des tableaux différents, pour l'eau, pour les matières en suspension, les sédiments et pour les produits biologiques.

./...

Sur ces tableaux donnés en ANNEXE, nous avons nettement distingué les diverses étapes que comprend généralement le déroulement des analyses :

- un traitement chimique dont le rôle est la plupart du temps la destruction de la matière organique : la minéralisation,
- les traitements dont le but est de purifier et de concentrer le métal recherché : la purification,
- la détermination proprement dite : la mesure.

Diverses précautions doivent être prises durant toute l'analyse pour éviter les contaminations métalliques. La vaisselle en particulier, est traitée de la même façon que les flacons de prélèvements : souvent, en plus du lavage habituel, elle est rincée avec des solutions acides en laissant séjourner l'une d'elles pendant environ 12 heures, puis elle est lavée à l'eau distillée.

2.1. La minéralisation

Le rôle de la minéralisation est de détruire les matières organiques et de libérer les métaux de leurs associations en les amenant à leur état ionique le plus oxydé.

2.1.1. Eau

Dans le cas du mercure dont les associations organiques sont bien connues, une minéralisation de l'eau est presque toujours effectuée. On utilise l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou un mélange des deux, ainsi que divers oxydants tels que le brome, le chlore, le persulfate de potassium et surtout le permanganate de potassium.

Une simple acidification est généralement suffisante pour les autres métaux.

2.1.2. Matières en suspension, sédiments, produits biologiques

Les conditions de minéralisation dans le cas des produits solides, sont notablement différentes de celles utilisées pour l'eau. Les destructions se font, soit par voie humide, soit par voie sèche.

2.1.2.1. Voie humide

On utilise des mélanges d'acides concentrés et d'oxydants.

L'acide sulfurique est employé principalement lorsque le mercure doit être recherché. En mélange avec un autre acide et un oxydant, il donne entière satisfaction.

L'acide sulfurique est moins utilisé pour la recherche des autres métaux, son utilisation n'est pas recommandée pour des échantillons contenant des quantités appréciables de métaux alcalino-terreux (milieu marin) qui donnent des sulfates insolubles adsorbant des quantités considérables de métaux traces.

Les acides chlorhydrique et perchlorique ne sont pas utilisés d'une manière générale pour la recherche du mercure, du simple fait de la volatilité du chlorure mercurique susceptible de se former en cours de minéralisation.

Par contre, l'acide chlorhydrique est utilisé dans le cas de la recherche du plomb, du cadmium, du cuivre et du zinc.

L'acide perchlorique est très déconseillé lorsqu'on prévoit d'effectuer une concentration par extraction avec le pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium dans la méthylisobutylcétone en vue de la vaporisation de la phase organique dans la flamme d'un appareil d'absorption atomique (102).

L'acide fluorhydrique est utilisé en vue des dosages de : Pb, Cd, Cu et Zn, mais dans le cas très particulier des sédiments.

L'acide nitrique seul ou en mélange avec un autre acide, ou un oxydant, est souvent utilisé.

Une minéralisation par voie humide nécessite en général un chauffage à ébullition douce pendant plusieurs heures. Toutefois dans le cas du mercure un chauffage beaucoup plus faible (50 - 60° C) est suffisant.

•/.....

2.1.2.2. Voie sèche

La calcination n'est pas utilisée lorsque le métal recherché ou ses composés sont volatils, comme par exemple dans le cas du mercure.

Dans les autres cas, l'échantillon d'abord séché est chauffé à température élevée (vers 450° C), puis le résidu est repris par un acide.

2.2. La purification des solutions à analyser

Bien que la mesure soit parfois effectuée directement sur l'échantillon (eau) ou sur la solution résultant de la minéralisation (produits biologiques), la plupart du temps les solutions soumises à l'analyse sont purifiées avant le dosage proprement dit.

On sait que le rôle de ce traitement de purification est double ; d'abord éliminer les composés étrangers qui gênent les mesures en créant des interférences, ensuite augmenter la concentration des métaux recherchés.

Comme les procédés de minéralisation, les traitements de purification dépendent des métaux que l'on se propose de déterminer, mais ils dépendent surtout des méthodes de mesure que l'on doit utiliser ultérieurement.

2.3. La mesure

Les moyens de mesure utilisés font appel à diverses méthodes physiques d'analyses qui sont classiques et bien connues.

2.3.1. Spectrocolorimétrie

En spectrocolorimétrie le composé coloré caractéristique du métal doit être suffisamment stable selon le solvant et le pH fixés dans les conditions opératoires. Il doit aussi et surtout avoir une absorption relativement plus élevée que les absorptions d'autres composés présents dans la solution.

Si cette dernière condition n'est pas remplie, la méthode colorimétrique est non spécifique et peu sensible.

On y remédie en favorisant la formation du composé coloré correspondant au seul métal auquel on s'intéresse, par exemple en modifiant les conditions d'extraction, le choix du solvant ou celui de la longueur d'onde.

On peut aussi masquer les ions étrangers en les complexant ou en les éliminant plus directement par précipitation.

Les étapes de concentration et de purification qui précèdent la mesure, ont dans le cas de la spectrocolumétrie beaucoup d'importance ; elles sont plus nécessaires que pour d'autres méthodes.

Le métal est toujours extrait dans une phase organique, le plus souvent à l'aide de la dithizone. Toutefois, dans le cas particulier du cuivre on utilise souvent le diéthylthiocarbamate de sodium. L'extraction est parfois précédée d'une étape de purification sur une résine échangeuse d'ions.

Notons que la méthode colorimétrique se prête très bien à l'automatisation (105). L'automatisation est même très souhaitable du fait de la très bonne reproductibilité que l'on obtient mécaniquement concernant les conditions d'extraction, le pH, le volume des solutions, le contrôle du temps et de la température.

2.3.2. Méthodes électrochimiques

En polarographie classique on fait varier une tension électrique entre deux électrodes plongeant dans la solution qu'on se propose d'examiner. Le courant de diffusion qui est enregistré simultanément sur une courbe intensité-potentiel, est proportionnel à la concentration de l'espèce oxydée ou réduite.

L'application de la polarographie classique comme celle de la polarographie à impulsions et de la polarographie différentielle à impulsions, aux analyses de Pb, Cd, Cu et Zn dans les eaux naturelles, demande toujours une concentration préalable. Celle-ci consiste souvent à effectuer un passage sur une résine échangeuse d'ions ; parfois même une extraction par la dithizone (1).

Dans la méthode de la redissolution anodique on opère en deux temps. Les ions présents au sein de la solution sont dans une première étape déposés à la surface de l'électrode en appliquant un potentiel négatif (électro-déposition) ; puis dans une deuxième étape, le potentiel est appliqué linéairement dans un sens positif. Au moment de sa redissolution chaque métal donne lieu à un passage de courant qui est proportionnel à sa concentration.

Ce procédé permet d'atteindre une meilleure sensibilité que celles obtenues par les autres méthodes électrochimiques ; parfois même des mesures ont été faites sans concentration préalable dans les eaux naturelles.

En redissolution anodique la préparation des électrodes doit être effectuée soigneusement ; elles sont confectionnées avec des composés du graphite et du carbone sur lesquels un film de mercure est déposé.

L'utilisation des méthodes électrochimiques demande beaucoup d'expérience ; de telle sorte que leur mise en oeuvre est assez délicate. Elles se prêtent par ailleurs difficilement à une automatisation.

Toutefois, la redissolution anodique peut être employée sans qu'une étape préliminaire de concentration soit nécessaire. Un autre avantage de cette méthode est qu'elle permet de déterminer simultanément plusieurs métaux, notamment : Pb, Cd, Cu et Zn, sur le même échantillon.

2.3.3. Méthodes d'absorption atomique

En spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme, une source de radiation d'une longueur d'onde spécifique du métal à doser, traverse une flamme, généralement air/acétylène, dans laquelle les solutions des échantillons sont vaporisées.

La quantité de radiation absorbée ou absorbance est proportionnelle à la concentration des atomes dans l'état fondamental.

L'absorption atomique avec flamme est très utilisée pour doser les métaux notamment le plomb, le cadmium, le cuivre et le zinc.

Elle nécessite généralement une étape de séparation. Les analyses par "atomisation" directe sont impossibles notamment dans l'eau de mer, du fait principalement des fortes interférences dues à NaCl.

Généralement, le métal est complexé puis extrait dans une phase organique, laquelle est ensuite vaporisée dans la flamme du spectrophotomètre. Le plus souvent le complexant est le pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium et le solvant, la méthylisobutylcétone ; mais la dithizone et d'autres solvants sont aussi utilisés.

On peut aussi effectuer un passage sur résine échangeuse d'ions et vaporiser la fraction éluée dans la flamme du spectrophotomètre.

Le plomb, le cadmium, le cuivre et le zinc peuvent être extraits par un même complexant et dosés simultanément sur un même extrait ; il suffit lorsqu'on change de métal, de changer la source de radiation.

Parfois les solutions sont vaporisées directement après minéralisation, notamment pour les produits biologiques dont les concentrations en métaux sont relativement élevées. Toutefois, comme il a été souligné ci-dessus, beaucoup de composés peuvent interférer ou produire des effets dépressifs. Ces anomalies, appelées "effets de matrice", obligent en définitive à effectuer des traitements avant la mesure.

Des perfectionnements techniques relativement récents permettent d'améliorer la sensibilité.

Dans le cas notamment du cadmium et du plomb, la vaporisation peut être réalisée par injection dans un four au graphite porté à haute température, ou encore en plaçant un micro-échantillon dans une nacelle qui est directement introduite dans la flamme.

Des mesures ont été effectuées par absorption atomique avec four directement sur l'eau de mer ou sur des minéralisats de produits biologiques.

Dans le cas particulier du mercure, le dosage est fait par absorption atomique sans flamme, c'est-à-dire une simple spectrométrie dans l'ultraviolet sur le métal à l'état de vapeur.

L'absorption atomique est d'une utilisation généralement simple. Elle est actuellement la méthode la plus utilisée pour le microdosage des métaux.

L'absorption atomique sans flamme du mercure, se prête très bien à l'automatisation.

./....

2.3.4. Méthodes d'émission et de fluorescence X

Ces méthodes consistent à mesurer l'émission d'une énergie caractéristique de l'élément, obtenue par excitation au moyen d'un rayonnement approprié ; son intensité est liée à la concentration.

Elles sont très spécifiques. Mais nécessitent souvent une concentration préalable de l'échantillon ; celle-ci est réalisée souvent par une précipitation. La mesure est alors effectuée directement sur un échantillon solide.

Elles sont peu utilisées pour les dosages en milieu marin. Elles semblent se prêter davantage à l'analyse de traces existant dans l'air, les mesures pouvant être faites directement sur des filtres.

2.3.5. Analyses par activation neutronique

En activation neutronique, l'échantillon est soumis à une irradiation de neutrons, puis on mesure le rayonnement émis, le plus souvent un rayonnement γ .

Cette méthode nécessite une concentration préalable.

Elle est peu employée dans le cas qui nous occupe du fait sans doute des moyens puissants nécessaires à sa mise en oeuvre.

Elle est reconnue cependant pour être très sélective et très précise. C'est plutôt une méthode de référence permettant de vérifier d'autres procédés analytiques.

3. AVANTAGES RESPECTIFS DES DIFFERENTES METHODES

Bien que l'examen d'un échantillon demande toute une suite de traitements allant du prélèvement jusqu'à la détermination en laboratoire, l'opération dominante reste la technique de mesure ; elle conditionne même souvent les autres étapes.

./....

3.1. Caractéristiques des différentes méthodes

Les diverses méthodes sont revues ci-après en considérant les techniques de mesure du point de vue de leur application au milieu marin et en tenant compte :

- des caractéristiques inhérentes aux techniques de mesure telles que la sensibilité et la reproductibilité,
- de l'utilisation en laboratoire qui est faite en général, des différentes techniques,
- de la qualification du personnel qu'elles nécessitent.

Pour un travail de routine en laboratoire, on souhaite une certaine facilité dans l'exécution afin de faire face à un nombre élevé d'échantillons.

On essaie en particulier d'éviter les séparations telles que extractions ou concentrations sur résines échangeuses d'ions, ce qui conduit à donner la préférence aux appareils ayant une sensibilité élevée.

La sensibilité dépend de beaucoup de facteurs ; elle est fonction en particulier de l'appareillage et du mode d'opérer. Sa définition diffère même suivant les auteurs (107). Toutefois on admet qu'il existe un seuil de sensibilité qui pour chaque méthode et les métaux traces en solution, se situe dans une certaine région de concentrations.

Ces seuils sont donnés dans le tableau A. Ils permettent de comparer entre elles les différentes méthodes.

METHODE D'ANALYSE	CONCENTRATION
Spectrophotométrie d'absorption moléculaire (2.3.1.)	10^{-5} . 10^{-6} M
Spectrophotométrie de fluorescence moléculaire	10^{-7} . 10^{-8} M
Polarographie classique (2.3.2.)	10^{-5} . 10^{-6} M
Redissolution anodique avec électrode à goutte de mercure tombante .. (2.3.2.)	10^{-7} . 10^{-9} M
Redissolution anodique avec film mince sur électrode solide (2.3.2.)	10^{-9} . 10^{-10} M
Spectrophotométrie d'absorption atomique (2.3.3.)	10^{-6} . 10^{-7} M
Analyse par activation neutronique (2.3.5.)	10^{-9} . 10^{-10} M

Tableau A. -- Seuils de sensibilité des diverses méthodes d'analyses pour la détermination des métaux traces (45).

Des perfectionnements relativement récents dans les appareillages permettent par ailleurs de compléter les valeurs indiquées.

On décèle notamment en absorption atomique, à l'aide de procédés d'atomisation variés des quantités aussi faibles que celles indiquées sur le tableau B suivant.

./.....

Métal	Absorption atomique traditionnelle avec flamme (10^{-6} g/ml)	Absorption atomique avec four au graphite (10^{-12} g)	Absorption atomique avec four au tantale et gaz inerte (10^{-12} g)	Absorption atomique avec four au carbone (10^{-12} g)
Cd	0,01	0,6	8	1
Pb	0,13	6,8	300	23
Cu	0,04	20	60	45
Zn	0,01	0,4	20	2

Tableau B. - Comparaison des quantités décelées en absorption atomique, pour des procédés d'atomisation variés (107).

Ainsi par exemple, en absorption atomique avec four, il est possible de doser le cadmium dans des solutions dont les concentrations sont voisines de 0,1 $\mu\text{g/l}$ lorsque la quantité injectée est de 10 μl ; tandis que ce même métal n'est déterminé qu'à des concentrations supérieures à 10 $\mu\text{g/l}$ en absorption atomique traditionnelle.

La possibilité de détecter des quantités particulièrement faibles permet, comme il a été souligné ci-dessus, d'éviter les manipulations qui précèdent la mesure proprement dite. Elle permet aussi par là même d'éviter les erreurs qui sont introduites du fait de ces manipulations.

Toutefois si l'on évite les étapes préliminaires de séparation il est important de tenir compte des interférences. Une précaution toujours nécessaire consiste à tester le procédé en ajoutant à un échantillon réel des quantités connues, puis à vérifier après la mesure les valeurs obtenues.

Les diverses techniques doivent par ailleurs être testées au niveau du laboratoire quant à leur précision et leur reproductibilité. Il convient alors de se placer dans les meilleures conditions d'utilisation en sachant que pour le dosage de traces beaucoup de soin doit être apporté dans les manipulations.

/.....

Compte tenu de caractéristiques techniques, nous avons groupé sur le tableau C des appréciations se rapportant à chacune des méthodes.

En plus des possibilités propres à chaque méthode, sont brièvement donnés leurs usages dans les laboratoires et la qualification des personnes pour les utiliser.

Il a été souligné aussi dans ce tableau C la possibilité avantageuse de déterminer simultanément sur le même échantillon plusieurs éléments, notamment : Cd, Pb, Cu et Zn.

Rappelons que dans le travail de routine en laboratoire, c'est la possibilité d'automatisation qui est la plus intéressante. Mis à part son coût assez élevé et le personnel spécialisé qu'elle demande, elle permet d'améliorer les caractéristiques de précision et de reproductibilité.

3.2. Méthodes les plus utilisées actuellement

A l'occasion d'un inventaire sur les micropolluants inorganiques demandé par la Commission des Communautés Européennes, les pourcentages des analyses effectuées par diverses méthodes ont été présentés (6). Ils concernent des résultats relevés dans la littérature ou émanants de divers laboratoires européens.

A partir de ces valeurs (tableau D) on constate la suprématie de l'absorption atomique qu'elle soit avec flamme, avec four (Pb, Cd, Cu et Zn) ou sans flamme (Hg).

De même dans une étude en commun du milieu marin, concernant la Mer du Nord, et effectuée sous l'égide du Conseil International pour l'Exploration de la Mer (C.I.E.M.) on constate que les laboratoires de huit pays participants ont tous utilisé l'absorption atomique pour la recherche des métaux lourds (5).

Méthodes	Possibilités et limites caractérisant la méthode	Usage dans les laboratoires	Qualification du personnel	Améliorations possibles dans un proche avenir
Spectrocolorimétrie (2.3.1)	<ul style="list-style-type: none"> - dosages : Hg, Cd, Pb, Cu, Zn - parfois non spécifique du métal recherché - détermination à la fois d'un seul métal - étape d'extraction toujours nécessaire - durée relativement longue 	usage courant	technicien	<ul style="list-style-type: none"> - Du fait de perfectionnements dans les appareils : - dosage simultané de plusieurs métaux - meilleure précision et reproductibilité dans la mesure - automatisation
Méthodes électrochimiques (2.3.2)				
polarographie	<ul style="list-style-type: none"> - dosages simultanés de Pb, Cd, Cu et Zn - étape de purification nécessaire - non utilisable pour un travail en série 	usage spécial	technicien spécialisé	
redissolution anodique	<ul style="list-style-type: none"> - dosages simultanés de Pb, Cd, Cu et Zn - non utilisable pour un travail en série - durée relativement longue 	usage spécial	technicien très spécialisé	<ul style="list-style-type: none"> - concentration préalable non nécessaire - étude possible des formes chimiques des divers métaux
Méthodes d'absorption atomique (2.3.3)				
absorption atomique avec flamme	<ul style="list-style-type: none"> - dosages : Cd, Pb, Cu, Zn - détermination simultanée de plusieurs métaux 	usage assez courant	technicien	

	- étape de concentration généralement nécessaire			
	- assez rapide			
absorption atomique sans flamme	- dosage uniquement de Hg - convient très bien à un travail en série	particulier à la recherche de Hg	technicien	- automatisation complète; depuis la minéralisation jusqu'à la mesure
absorption atomique avec four	- dosages : Cd, Pb, Cu, Zn - assez rapide	usage spécial	technicien spécialisé	- étapes de concentration non nécessaires
Emission atomique	- dosages : Cd, Pb, Cu - mêmes avantages que l'absorption atomique avec flamme	usage très spécial	technicien spécialisé	- interférences éliminées et concentration évitée du fait de l'utilisation de sources telles que le plasma d'argon
Emission par rayonnement X	- dosages : Pb, Cu, Zn (2.3.4) - possibilité d'opérer la mesure sur des solides et éviter parfois la destruction des échantillons - traitement préalable souvent nécessaire	usage très spécial	technicien très spécialisé	
Activation neutronique	- dosages : Hg, Cd, Cu, Zn (2.3.5.) - traitement préalable nécessaire - non utilisable pour un travail en série - durée relativement longue	très spécial, équipement très particulier rare et coûteux	technicien très spécialisé	

Tableau C . - Caractéristiques et possibilités des diverses méthodes analytiques.

Métal	Nombre total approximatif d'analyses	m é t h o d e s				
		Colorimétrie	Polarographie	Absorption atomique	Activation neutronique	Autres
Hg	27 380	0,1		92	7,8	0,1
Pb	6 380	0,5	4	93		2,5
Cd	6 360	2,5	6	88	2,5	0,7
Cu	5 600	6	6	83	2,5	2,5
Zn	2 560		5	84	6	5

Tableau D. - Pourcentage des analyses effectuées par diverses méthodes lors d'un inventaire sur les micropolluants inorganiques demandé en 1974 par les Communautés Européennes (6).

./...

Dans le cas par ailleurs d'exercices d'intercalibration organisés entre laboratoires pour juger des méthodes au stade de l'application de routine, on constate l'emploi des méthodes suivantes :

- l'absorption atomique avec flamme et la polarographie, pour Pb dans les poissons (97),
- l'absorption atomique avec four et la redissolution anodique ou la polarographie à impulsions, pour Pb dans l'eau de mer (1),
- l'absorption atomique sans flamme, pour Hg dans les poissons (114).

4. CONCLUSIONS

Les laboratoires de contrôle qui ont à déterminer les métaux lourds en milieu marin ont à leur disposition un certain nombre de possibilités pour mener à bien leurs analyses.

Etant donné l'ordre de grandeur particulièrement faible des quantités à doser, la sensibilité de la technique de mesure est, pour le choix de la méthode particulièrement importante.

Pour déterminer le plomb, le cadmium, le cuivre et le zinc, l'absorption atomique et notamment l'absorption atomique avec four, est à recommander ; elle demande un minimum de traitements préalables et sa mise en oeuvre est relativement simple.

L'absorption atomique sans flamme, particulière au mercure, est aussi à recommander pour ce métal,

A l'opposé la spectrocolorimétrie est la méthode la moins sensible pour les métaux lourds. Elle ne peut être utilisée sans des étapes préliminaires de concentration et d'extraction, et ne peut être envisagée en travail de routine sans une certaine automatisation.

./....

Ces méthodes : absorption atomique ou spectrophotométrie automatisée nécessitent un équipement coûteux et un personnel spécialisé.

Les autres méthodes se prêtent moins à un travail en série ; elles restent pour le moment réservées à des laboratoires de recherche ayant un personnel spécialisé. Certaines même comme l'activation neutronique, exigent un équipement particulier, coûteux et un personnel hautement spécialisé.

./....

Techniques utilisées pour les dosages des métaux lourds dans l'eau

Echantillon	Métal	Minéralisation 2.1	Purification 2.2	Mesure 2.3	références bibliographiques
Eau de rivière et eau de mer	Hg		Concentration sur résine anionique comme chloro- complexe, élution avec une solution d'acide perchlorique, et extraction dans une phase organique avec dithizone	Spectrocolo- rimétrie 2.3.1	(8)
Eau de mer	Hg	traitement acide	extraction avec dithizone et CCl_4 réextraction dans une phase aqueuse acide avec KI, puis de nouveau extrac- tion à pH 6 - 6,5 dans CCl_4 avec dithizone	Spectrocolo- rimétrie 2.3.1	(9)
Eau	Hg	traitement acide nitrique pour oxyder Hg organi- quement lié	complexation avec cysté- ine, réduction et fixation de Hg^0 sur charbon actif	Absorption atomique avec nacelle 2.3.3	(10)
Eau	Hg		électrodéposition sur un fil de cuivre, le fil est lavé à l'eau, rincé à l'acétone et séché à l'air, Hg^0 est libéré par chauf- fage	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(11)
					/.....

Eau	Hg	échantillon amené env. N par H_2SO_4 1 + 1 et 0,05 M avec une solution de $KMnO_4$, agitation 1 heure et H_2O_2 pour éclaircir	dépôt sur un fil d'argent abandonné avec agitation dans la solution 1 nuit, le fil est lavé à l'eau rincé à l'acétone et séché à l'air Hg° est libéré par chauffage du fil d'argent à 250° C dans un tube en silice	Absorption atomique sans flamme	2.3.3	(12)
Eau	Hg		réduction et entraînement par un courant d'air, formation amalgame avec Au Hg° est libéré par chauffage	Absorption atomique sans flamme	2.3.3	(13)
Eau	Hg		extraction avec dithizone dans $CHCl_3$, réextraction dans phase aqueuse HCl et réduction par chlorure stanneux	Absorption atomique sans flamme	2.3.3	(14)
Eau de mer	Hg	traitement acide jusqu'à pH = 1	extraction de Hg dans du carbonate de propylène comme complexe avec le pyrrolidine dithiocarbamate de NH_4 réduction dans la phase carbonate de propylène avec du chlorure stanneux	Absorption atomique sans flamme	2.3.3	(2)
Eau	Hg		réduction par l'hydrate d'hydrazine à l'état de Hg°	Absorption atomique sans flamme	2.3.3	(15)
Eau	Hg	traitement au brome pour oxyder les formes organiques de Hg	réduction au sel stanneux	Absorption atomique sans flamme	2.3.3	(16) (17)

Eau	Hg	chauffage en ampoule scellée avec du persulfate de Na à 120°C	réduction au chlorure stanneux	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(18)
Eau	Hg	chauffage 2 heures à 95° C avec permanganate de potassium et persulfate	réduction	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(19)
Eau	Hg	chauffage à 50° C avec mélange sulfonitrique et permanganate de potassium	réduction	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(20)
Eau	Hg	digestion acide sulfurique et permanganate de potassium à température amb. pendant 24 heures	réduction au chlorure stanneux	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(21)
Eau	Hg	traitement sulfonitrique, permanganate de K et persulfate de K	réduction par hydroxylamine et sel stanneux	Absorption atomique sans flamme 2.3.3 <u>automatisée</u>	(22)
Eau	Hg	digestion avec permanganate de potassium en milieu acide	réduction par hydroxylamine et chlorure stanneux	Absorption atomique sans flamme 2.3.3 <u>automatisée</u>	(23)
Eaux naturelles	Hg	traitement au chlore (oxyder les composés organiques de Hg)	concentration sur résine anionique SB-2 comme Hg Cl_4^{2-} fixation sur filtres et irradiation par neutrons	rayonnement γ après activation 2.3.5	(24)

./....

Eau de mer	Hg		co-précipitation avec sulfure de Cu, puis après filtration irradiation des filtres par neutrons	rayonnement après activation 2.3.5	(25)
Eau de mer	Cd		extraction dans CHCl_3 avec dithizone à pH = 10 en présence de cyanure et de citrate	Spectrocolorimétrie 2.3.1	(26)
Eau	Cd		passage sur résine échangeuse d'ions Amberlite IRA-400, élution avec acide acétique et extraction dans CHCl_3 avec dithizone	Spectrocolorimétrie 2.3.1	(27)
Eau de mer	Pb		extraction dans CHCl_3 avec du diéthylammonium dithiocarbamate réextraction dans une phase aqueuse acide HCl, puis extraction avec dithizone,	Spectrocolorimétrie 2.3.1	(28)
Eau de mer	Zn		extraction avec dithizone réextraction dans une phase aqueuse puis extraction avec dithizone	Spectrocolorimétrie 2.3.1	(29)
Eau de mer	Cu		extraction à pH 8-9 avec dithizone dans CCl_4 réextraction dans une phase aqueuse acide et décomposition du complexe par l'eau de brome à pH = 3 extraction finale par dithizone	Spectrocolorimétrie 2.3.1	(30)

•/•••

Eau de mer	Cu		<p>Cu est précipité avec du diéthylthiocarbamate de Pb,</p> <p>le précipité est dissous dans un petit volume de CHCl_3 pour la mesure</p>	<p>Spectrocolorimétrie</p> <p>2.3.1</p>	(31)
Eau de mer	Cu		<p>extraction dans CCl_4 à partir de l'eau de mer, par le diéthylthiocarbamate de sodium,</p> <p>l'extraction est répétée 2 ou 3 fois avec des petits volumes de CCl_4,</p> <p>les phases organiques sont ensuite rassemblées et filtrées</p>	<p>Spectrocolorimétrie</p> <p>2.3.1</p>	(32) (33) (34)
Eau de mer	Cu		<p>extraction par 2-thénoyl trifluoroacétone dans le cyclohexane à pH = 5,5</p> <p>la phase organique est ensuite traitée par une solution de soude pour éliminer l'excès de 2-thénoyltrifluoroacétone, on ajoute aussi à la solution de la pyridine pour empêcher la décomposition du complexe de cuivre</p>	<p>Spectrocolorimétrie</p> <p>2.3.1</p>	(35)
Eau	Pb		<p>co-précipitation avec phosphate de Zn, dissolution du précipité dans acide nitrique</p>	<p>Polarographie</p> <p>2.3.2</p>	(36)
Eau de mer	Pb		<p>extraction par dithizone dans CHCl_3 et réextraction dans une phase aqueuse avec HNO_3</p>	<p>Polarographie à impulsions</p> <p>2.3.2</p>	(1) ./.....

Eau de mer	Cu		ajustement de pH à 5 pour Cu total	Polarographie 2.3.2	(37)
Eau de mer	Cu, Pb, Zn		fixation sur résine chéla- tante typé CHELEX 100 et élution avec solution acide	Polarographie à impulsions 2.3.2	(38) (39) (40)
Eau	Pb, Cu		directement sur eau	Redissolution anodique 2.3.2	(41)
Eau de mer	Pb		directement sur eau de mer électrode tournante carbo- ne-verre avec film de mercure	Redissolution anodique 2.3.2	(42)
Eau de mer	Cd, Pb Cu, Zn		directement sur eau de mer électrodes à goutte de mercure	Redissolution anodique 2.3.2	(43)
Eau de mer	Cd, Pb Cu, Zn		concentration sur colonne de Chitosan	Redissolution anodique 2.3.2	(44)
Eau de mer	Cd, Pb Cu		directement après acidifi- cation par acide perchlo- rique jusqu'à pH = 2	Redissolution anodique 2.3.2	(45)
Eau de mer	Cd		Directement sur eau de mer	Redissolution anodique 2.3.2	(46)
Eau de mer	Pb, Cd Cu, Zn		directement sur eau de mer électrode d'argent amal- gamé	Redissolution anodique 2.3.2	(47)
Eau	Cd		extraction par le pyrroli- dine dithiocarbamate d'ammonium dans la méthylisobutylcétone	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(48)

./....

Eau	Pb		acidification et extraction par le pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium dans l'isopropylacétone	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(49)
Eau	Cd, Cu		extraction dans la méthylisobutylcétone par formation de complexes avec le diéthylthiocarbamate à pH = 9	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(50)
Eau de mer	Zn, Cu	traitement acide jusqu'à pH = 2	extraction à pH = 6 dans le chloroforme comme complexes avec le pyrrolidine dithiocarbamate de NH_4 , le chloroforme est éliminé et le résidu repris par le méthanol	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(4)
Eau de rivière	Pb, Zn Cu		fixation sur résine chélatante cationique et élution avec solution acide	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(38)
Eau Eau	Pb, Zn Cu		extraction avec dithizone dans nitrobenzène à pH = 5,3	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(51)
Eau de mer	Zn, Cu Pb		extraction à partir de l'eau de mer amenée à pH = 2,5 des complexes avec le pyrrolidine dithiocarbamate de NH_4 dans la méthylisobutylcétone	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(52) (53)

./.....

Eau de mer	Cd, Pb Cu, Zn		fixation sur résines ché- latantes échangeuses d'ions CHELEX 100 et Permutite S 1005, élution par HNO ₃ 2 N	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(54) (7)
Eaux résiduares	Cd, Pb Cu, Zn		fixation sur résines échan- geuses d'ions DOWEX A 1, élution par HNO ₃ 8 M	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(55)
Eau	Pb, Cd Cu, Zn		concentration sur DOWEX A 1, extraction par le pyrro- lidine dithiocarbamate d'ammonium dans la méthylisobutylcétone	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(56)
Eau	Cd, Pb Cu, Zn	acidifier avec de l'acide nitrique di- lué, ajouter du per- sulfate de NH ₄ et chauffer à ébullition après refroidissement ajouter une solution acide ascorbique pour réduire l'excès d'oxydant	1ère extraction des com- plexes avec le pyrroli- dine dithiocarbamate de NH ₄ à pH 2 à 2,5 dans la méthylisobutylcétone 2ème extraction avec diéthylammonium diéthyl- dithiocarbamate à pH =3,5 puis à pH 6 à 7, nouvelle extraction dans acide nitrique dilué à par- tir des phases organiques	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(57)
Eau de mer	Cd, Pb	traitement acide jusqu'à pH = 2	extraction à pH = 6 dans le chloroforme comme complexes avec le pyrrolidine dithio- carbamate de NH ₄	Absorption atomique avec nacelle au tantale 2.3.3	(4)

./.....

Eau de mer	Pb, Cd, Zn		extraction à partir de l'eau de mer amenée à pH = 2, des complexes avec le pyrrolidine dithiocarbamate de NH ₄ dans le méthylisobutylcétone	Absorption atomique avec four au graphite 2.3.3	(2)
Eau	Pb, Cd, Cu, Zn		extraction par le pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium dans la méthylisobutylcétone	Absorption atomique avec four au graphite 2.3.3	(56)
Eau	Zn		vaporisation directe dans une flamme air/hydrogène, excitation par tube à décharge ou lampe à cathode creuse	Fluorescence atomique	(58)
Eau	Cu, Zn		extraction par le pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium dans la méthylisobutylcétone le solvant est évaporé et le résidu sec rassemblé dans une pastille en cellulose	Rayonnement X d'émission 2.3.4	(59)
Eau	Pb, Zn		extraction comme complexes avec la dithizone dans le benzène, les complexes sont oxydés et les métaux extraits dans une solution aqueuse ils sont ensuite précipités comme sulfures	Rayonnement X d'émission 2.3.4	(60)

./...

Eau de mer	Zn		<p>co-précipitation à pH 9 - 9,5 avec hydroxyde ferrique,</p> <p>le précipité est repris par HCl et la solution acide est lavée avec de l'éther isopropylique, évaporation de la phase aqueuse et irradiation par neutrons</p>	<p>Rayonnement γ après activation</p> <p>2.3.5</p>	(61)
Eau de mer	Pb	<p>acidification et retour à pH = 7,5</p>	<p>extraction avec dithizone réextraction dans une phase aqueuse acide, extraction de nouveau avec la dithizone et réextraction dans une phase aqueuse acide,</p> <p>^{206}Pb est ajouté comme traceur,</p> <p>le résidu de l'évaporation à sec est mélangé avec gel de silice et H_3PO_4 et vaporisé dans un spectromètre de masse, on obtient le rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$</p>	<p>Dilution isotopique</p>	(1)

Techniques utilisées pour les dosages des métaux lourds
dans les matières en suspension et les sédiments

Echantillon	Métal	Minéralisation 2.1	Purification 2.2	Mesure 2.3	références bibliographiques
Sédiments	Hg	destruction en milieu nitrique ou destruction en milieu sulfonitrique avec permanganate et persulfate de potassium	réduction et entraînement par un courant d'air	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(62)
Sédiments	Hg	destruction acide sulfurique et eau oxygénée	distillation sous la forme de bromure mercurique, irradiation par neutrons	Rayonnement γ après activation 2.3.5	(63)
Matières en suspension	Cu, Zn	les filtres sont chauffés à ébullition avec HCl et eau oxygénée, repris par eau distillée		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(4)
Sédiments	Cd, Pb Cu, Zn	ébullition avec acide nitrique		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(64)
Sédiments	Pb, Cd, Zn	séchage et dissol. dans un mélange acide fluorhydrique et acide perchlor.		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(39) (65)
Matières en suspension	Pb, Cu Zn	les filtres sont chauffés avec HCl 6 M en tube scellé à 70°C pendant 1 heure, après refroidiss. on ajoute de l'acétone pour obtenir une solution		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(52)

Matières en suspension	Pb, Cd	les filtres sont chauffés à ébullit. avec HCl dilué, on ajoute H ₂ O ₂		Absorption atomique avec nacelle au tantale 2.3.3	(4)
------------------------	--------	----------------------------------------------------------------------------------------------	--	------------------------------------------------------	-----

Techniques utilisées pour les dosages des métaux lourds
dans les produits biologiques

Echantillon	Métal	Minéralisation 2.1	Purification 2.2	Mesure 2.3	références bibliographiques
Produits biologiques	Hg	digestion sulfonitrique par chauffage dans un appareil muni d'un réfrigérant efficace, la minéralisation est terminée par H_2O_2 ou $HClO_4$	extraction une première fois avec dithizone dans CCl_4 , extraction dans une phase aqueuse et réextraction avec la dithizone	Spectrocolorimétrie 2.3.1	(56) (67)
Huîtres	Hg	digestion H_2SO_4 et permanganate de potassium	hydroxylamine pour éclaircir la solution et extraction à la dithizone	Spectrocolorimétrie 2.3.1	(68)
Produits biologiques	Hg	digestion sulfonitrique par chauffage	extraction avec la dithizone, chromatographie sur couche mince des complexes avec la dithizone, extraction du complexe dithizone-Hg par MeOH	Spectrocolorimétrie 2.3.1	(69) (70)
Produits biologiques	Hg	pyrolyse de l'échantillon à $550^\circ C$, vapeur captée dans sol. $KMnO_4$ et H_2SO_4	réduction par hydroxylamine pour éclaircir la solution, extraction par dithizone dans $CHCl_3$, séparation par chromatographie sur couche mince	Rechromatographie sur couche mince et évaluation sur plaque des quantités	(71)
Produits biologiques	Hg	pyrolyse de l'échantillon en présence d'un courant d'air	entraînement de Hg vers spectrophotomètre après barbottage dans une solution pour éliminer les interférences	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(72)

./....

Produits biologiques	Hg	combustion dans flacon à O ₂ de Schoniger	dilution, traitement de la phase aqueuse à l'hexane, réduction - aération	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(73) (74) (75)
Produits biologiques	Hg	combustion dans flacon à O ₂	fixation sur fil de Ag par formation d'amalgame, Hg libéré par chauffage	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(76) (77)
Produits biologiques	Hg	destruction sulfurique avec oxyde de vanadium par chauffage dans appareillage en verre muni d'un réfrigérant efficace	réduction - aération avec sel stanneux	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(78) (79)
Produits biologiques	Hg	destruction sulfonitrique par chauffage	réduction - aération avec sel stanneux pour libérer Hg ⁰	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(80)
Produits biologiques	Hg	digestion sulfonitrique par chauffage et persulfate de K	réduction par chlorhydrate d'hydroxylamine et chlorure stanneux	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(81)
Produits biologiques	Hg	destruction nitrique en récipient téflon hermétique à 150° pendant 1 heure	réduction	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(82) (83)
Poissons et Coquillages	Hg	destruction avec acide sulfurique et eau oxygénée par chauffage puis permanganate de potassium	réduction par borohydrure de sodium	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(84)
Produits biologiques	Hg	destruction sulfonitrique par chauffage modéré, et permanganate de potassium	réduction par sulfate stanneux et aération	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(85)

Produits biologiques	Hg	destruction sulfonitrique par chauffage modéré, permanganate de potassium et eau oxygénée pour éclaircir	réduction par chlorhydrate d'hydroxylamine et sulfate stanneux	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(86) (87)
Produits biologiques	Hg	destruction sulfonitrique par chauffage modéré et permanganate de potassium	réduction - aération par sel stanneux	Absorption atomique sans flamme 2.3.3	(88) (89) (90)
Produits biologiques	Hg	destruction sulfonitrique par chauffage modéré, permanganate de K et eau oxygénée pour éclaircir	réduction par chlorhydrate d'hydroxylamine et sulfate stanneux	Absorption atomique sans flamme <u>automatisée</u> 2.3.3	(91)
Poissons	Hg	digestion avec permanganate en milieu acide	réduction par hydroxylamine et chlorure stanneux	Absorption atomique sans flamme 2.3.3 <u>automatisée</u>	(23)
Produits biologiques	Hg	destruction par H_2SO_4 et H_2O_2	distillation sous la forme de bromure mercurique, irradiations par neutrons	Rayonnement γ après activation 2.3.5	(92) (93)
Produits biologiques	Hg	calcination ou destruction sulfonitrique par chauffage	extraction par la dithionite à pH = 9 - 9,5 après addition de citrate et en présence d'hexamétaphosphate de sodium pour prévenir la précipitation de phosphates de Mg et de Ca	Spectrocolorimétrie 2.3.1	(94) (95)
Lait	Zn	calcination	extraction comme complexe avec diéthylthiocarbamate	Spectrocolorimétrie 2.3.1	(96)

Poissons	Pb	calcination, cendres reprises par solution acide		Polarographie 2.3.2	(97)
Sang Cheveux	Cd, Pb Cu, Zn	digestion par acide perchlorique chauffage à ébullition	électrode composite graphite - mercure	Redissolution anodique 2.3.2	(98)
Aliments	Cd		extraction comme complexe avec la dithizone	Redissolution anodique 2.3.2	(99)
Riz	Cd	calcination, cendres reprises par solution acide		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(100)
Sang	Pb		dilution de l'échantillon, extraction à pH = 6,5 avec de diéthylthiocarbamate dans la méthylisobutylcétone	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(101)
Poissons	Pb	calcination, cendres reprises par solution acide	traitement E D T A, oxyde de lanthane et $NH_4 OH$ pour obtenir une solution claire	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(97)
Poissons	Pb	digestion sulfonitrique, neutralisation jusqu'à pH = 2,8	extraction par le pyrrolidine dithiocarbamate de NH_4 dans la méthylisobutylcétone	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(103)
Produits biologiques	Pb	calcination	après dissolution, extraction par le pyrrolidine dithiocarbamate de NH_4	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(104)
Produits biologiques	Cu	destruction sulfonitrique par chauffage		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(95)

./...

Poissons	Zn	calcination à 450° C pendant 5 heures, cendres reprises par HNO ₃ et H ₂ O ₂		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(84)
Sang et Urine	Pb, Cd	traitement par HCl centrifugation	le surnageant est récupéré et passé sur résine échangeuse d'ions type DOWEX 1, élution par HClO ₄ 2 N	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(106)
Produits biologiques	Pb, Cd	destruction sulfonique par chauffage avec eaux oxygénée	extraction avec le diéthylthiocarbamate de sodium dans la méthylisobutylcétone, réextraction dans acide nitrique dilué	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(16)
Poissons	Cd, Pb	calcination 450-500° dissolution dans HCl dilué		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(108)
Plantes	Zn, Cu	destruction acide	extraction dans CHCl ₃ par le pyrrolidine dithiocarbamate de NH ₄ réextraction en phase aqueuse acide nitrique	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(109)
Produits biologiques	Cd, Pb Zn	destruction par chauffage avec acide sulfurique acide nitrique et acide perchlorique		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(39)
Produits biologiques	Cd, Pb Zn	destruction avec acide nitrique		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(110)

/.....

Produits biologiques	Pb, Cd Cu, Zn	destruction par acide nitrique et acide perchlorique à 105° C		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(4)
Algues	Cd, Cu Zn	calcination à 475° C pendant 24 heures, cendres reprises par HCl		Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(111)
Aliments	Pb, Cd Cu, Zn	destruction sulfonitrique avec V ₂ O ₅ comme catal. et H ₂ O ₂	solution amenée à neutralité par NaOH, concentration sur résine CHELEX 100, élution avec H ₂ SO ₄ N	Absorption atomique avec flamme 2.3.3	(112)
Sang	Pb, Cd		directement	Absorption atomique avec nacelle 2.3.3	(113)
Poissons	Pb	calcination à 450° C cendres reprises par HNO ₃ et H ₂ O ₂		Absorption atomique avec four au graphite 2.3.3	(84)
Sang	Cd		échantillon déposé sur un disque et directement introduit dans le four	Absorption atomique avec four au graphite 2.3.3	(115)
Os	Pb	calcination de 400 à 700° C	Pb entraîné par un précipité d'oxalate, précipité avec un hydroxyde, recoprécipité avec sulfate de strontium	Fluorescence X 2.3.4	(116)

MODE OPERATOIRE POUR LE DOSAGE DU MERCURE TOTAL
DANS L'EAU DE MER, LES COQUILLAGES ET LES POISSONS (*)

APPAREILLAGE

a) Description

L'ensemble de l'appareillage est représenté très schématiquement sur la figure 1.

Il comprend principalement les trois parties suivantes :

- une pompe péristaltique à 16 canaux (HP 16, GILSON MEDICAL ELECTRONICS),
- un débulleur couplé avec une cellule à fenêtres en quartz de 30 cm qui est elle-même montée sur un détecteur U V (254 nm) (Mercury Monitor, LABORATORY DATA CONTROL),
- un enregistreur (PM 8100 PHILIPS).

Les mélangeurs et le débulleur sont construits en verre. Les tubes débitométriques et de liaison sont, pour l'air en "Vinyl" et pour les solutions, qui sont fortement acides, en "Isoversinic". Les diamètres de ces tubes correspondent aux débits indiqués sur le schéma.

b) Fonctionnement

La pompe péristaltique entraîne simultanément la solution à analyser, la solution réductrice de sulfate stanneux et l'air nécessaire à leur mélange et à leur circulation.

Au moment de l'arrivée de ce mélange dans le débulleur, il y a séparation entre l'air et la phase aqueuse. Puis, tandis que la phase aqueuse est évacuée vers l'évier, la phase air et la vapeur de mercure provenant de la réduction (Hg^0), poursuivent leur parcours vers la cellule.

./.....
(*) à paraître dans Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches marit., (1975).

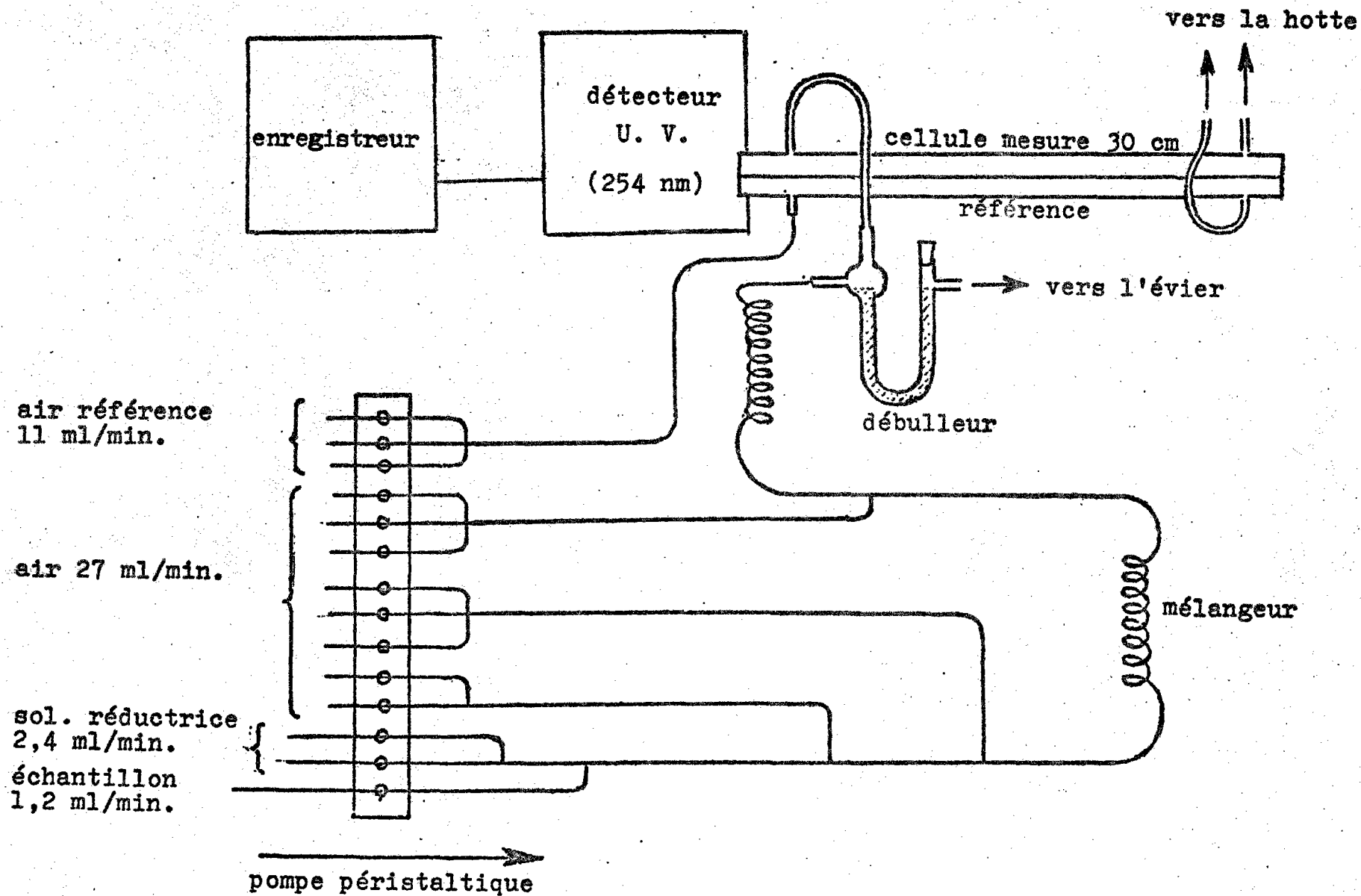


Figure 1 . - Représentation schématique de l'installation

L'absorbance de Hg^0 passant dans la cellule de mesure est déterminée avec le détecteur (254 nm) par rapport à l'air qui circule dans la cellule de référence.

L'enregistreur placé en fin de l'installation inscrit l'absorption de Hg^0 en fonction du temps.

Le fonctionnement en continu de l'installation permet un passage successif des solutions à analyser. Elle se prête bien à un travail sur des séries.

Une mesure nécessite un temps inférieur à 4 mn. Après l'introduction du tube de pompe dans la solution, il faut attendre 2 mn pour que l'absorption soit stationnaire ; puis encore 2 mn pour que, sans pompage de la solution à analyser, la plume de l'enregistreur revienne à la ligne de base.

c) Etalonnage

L'étalonnage de l'appareillage est effectué avec des solutions de chlorure mercurique dont les concentrations varient de 0,25 à 15 ng Hg/ml.

Une courbe d'étalonnage est présentée sur la figure 2. Elle est rigoureusement linéaire jusqu'à 12 ng Hg/ml. L'absorption correspondant à 0 ng Hg/ml est très faible ; elle est due au mercure existant comme impureté dans l'eau distillée et les réactifs.

TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

a) Cas de l'eau de mer

L'eau de mer est généralement filtrée sur des filtres "millipore" de porosité 0,45 μ . Cette opération est effectuée soit au moment de l'arrivée des échantillons au laboratoire, soit sur le lieu même des prélèvements.

./.....

hauteur
du pic

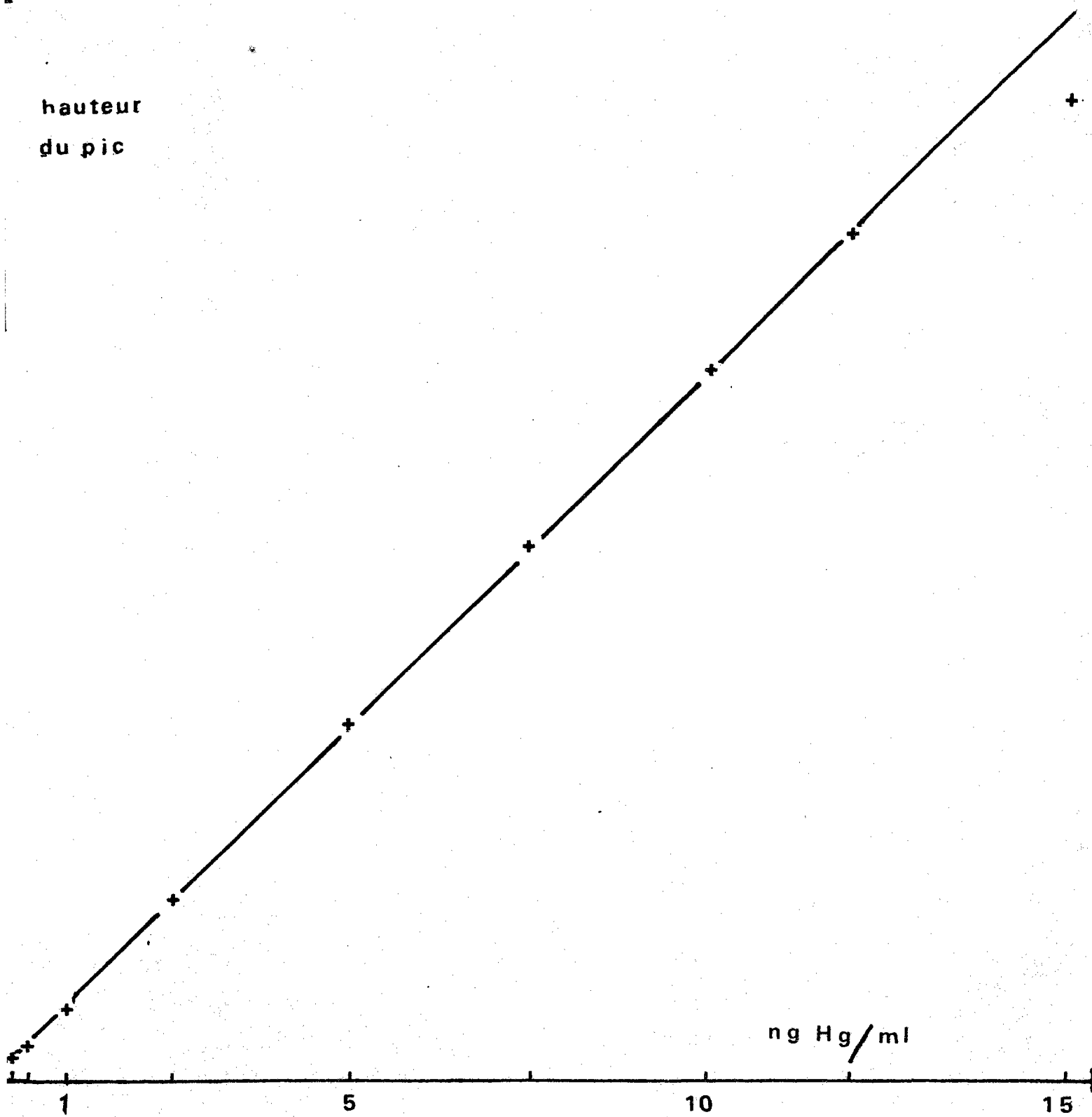


Figure 2 . - Courbe d'étalonnage

Au stade suivant, celui de l'analyse, on opère en général sur des séries.

Des quantités de 100 ml sont alors prélevées sur chaque échantillon et versées dans différents flacons.

Puis sous agitation magnétique, on ajoute à chacune des différentes fractions : 10 ml du mélange sulfonitrique et 6 ml de la solution de permanganate de potassium.

Les flacons sont abandonnés ensuite pendant environ 24 h à température ambiante.

On ajoute de nouveau en agitant la quantité juste nécessaire d'eau oxygénée pour qu'une solution limpide soit obtenue et, on laisse les solutions sous agitation magnétique pendant 15 mn.

b) Cas des organismes marins

Des prélèvements comprenant de 50 à 100 g de chair sont effectués sur chaque échantillon d'une série.

Ils sont homogénéisés avec des broyeurs électriques ; puis des petites quantités des différents broyats ainsi obtenus, sont prélevées et déposées dans différents matras (0,4 à 0,7 g pesé exactement).

Dans chaque matras on ajoute ensuite 6 ml du mélange sulfonitrique. Puis, on les chauffe pendant environ 2 h à 50 - 60° C dans un bain thermostaté. La phase grasse surnageante observée parfois dans la solution, n'est pas gênante pour la suite de l'analyse.

Après refroidissement on ajoute avec précaution dans chacun des matras 16 ml de la solution de permanganate de potassium ; on laisse couler goutte à goutte cette solution sous agitation magnétique en refroidissant dans un bain eau-glace. Puis, on abandonne les matras pendant un minimum de 3 heures à température ambiante.

./.....

On ajoute encore dans chaque matras en agitant bien, quelques ml de la solution d'eau oxygénée ; la quantité minimum pour qu'une solution limpide soit obtenue.

On verse la solution dans des fioles jaugées en filtrant si nécessaire sur de la laine de verre, et on complète avec de l'eau distillée.

DOSAGE PROPREMENT DIT

Les solutions des échantillons sont pompées dans l'installation après avoir été préparées comme il est indiqué précédemment et groupées en séries.

En reportant sur la courbe d'étalonnage les hauteurs des pics enregistrés on détermine facilement pour chaque solution les quantités de mercure en ng/ml.

On déduit de ces valeurs, la valeur obtenue pour un blanc (solution ne contenant que les réactifs) qui a été au préalable inséré dans la série.

La quantité totale de mercure contenue dans la prise d'essai est obtenue en ng, en multipliant par le volume de la solution exprimé en ml.

Dans le cas de l'eau de mer, il suffit de diviser cette quantité par 100, pour avoir la teneur en $\mu\text{g/l}$ ou ppb.

Dans le cas des organismes marins, on la divise successivement par 1 000 et par le poids de la prise d'essai exprimé en g, pour avoir les teneurs en $\mu\text{g/g}$, mg/kg ou ppm.

•/••••

PRECAUTIONS DIVERSES

Beaucoup de facteurs sont susceptibles d'influer sur les résultats ; la pureté des réactifs et la propreté de la vaisselle, sont particulièrement importants.

La verrerie doit être traitée par des solutions acides pour éliminer les traces de mercure adsorbées sur les parois.

Elle est d'abord lavée avec du détergent courant de laboratoire et séchée. Elle est ensuite laissée pendant 12 h dans le mélange sulfochromique. Puis, elle est successivement lavée à l'eau ordinaire, lavée avec une solution d'eau distillée à 5 % d'acide nitrique et rincée à l'eau distillée.

Dans le cas de certains poissons, il peut y avoir formation de mousses au niveau du débulleur de l'installation, et en conséquence passage d'eau dans la cellule.

Ceci est évité en ajoutant dans la solution réductrice quelques gouttes d'alcool isoamylique et en pompant la couche surnageante jusqu'au débulleur.

REACTIFS

La solution réductrice est composée d'un mélange de 1 000 ml d'eau distillée, 200 ml d'acide sulfurique ($d = 1,83$), 60 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 60 g de sulfate stanneux (produits PROLABO).

Les solutions de chlorure mercurique pour étalonnage sont préparées avec de l'eau distillée contenant 5 % d'acide nitrique et 0,015 % de bichromate de potassium (produits PROLABO) ; ce mélange permet d'assurer leur conservation .

Une solution mère (1 mg/Hg/ml) est d'abord préparée en dissolvant 676,8 mg de $HgCl_2$ dans 500 ml ; puis ensuite une solution A (10 μg Hg/ml) en diluant à 1 000 ml, 10 ml de la solution mère ; et une solution B (0,1 μg Hg/ml) en diluant à 1 000 ml, 10 ml de la solution A.

./.....

Les solutions les plus diluées sont finalement obtenues en ajoutant dans des fioles de 100 ml les quantités suivantes de la solution B :

0,25	ml	pour	0,25	ng Hg/ml
0,50	"	"	0,50	"
1,00	"	"	1,00	"
2,50	"	"	2,50	"
5,00	"	"	5,00	"
7,50	"	"	7,50	"
10,00	"	"	10,00	"
12,00	"	"	12,00	"
15,00	"	"	15,00	"

Le mélange sulfonitrique est constitué d'acide sulfurique ($d = 1,83$) et d'acide nitrique ($d = 1,38$) (produits PROLABO) mélangés en quantités égales (1 + 1).

La solution de permanganate de potassium (PROLABO) est à 6 % ; elle est préparée avec de l'eau distillée.

La solution d'eau oxygénée est constituée d'un mélange 1 + 1 d'eau oxygénée 110 volumes (PROLABO) et d'eau distillée.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Interlaboratory lead analyses of standardized samples of seawater, *Marine Chemistry* (1974), 2, p. 69-84.
- (2) A. LE BIHAN. - Méthodes d'analyses des métaux lourds (1974). Laboratoire d'Océanologie Chimique, Université de Bretagne Occidentale 29-BREST.
- (3) Recommended methods for the sampling and pretreatment of biological material in the Baltic base-line study - Report of the meeting of analytical experts - International Council for Exploration of the Sea - Charlottenlund, 26 - 28 February 1974.
- (4) A. PRESTON, D. F. JEFFERIES, J. W. R. DUTTON, B. R. HARVEY. - *Environ. Poll.* (1972), 3, p. 69-82.
- (5) Cooperative Research Report - International Council for Exploration of the Sea - Charlottenlund, Denmark - N° 39, May 1974.
- (6) J. BOUQUIAUX. - Report of a working group of experts, prepared for the Commission of the European Communities, V/F/1966/74e - Luxembourg July 1974, volume 4.
- (7) R. CHESTER and J. H. STONER. - *Marine Chemistry* (1974), 2, p. 17-32.
- (8) J. D. BURTON and T. M. LEATHERLAND. - *Nature* (1971), 231 6 , 440.
- (9) Y. OSAJIMA, M. TOKIBO, M. NAKASIMA, K. MATSUMOTO, E. HASHINAGA, S. FURUTANI. - *Chem. Abst.* (1972), 76, 158134 a .
- (10) A. E. MORFITT and R. E. KUPEL. - *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* (1971) 32, p. 614-620.
- (11) P. E. DOHERTY and R. S. DORSETT. - *Anal. Chem.* (1971), 43, 1887.
- (12) J. D. SMITH, R. A. NICHOLSON, P. J. MOORE. - *Nature* (1971) 232, 8, 3939.
- (13) O. I. JOENSUU. - *Appl. Spectrosc.* (1971), 25, 526.
- (14) Y. CHAU and H. SAITOH. - *Environ. Sci. Technol.* (1970) 4 839.
- (15) J. H. HWANG, P. A. ULLUCCI, A. L. MALENFANT. - *Spectrosc.* (1971) 16, 100.
- (16) A. MINDERHOUD. - Rijksinstituut voor Volksgezondheid, The Netherlands, Laboratorium voor Levensmiddelenonderzoek. Suivant (6)
- (17) T. KEMPF and J. KNEISEL. - *Chem. Abstr.* (1972), 66059 x
- (18) J. J. ALBERTS, J. E. SCHINDLER, R.W. MILLER, P. W. CARR. - *Anal. Chem.* (1974) 46 3, p. 434 - 437.
- (19) J. F. KOPP, M. C. LONGBOTTOM, L. B. LOBRING. - *J. Amer. Water Works Ass.* (1972), 64 p. 20.

- (20) A. CAVALLARD and G. ELLI. - Chem. Abstr. (1972), 76, 30358 j
- (21) S. H. OMANG. - Anal. Chim. Acta (1971), 53 415.
- (22) P. D. GOULDEN and al. ainsi que T. B. BENNET and al. in Advances in Automated Analysis, Mediad Inc. Tarrytown N. Y. (1971), vol. 2.
- (23) B. W. BAILEY and F. C. LO. - Anal. Chem. (1971), 43 1525.
- (24) D. E. BECKNELL, R. MARSH, W. ALLIE. - Anal. Chem. (1971), 43 1230.
- (25) H. V. WEISS and T. E. CROZIER. - Anal. Chim. Acta (1972), 58 231.
- (26) J. B. MULLIN and J. P. RILEY. - J. mar. Res. (1956) 15 (2), 103.
- (27) T. ASHIZAWA and K. KOSOYA. - Chem. Abstr. (1972) 76 54041 b.
- (28) LOVERIDGE and al. Suivant (34) p. 352.
- (29) S. H. FONSELIUS and F. KOROLEFF. - Bull. Inst. Océanogr. Monaco (1963) 61 1281.
- (30) MORITA (1948) suivant (34) p. 383.
- (31) K. L. BALABANOFF, R. H. SAELZER, V. J. BARTOLOME. - Chem. Abs (1970) 73 123410y .
- (32) J. D. H. STRICKLAND and T. R. PARSONS. - A practical handbook of seawater analysis - Fisheries Research Board of Canada - Ottawa (1968), p. 115.
- (33) W. BITTERLICH and H. WOEBKING. - Chem. Abstr. (1971), 75 25097 y.
- (34) Chemical Ocenography, J. P. RILEY and G. SKIRROW, Academic Press, (1965) vol. 2.
- (35) H. AKAIWA, H. KAWAMOTO, H. ABE. - Bull. Chem. Soc. Jap. (1971) 20 1416 et Chem. Abst. (1972) 76 1246 g.
- (36) B. D. SPASOJEVIC and D. A. JOVANOVIC. - Chem. Abstr. (1972), 76 37273 m.
- (37) M. ODIER et V. PLICHON. - Anal. Chim. Acta (1971) 55 209.
- (38) M. I. ABDULLAH and L. G. ROYLE. - Nature (1972) 238 8, 329 et M. I. ABDULLAH, L. G. ROYLE, A. W. MORRIS. - Nature (1972) 235 1, 158.
- (39) J. BUTTERWORTH, P. LESTER, G. NICKLESS. - Mar. Poll. Bull. (1972) 3 5, 72.
- (40) M. I. ABDULLAH and L. G. ROYLE. - Anal. Chim. Acta (1972) 58 283.

./.....

- (41) E. M. MAL'KOV, A. G. FEDOSEEVA, O. A. SLASTENOVA, A. G. STROMBERG. - Chem. Abst. (1971) 74 91020 y
- (42) T. FLORENCE. - J. Electroanal. Chem. (1970) 27 233.
- (43) A. ZINIRO and M. L. HEALY. - Environ. Sci. Technol. (1972) 6 243.
- (44) R. A. A. MUZZARELLI and L. SIPOS. - Talanta (1971) 18 853.
- (45) H. E. ALLEN, W. R. MATSON, K. H. MANCY. - Journal Water Pollution Control Federation (1970) 573.
- (46) G. CHRISTIAN. - J. Electroanal. Chem. (1969) 23 1.
- (47) J. F. LE MEUR et J. COURTOT-COUPÉZ. - Bull. Soc. Chim. (1973), n° 3 929 - 935.
- (48) Y. YAMAMOTO, T. KUMAMARU, Y. HAYASHI, M. KANKE. - Chem. Abstr. (1971) 75 40177t.
- (49) G. KISFALUDI, C. HENRY, J. L. JOURDAIN. - Chim. Anal. (1971) 53 388 - 390.
- (50) K. KUWATA, K. ISATOM, T. HASEGAWA. - At. Absorption Newslett. (1971) 10 111.
- (51) M. KANKE, Y. HAYASHI, T. KUMAMARU, Y. YAMAMOTO. - Chem. Abstr. (1972) 76 76318 z.
- (52) R. P. BROOKS, B. J. PRESLEY, I. R. KAPLAN. - Talanta (1967) 14 809.
- (53) D. C. BURREL. - Anal. Chim. Acta (1967) 38 447.
- (54) J. P. RILEY and D. TAYLOR. - Anal. Chim. Acta (1968) 40 479.
- (55) D. C. BIECHLER. - Anal. Chem. (1965) 37 8, 1055.
- (56) P. E. PAUS. - At. Absorption Newslett (1971) 10 69.
- (57) A. W. FONDS and A. J. VANDEN ESHOF. - H_2O (1973) 6 18, 465 Suivant (6).
- (58) G. B. MARCHALL and A. C. SMITH. - Analyst (1972) 97 447.
- (59) A. W. MORRIS. - Anal. Chim. Acta (1968) 42 397.
- (60) Y. K. PARK. - Chem. Abstr. (1970) 72 24460 n
- (61) RONA and al. (1962) suivant (34) p. 360.
- (62) H. QUENTIN. - Institut für Wasser Techn. Universität München suivant (6).
- (63) J. J. M. DE GOEIJ. - 2d Symposium on the recent developpement in neutron analysis. - Cambridge (1971).

./.....

- (64) Gemeinsamen Komitee Flensburger Förde, Vandkvalitetsinstituted, ATV København, Denmark Suivant (6).
- (65) Deutsches Hydrographisches Institut Suivant (6).
- (66) Analytical Methods Committee.-Analyst (1965) 90 515.
- (67) N. A. SMART and A. R. C. HILL. - Analyst (1969), 94 143.
- (68) J. MAYER. - Bull. Environ. Contam. Toxic. (1970) 5 383.
- (69) H. WOLDICH and PEANNHAUSER. - Z. Lebensm. - Unters. - Forsch. (1972) 149 1.
- (70) M. WENNING. - Laboratoire des denrées alimentaires. - Institut d'Hygiène et de Santé publique Luxembourg Suivant (6).
- (71) C. CORVI. - Mitteilungen aus dem Gebiete der. - Lebensmitteluntersuchung und Hygiene (1972) 63 1 135 - 141 Suivant International Food Information Service.
- (72) R. J. THOMAS, R. A. HAGSTROM, E. J. KUCHAR. - Anal Chem. (1972) 44 512.
et G. TOPPING Marine Laboratory, Aberdeen, Scotland (communication personnelle).
- (73) T. UKITA and al. - Chem. abstr. (1971) 75 62219 k.
- (74) A. KATSUMURA. - Journal of the Food Hygienic Society of Japan (1973) 14 2, 137.
- (75) S. NISHI and al. - Japan Analyst (1974) 23 386.
- (76) I. OKUNO, R. A. WILSON, R. E. WHITE. - J. Ass. Off. Anal. Chem. (1972) 55 96.
- (77) W. A. WILFORD, R. J. HESSELBERG, H. L. BERGMAN. - J. Ass. Off. Anal. Chem. (1973) 56 1008.
- (78) M. MALAIYANDI and J. P. BARRETTE. - J. Ass. Off. Anal. Chem. (1972) 55 951.
- (79) G. CUMONT, G. VIALLEX, H. LELIEVRE, P. BOBENRIETH. - Revue Int. Océanogr. Méd. (1972) XXVIII 95.
- (80) Working Party on the Monitoring of Foodstuffs for Mercury and other Heavy Metals. - First Report Survey of Mercury in Food. - Her Majesty's Stationary Office, London, 1971.
- (81) Méthode utilisée par Rijksinstituut voor Visserijonderzoek (RIVO) ITAL Keyenkagseweg 6, Wageningen Pays-Bas Suivant (5).
- (82) B. KRONITZ and W. HOLAK. - J. Ass. Off. Anal. Chem. (1974) 57 568.
- (83) W. HOLAK, B. KRINITZ, J. C. WILLIAMS. - J. Ass. Off. Anal. Chem. (1972) 55 741.

./....

- (84) Méthode utilisée par Institut de Recherches Chimiques Tervuren, Belgique Suivant (5).
- (85) M. T. JOFFUS, J. S. ELKINS, C. T. KENNER. - J. Ass. Off. Anal. Chem. (1970) 53 1172.
- (86) J. F. UTHE, F. A. J. ARMSTRONG, M. P. STANTON. - J. Fish. Res. Bd Canada (1970) 27 805.
- (87) Y. THIBAUD. - Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches Marit. (1971), 209 1 - 10 et ibid. (1973) 221 1 - 6.
- (88) W. R. HATCH and W. L. OTT. - Anal. Chem. (1968) 40 2085.
- (89) A. FOUASSIN. - Etude de l'Institut Belge de l'Alimentation et de la Nutrition (1972) Suivant(6).
- (90) Méthode utilisée par Institute for Sea Research Texel, Pays-Bas Suivant (5).
- (91) F. A. J. ARMSTRONG and J. F. UTHE. - At. Absorption Newslett. (1971) 10 101.
- (92) P. A. GROVE and S. L. WI et J. J. M. DE GOEIJ and C. ZEGERS--TNO - nieuws (1971) 26 395 et 400 Suivant (6).
- (93) R. H. FILBY, A. I. DIVIS, K. R. SHAH, W. A. HALLER. - Mikrochim. Acta (1970) 1130.
- (94) Analytical Methods Committee, The determination of lead - Analyst (1959) 84 214.
- (95) P. P. DONOVAN. - Public Analyst's Laboratory Galway Regional Hospital Galway, Ireland Suivant (6).
- (96) E. A. FETISON and E. A. ZHDANOVA. - Chem. Abstr. (1971) 75 34025 a.
- (97) R. J. CAJAN and D. LARRY. - J. Ass. Off. Anal. Chem. (1972) 55 733.
- (98) W. R. MATSON, R. M. GRIFFIN, G. B. SCHREIBER in Substances in Environmental Health (1971) Université de Missouri, Dr D. HEMPHILL Editor 396 - 406.
- (99) H. K. HUNDLEY and E. C. WAREN. - J. Ass. Off. Anal. Chem. (1970) 53 705.
- (100) W. HOLAK. - J. Ass. Off. Anal. Chem. (1971) 54 1138.
- (101) P. R. FINE and D. R. DUBIN. - Communication Symposium Intern. Environ. et Santé C C E - E P A - O M S Paris 24-28 juin 1974.
- (102) S. R. KOIRTYOHANN and J. W. WEN. - Anal Chem. (1973) 45 1986.
- (103) G. N. HAVRE, B. UNDERDAL, C. CHRISTIANSEN. - Communication Symposium Intern. Environ. et Santé C C E - E P A - O M S Paris 24 - 28 juin 1974.

- (104) Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Schützenberg
Suivant (6).
- (105) J. T. VAN GEMERT.- Talanta (1973) 20 1045.
- (106) R. LAUWERYS, J. P. BUCHET, H. ROELS. - Communication Symposium Intern.
Environ. et Santé C C E - E P A - O M S Paris 14 - 28 juin
1974.
- (107) R. A. MINEAR and B. B. MURRAY. - Methods of trace metals analysis in
aquatic systems, Trace Metals and Metal - Organic Interactions in
Natural Waters, P. C. SINGER (1973) ann arbor science publishers inc.
ANN ARBOR, MICHIGAN.
- (108) Méthode utilisée par The Official Norwegian Quality Control Institute
for Canned Fish Products, Stavanger, Norway Suivant (5).
- (109) A. S. BAKER and R. L. SMITH. - J. Agr. Food Chem. (1974) 22 103.
- (110) G. NIKLESS, R. STENNER, N. TERRILE. - Mar. Poll. Bull. (1972) 3 188.
- (111) R. FUGE and K. H. JAMES. - Mar. Poll. Bull. (1974) 5 9-11.
- (112) R. A. BAETZ and C. T. KENNER. - J. Agr. Food Chem. (1973) 21 436,
et des mêmes auteurs J. Ass. Off. Anal. Chem. (1974) 57 14 - 17.
- (113) H. T. DELVES. - Communication Symposium Intern. Environ. et Santé
C C E - E P A - O M S Paris 24 - 28 juin 1974.
- (114) R. C. MUNNS and D. C. HOLLAND. - J. Ass. Off. Anal. Chem. (1971)
54 202.
- (115) A. A. CERNIK and M. H. P. SAYERS. - Communication Symposium Intern.
Environ. et Santé C C E - E P A - O M S Paris 24 - 28 juin
1974.
- (116) L. JEANMAIRE, F. PATTI, N. CIALELLA, R. GROS. - Communication Symposium
Intern. Environ. et Santé C C E - E P A - O M S Paris 24 -
28 juin 1974.
- =====