

## **Analyses des éléments minéraux en trace dans des *Acanthospermum hispidum* (Bakakely) à l'aide des techniques de fluorescence X à réflexion totale (TXRF)**

Aristide Sylvain RAJAONA TSIRINJARA\*, Jules Joanitot ANDRIANJARA et Frédéric ASIMANANA

*Faculté des Sciences de l'Université Antsirana, Madagascar*

\* Correspondance, courriel : [sylrajao@gmail.com](mailto:sylrajao@gmail.com)

### **Résumé**

L'*Acanthospermum hispidum* (AH) dit Bakakely est une espèce vivant ensemble avec plusieurs plantes. Elle est répandue dans toutes les régions de Madagascar. Elle apparaît surtout pendant la saison des pluies. A Madagascar on utilise l'AH comme un remède contre certaines maladies tels que les maux d'estomac, les plaies, des diarrhées. Les utilisations des feuilles, tiges et racines de cette plante trouvent de nombreuses applications en médecine traditionnelle. Le présent article intitulé «*Analyses des éléments minéraux en traces dans des *Acanthospermum hispidum* (Bakakely) par la Technique de Fluorescence X à Réflexion Totale (TXRF)*» a pour objectif de mettre en exergue les concentrations des éléments majeurs et mineurs dans l'AH. Les résultats d'analyse ont montré la présence des éléments minéraux tel que le potassium, le calcium, le titane, le fer et le zinc aussi bien dans les feuilles que dans les tiges de l'AH. Les propriétés thérapeutiques de l'AH sont prouvées par ces résultats expérimentaux.

**Mots-clés :** *Acanthospermum hispidum, médecine traditionnelle, éléments en traces, éléments minéraux, potassium, calcium, titane, fer, zinc, Madagascar.*

### **Abstract**

**Analyses of the mineral elements in trace in *Acanthospermum hispidums* (Bakakely) by the use of techniques of fluorescence X to total reflection (TXRF)**

The *Acanthospermum hispidum* (AH) says Bakakely is a species living together with several plants. It is spilled in all regions of Madagascar. It especially appears during the season of rains. In Madagascar most of population use the AH like a remedy against some illnesses as the pains of stomach, the wounds, of the diarrheas. The uses of the leaves, stems and roots of this plant find numerous applications in traditional medicine. The present article title "*Analyses of the mineral elements in traces in *Acanthospermum hispidum* (Bakakely) by the Technique of Fluorescence X to Total Reflection (TXRF)*" has for objective to put in inscription the concentrations of the major and minor mineral's elements in the AH. The results of analysis showed the presence of the mineral elements as potassium, the calcium, titanium, iron and zinc as well in the leaves that in the stems of the AH. The therapeutic properties of this plant are proven by these experimental results.

**Keywords :** *Acanthospermum hispidum, traditional medicine, trace's elements, mineral's elements, potassium, calcium, titanium, iron, zinc, Madagascar.*

## 1. Introduction

*L'hispidum Acanthospermum* (Couvert de poils raides, la tête de Chèvre) est une plante annuelle dans la famille Asteraceae qui est natif en Amérique Tropical. *L'hispidum Acanthospermum* est considéré comme une plante médicinale importante d'Inde. Il est trouvé comme une mauvaise herbe le long des routes et dans la plupart des habitats en Inde. Le nom commun de cette plante médicinale à Madagascar est le Bakakely. L'espèce est identifiable facilement et grandit abondamment pendant les saisons pluvieuses. Des études toxicologiques ont montré sa sécurité comme une médecine traditionnelle efficace partout dans le monde (bien que plus d'études soient exigées dans cette direction). Comme tel, la compilation de la connaissance accumulée à propos de cette espèce aidera les chercheurs pour évaluer sa valeur pharmacologique, la contrôle de la qualité et garantir ainsi la fiabilité de ce produit en vue de préparer des recommandations pour usages et dosages qui offrent des sécurités et efficacités aux usagés. *L'Acanthospermum hispidum* est une plante importante pour ses propriétés médicinales. Il possède des propriétés antibactériennes et fongicides. L'herbe écrasée est utilisée sous forme d'une pâte pour traiter des maladies de la peau et le jus de la feuille est utilisé officieusement pour soulager des fièvres.

*L'hispidum Acanthospermum* est une herbe pouvant se brancher jusqu'à 60 centimètre de haut. Les tiges de ces plantes sont couvertes des cheveux broussailleux et plus petits cheveux glandulaires. Ceux-ci sont éparpillés partout dans les tiges. Les feuilles sont elliptiques de 1.5 centimètre à 7 centimètre de long. Les *hispidum Acanthospermum* fournissent des fleurs jaunes. Quelques-uns des feuilles peuvent être jusqu'à 11.5 centimètre de long. Dû à son rôle comme une envahissante espèce broussailleuse sur les terres agricoles, il a été le sujet de beaucoup publications en Inde et aux autres pays. Il a été introduit probablement vers le sud de l'Amérique, à l'Inde et à l'Afrique. Ces migrations peuvent être une des sources du grand nombre de noms populaires attribué à cette plante. *L'hispidum Acanthospermum* est aussi trouvé dans la région tribale de Koraput et district de Malkangiri [1]. Ayant une limite de détection qui peut aller jusqu'à une concentration de l'ordre de ppb, la technique d'analyse par la fluorescence X à réflexion totale (TXRF) est adoptée pour détecter et doser les éléments minéraux stables présents dans cet échantillon. L'article se divise en quatre parties qui sont l'introduction, les matériels et méthodes, les résultats et discussions et la conclusion.

## 2. Matériel et méthodes

### 2-1. *Acanthospermum hispidum*



Figure 1 : Feuilles d'*A. hispidum*

Les *hispidum Acanthospermum* sont utilisés du nord-est partout le Brésil comme une médecine folklorique pour traiter l'asthme. Bien que peu soit su au sujet de l'efficacité et sécurité de ce produit, de l'extrait de la plante réellement, c'est possible de trouver de nombreuses médecines préparé de lui dans des services de la santé public ou dans la vente de magasins de produits naturels. Cette étude a eu l'intention d'entreprendre une révision de la littérature relative à *l'hispidum Acanthospermum* qui couvre la période entre 1926 - 2006 dans les parties d'ethnobotany, phytochemistry et pharmacologie. L'objectif était de contribuer à une meilleure connaissance de cette espèce et ses usages, aussi bien que d'aider à améliorer sa performance comme une médecine naturelle [2].

## 2-2. Étude botanique de *l'Acanthospermum hispidum*

### 2-2-1. Généralités botaniques de *l'Acanthospermum hispidum*

Parmi les nombreuses espèces du genre *Acanthospermum*, seule espèce *Acanthospermum hispidum* est la plus généralement reprise en exploitation. Cette plante est composée de tige poilue à la forme cylindrique plein et de plusieurs branchements. Chaque branche est la même, de feuilles verts-brun, de racines terrestres pour fixer sur Terre en vue de croître. Les *Acanthospermum hispidum* sont des plantes tropicales et requièrent un climat chaud et humide, elles ne peuvent pas vivre pendant la saison sèche. On les trouve dans toute région de Madagascar, pendant la saison chaude et humide

### 2-2-2. Ethnobotanique

Nom vernaculaires : Bakakely ; Nom scientifique : *Acanthospermum hispidum*.

### 2-2-3. Classification systématique

Règne : Plantae ; Sous-règne : Tracheobionta ; Embranchement : Spermaphytes ; Sous embranchement : Angiosperme ; Classe: Eudicots ; Sous classe : Asterids ; Ordre : Asterales ; Famille : Asteraceae ; Genre : *Acanthospermum* ; Espèce : *Acanthospermum hispidum*.

## 2-3. Description générale



Figure 2 : *Plantule arbrisseau*

Les cotylédons sont oblancéolés, avec l'extrémité tronquée et la base atténuée en pétiole. Ils sont longs de 10 à 15 mm et larges de 5 à 6 mm ; leurs faces sont pubescentes. Les premières feuilles sont simples et opposées. Le limbe est ovale, atténué en pétiole dans le tiers inférieur. La marge est finement dentée et les faces sont hispides. Dès la deuxième paire le port est dressé. La ramification dichotomique, commençant dès la base, donne à la plante une forme buissonnante, largement étalée au moment de la fructification. Elle

mesure 30 à 60 cm de haut. La racine est un pivot pourvu de racines secondaires fines. La tige est quadrangulaire et hispide. *L'Acanthospermum hispidum* est une espèce rudérale, caractéristique des zones de parcours du bétail et un adventice des parcelles pâturées après la récolte. C'est une espèce nitrophile, elle n'a pas de préférence de sol particulier bien qu'elle soit rare sur les sols très argileux comme les vert sols ou sur les sols hydro morphes. C'est une plante très héliophile, fréquente dans les parcelles anciennes recevant régulièrement de l'engrais et d'autant plus abondante que la culture a un faible recouvrement. Elle peut être particulièrement gênante dans le cas de labours tardifs car son pivot profond et sa mise à fruit rapide la rendent difficile à sarcler. La décoction des feuilles et des tiges est utilisée dans les traitements des diarrhées simples ou sanguinolentes, des maux d'estomac et des plaies [3].

## **2-4. La fluorescence X à réflexions totale**

### ***2-4-1. Émission fluorescence X à réflexion totale***

Quand un matériau est soumis à un rayonnement de faible longueur d'onde et donc de forte énergie, comme les rayons X, les rayons gamma ou bien un faisceau d'électrons ou d'ions suffisamment accélérés, les atomes constituant le matériau peuvent subir une ionisation, c'est-à-dire qu'un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés des couches électroniques de chacun de ces atomes. Plus précisément, l'énergie des photons ou des particules primaires doit être plus grande que le potentiel d'ionisation. L'atome est alors dans un état excité mais la perte d'un électron a rendu la structure électronique de l'atome instable. La désexcitation se fait par une transition électronique, un électron d'un niveau plus élevé vient pour occuper la case quantique vide. Cette transition électronique provoque l'émission d'un photon X [4].

### ***2-4-2. Principe de base sur la fluorescence X à réflexion totale***

La fluorescence X à réflexion totale est conçue généralement pour l'analyse d'échantillons liquides. Si l'échantillon n'est pas à l'état liquide, il faut le dissoudre suivant des procédés convenables. L'analyse par fluorescence X se rapporte à la mesure des raies-X caractéristiques émises résultant des transitions mégatonniques entre les états d'énergie permis suivies d'une ionisation des couches profondes atomiques. Lorsqu'un atome est bombardé par des particules chargées ou par des photons d'énergie suffisamment importante, les électrons de la couche la plus profonde sont expulsés. Cet atome se trouve donc dans un état excité. Il revient à son état fondamental par transition des électrons des couches externes vers les couches vacantes pour combler les trous mégatonniques en émettant des raies-X [5]. Les rayonnements émis peuvent être analysés à l'aide des spectromètres X suivant leur longueur d'onde ou suivant leur énergie. L'analyse par fluorescence X à longueur d'onde dispersive consiste à séparer le faisceau polychromatique des rayons émis par l'échantillon sous l'action d'une source d'excitation par des cristaux ou des multicouches (microstructure en couche synthétique ; miroir interférentiel multicouche). Ce procédé permet d'obtenir séparément les longueurs d'onde des diverses raies-X caractéristiques [6].

### ***2-4-3. Caractéristique de la fluorescence X à réflexion totale***

Le TXRF est caractérisée par trois paramètres :

- L'angle critique ;
- La réflectivité ;
- Le pouvoir de pénétration.

**2-4-3-1. L'angle critique**

Si l'angle d'incidence  $\Theta$  du rayon primaire est inférieur à l'angle critique  $\Theta_c$ , on obtient sa réflexion totale sur un milieu absorbant d'indice de réfraction qui a pour expression (1) :

$$n = 1 - \delta - \beta \tag{1}$$

avec,  $\beta$  désigne l'atténuation du rayon incident dans la matrice qu'on ne tient pas compte en réflexion totale  $\delta$  est un réel positif en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayon incident. Il est donné par la relation :

$$\delta(\lambda) = 2,7 \cdot 10^{17} \frac{Z^2 \rho}{A} \tag{2}$$

$Z$  : numéro atomique du réflecteur ;  $A$  : masse atomique du réflecteur [ $g \cdot mol^{-1}$ ] ;  $\rho$  : densité du réflecteur [ $Kg \cdot m^{-3}$ ] ;  $\lambda$  : longueur d'onde du rayon X incident [m].

L'angle critique de la réflexion totale est défini par la loi de Snell

$$\cos \vartheta_c = 1 - \delta(\lambda) \tag{3}$$

Comme  $\vartheta_c$  est très petit  $\cos \vartheta_c \approx 1 - \frac{(\vartheta_c)^2}{2}$

$$\vartheta_c = \frac{91,106 \cdot 10^{-5}}{E} \sqrt{\frac{Z\rho}{A}} \text{ [rad]} \tag{4}$$

L'expression (4) explique la relation entre l'énergie E du rayon X primaire venant du tube à rayon X et l'angle critique  $\Theta_c$

$$\text{Où } \lambda \text{ [Å]} = \frac{hc}{E} = \frac{12,398}{E} \tag{5}$$

$E$  : Energie du rayon X incident en keV.

L'anode en Molybdène du tube à rayon X émet des rayons incidents d'énergies  $K_\alpha = 17,44$  keV et  $K_\beta = 19,6$  keV pour irradier l'échantillon très mince sous forme de pellicule déposé sur le réflecteur en TXRF.

$$\rho = 2,5 \cdot 10^3 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ pour le réflecteur en quartz Supra sil}$$

$$\frac{Z}{A} \approx 0,5$$

En prenant  $E = 20$  keV on obtient l'angle critique  $\Theta_c = 1,6 \cdot 10^{-3}$  Rad. Pour avoir une réflexion totale (dans le cas où le rayon incident vient du Molybdène), il faut mettre le réflecteur de séparation sous un angle de 1,6 m. rad. Le réflecteur de cut-off élimine les énergies supérieures, y compris le rayonnement de freinage diffus.

### 2-4-3-2. La réflectivité

La réflectivité est définie comme le rapport entre l'intensité des raies réfléchies et les raies incidentes [7]. Elle caractérise le pouvoir de réflexion du porte échantillon et des réflecteurs.

$$R = \frac{\{\sqrt{2}X - [(X^2-1)^2 + Y^2]^{\frac{1}{2}} + (X^2-1)^{\frac{1}{2}}\}^2 + [(X^2-1)^2 + Y^2]^{\frac{1}{2}} - (X^2-1)}{\{\sqrt{2}X + [(X^2-1)^2 + Y^2]^{\frac{1}{2}} + (X^2-1)^{\frac{1}{2}}\}^2 + [(X^2-1)^2 + Y^2]^{\frac{1}{2}} - (X^2-1)} \quad (6)$$

$$\text{avec, } X = \frac{\theta}{\theta_c} \text{ et } Y = \frac{\beta}{\delta}$$

### 2-4-3-3. Le pouvoir de pénétration

Définie comme la profondeur du réflecteur dont le rayonnement est réduit d'un facteur  $\frac{1}{e}$ , elle a pour expression analytique :

$$Z_p = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{\delta}\{[(X^2-1)^2 + Y^2]^{\frac{1}{2}} + (X^2-1)\}^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

$$\text{Lorsque } \vartheta \text{ tend vers } 0: Z_p = 3,4 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{A}{Z}}$$

$$\vartheta = \vartheta_c: Z_p = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\mu_0}}$$

$$\vartheta \gg \vartheta_c: Z_p = \frac{\theta}{\mu_0}$$

où,  $\mu_0$  est le coefficient d'absorption linéaire du réflecteur.

### 2-4-4. L'intensité de fluorescence X [8]

L'intensité de la raie émise est proportionnelle à la concentration de l'élément excité dosé. Cette intensité est donnée par la relation(8):

$$I_j = G_0 K_j (\rho_j d) \frac{1 - \exp(-a_j \rho d)}{a_j \rho d} \quad (8)$$

avec,  $G_0$  : facteur géométrique en ( $s^{-1}$ )

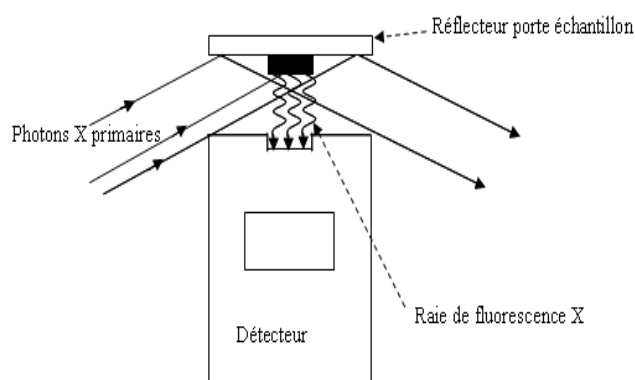
$$G_0 = I_0 \frac{\Omega_1 \Omega_2}{(4\pi)^2} \text{csc } \phi_1 \quad (9)$$

$K_j$ : Efficacité d'excitation - détection relative pour l'élément j (en  $cm^2 g$ )

$$K_j = \sigma_j^p(E_0) \varepsilon_j \left[1 - \frac{1}{J_i}\right] W_i f_i^p \quad (10)$$

$S_j$ : la sensibilité de l'analyse par fluorescence X de l'élément  $j$ ;  $C_j$ : concentration de l'élément  $j$  [g/g];  $\rho$ : Masse volumique de l'échantillon [g/cm<sup>3</sup>];  $\rho d$ : Masse surfacique de l'élément [g/cm<sup>2</sup>];  $\alpha_j$ : Coefficient d'absorption massique total de l'élément  $j$  [cm<sup>2</sup>/g];  $\rho_j d$ : La masse par unité de surface de l'élément  $j$  [g/cm<sup>2</sup>];  $\rho d$ : La masse par unité de surface de l'échantillon [g/cm<sup>2</sup>];  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$ : L'angle solide sous lesquels l'échantillon est respectivement vu de la source et du détecteur;  $\sigma_j^p(E_0)$ : Le coefficient d'absorption photoélectrique massique de la couche  $p$  de l'élément  $j$  pour l'énergie  $E_0$  (cm<sup>2</sup>/g);  $\epsilon_j$ : Efficacité relative;  $\left[1 - \frac{1}{J_i}\right]$ : La probabilité pour que l'effet photoélectrique se produise dans la couche  $i$  de l'élément  $j$ .  $J_i$  est le saut d'absorption;  $W_i$ : Le rendement de fluorescence pour la couche  $i$ ;  $f_i^p$ : La fraction de la raie mesurée par rapport aux raies totales émises;  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ : L'angle d'incidence entre le faisceau incident et le plan d'échantillon (rad).

Pour l'analyse par TXRF, l'échantillon à analyser est déposé sous forme de pellicule fine sur le réflecteur porte-échantillon; un faisceau de rayons X arrive sous un angle d'incidence sur ce réflecteur.



**Figure 3 : Excitation de l'échantillon à réflexion totale**

La réflexion totale a lieu lorsque le faisceau des photons X frappe un échantillon déposé sur une surface lisse sous un angle d'incidence inférieur à l'angle critique. Une partie de rayon incident excite les éléments de l'échantillon, produisant ainsi des raies caractéristiques. L'angle critique, la réflectivité et la profondeur de pénétration déterminent alors la performance de la méthode TXRF.

#### **2-4-5. La chaîne de spectrométrie X**

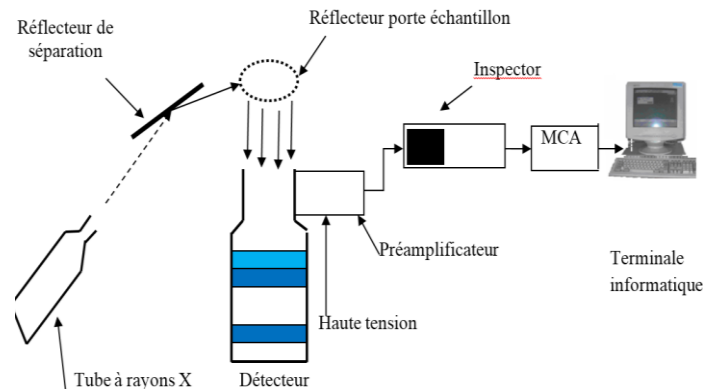
La chaîne de spectrométrie X à énergie dispersive à réflexion total permet d'analyser simultanément plusieurs éléments. Elle comprend :

- Une source excitatrice ;
- Un collimateur ;
- Un réflecteur de séparation ;
- Un réflecteur porte échantillon ;
- Une haute tension pour la polarisation du détecteur ;
- Un détecteur qui transforme l'énergie des photons en des impulsions électriques ;
- Un préamplificateur et amplificateur ;
- Un analyseur multi canal (MCA) qui a pour rôle de mesurer l'amplitude des impulsions. Le MCA, par



l'intermédiaire d'un microprocesseur, permet de faire des opérations simples au cours du dépouillement des spectres ;

- Un terminal informatique qui comprend un micro-ordinateur et une imprimante. Il permet d'enregistrer et de stocker les données. Il traite aussi les spectres à l'aide du logiciel AXIL.



**Figure 4 :** Schéma simplifiée de la chaîne d'analyse par fluorescence x à réflexion totale

#### 2-4-6. Les avantages de la méthode TXRF

Les avantages du TXRF sont les suivants : La sélectivité et l'universalité. Plusieurs éléments de numéro atomique allant de 15 à 92 en phase liquide peuvent être dosés simultanément par le TXRF. La grande sensibilité, relative aux particularités du TXRF [9] :

- Excitation efficace de l'échantillon par les faisceaux incident et réfléchi ;
- Diminution du bruit de fond due à la réflexion totale du faisceau incident ;
- La simplicité de la préparation d'échantillon ;
- Le volume d'échantillon relativement petit de 5 à 20 ml ;
- La rapidité de mesure : la durée d'une mesure se trouve entre 8 et 15 mn ;
- L'excellente précision pour la plage de mesure.

Suite à ces caractéristiques, la méthode TXRF est sûre pour l'analyse de traces, des éléments mineurs et majeurs dans la plante et dans la décoction. C'est pourquoi, cette méthode est choisie souvent à l'examen de la qualité élémentaire des tisanes à consommer.

#### 2-4-7. Étalonnage de la chaîne de détection

Le calibrage de la chaîne se divise en trois étapes: l'optimisation géométrique, l'étalonnage en énergie et l'étalonnage en sensibilité. On procède toujours à la mise au point de la chaîne de détection afin d'avoir un résultat fiable

##### 2-4-7-1. Optimisation de la chaîne de détection

Avant de faire une série de mesures, on procède à l'optimisation car la géométrie de la chaîne peut changer au cours d'une analyse ou au fil du temps. La modification se traduit par la dérive de la réflexion totale du rayon incident. La mise au point et le contrôle se fait lors d'une analyse d'un échantillon standard par l'ajustage de l'intensité des raies X. Les conditions d'optimisation sont regroupées dans le **Tableau 1**.



2-4-7-2. *Étalonnage en énergie*

L'étalonnage en énergie consiste à établir la relation entre l'énergie E des raies et le nombre de canal C en irradiant des étalons. La plage d'énergie se situe entre 0 et 17,4 KeV qu'on subdivise en 1024 canaux. Comme il y a une linéarité entre l'énergie E et le canal N, l'étalonnage permet de déterminer le gain (a) et l'énergie offset (b) de la relation :

$$E = a N + b [eV] \tag{11}$$

Expérimentalement, on trouve que l'énergie générée par un élément correspond à :

$$E = 18,3. N + 6,25 \quad [eV] \tag{12}$$

$$\text{Gain} = a = 18,3 \text{ eV} / \text{ch}; \text{Energie offset} = b = 6,25 \text{ eV}$$

**Tableau 1 : Conditions de test d'optimisation de la chaîne TXRF**

Tension du détecteur	-500 V
Tension du tube à RX	45 kV
Courant d'excitation	25 mA
Cible secondaire	Molybdène Mo
Temps d'optimisation	100 s
Intensité du standard	2,4 cps / ng pour le Cobalt (24000cps / 100 s) 3,3 cps / ng pour le Sélénium (33000 cps / 100 s)

2-4-7-3. *Étalonnage en sensibilité*

L'étalonnage en sensibilité consiste à chercher la relation entre la sensibilité relative  $S_k$  (pour les raies K ou L) du système et le numéro atomique Z.

$$S_k(Z) = A_0 + A_1 Z + A_2 Z^2 + A_3 Z^3 \tag{13}$$

En TXRF, les intensités de fluorescence X d'un élément j et un élément standard interne s dans un échantillon mince s'écrivent :

$$I_j = G_0 K_j C_j (\rho h) \tag{14}$$

$$I_s = G_0 K_s C_s (\rho h) \tag{15}$$

En faisant le rapport des deux **Équations (14) et (15)** on obtient

$$Q_j = \frac{I_j}{I_s} = \frac{K_j}{K_s C_s} C_j \tag{16}$$

La sensibilité relative  $S_j$  de l'élément j par rapport au standard interne s s'écrit :

$$S_j = \frac{K_j}{K_s C_s} \quad (17)$$

**L'Équation (16)** devient

$$Q_j = \frac{I_j}{I_s} = S_j C_j \quad (18)$$

Lors d'une analyse d'un échantillon, l'appareil de détection donne les valeurs de  $I_j$  et  $I_s$  (donc celle de  $Q_j$ ). Si on connaît la valeur de  $S_j$ , on obtient la concentration de l'élément  $j$  par la relation :

$$C_j = \frac{Q_j}{S_j} \quad (19)$$

Lors de l'étalonnage, on fabrique des solutions standards contenant chacune les mêmes éléments standards voisins des éléments cibles dans l'échantillon à analyser de telle manière que les concentrations sont connues et varient d'une solution à une autre. Il est à remarquer que la concentration de l'élément standard interne reste constante sur chaque solution standard. En faisant l'analyse des solutions standards, la concentration  $C_j$  varie mais la sensibilité relative  $S_j$  d'un élément standard  $j$  reste constante. Connaissant la valeur de  $C_j$  et celle de  $Q_j$  on a la sensibilité relative de chaque élément standard  $j$  par la relation :

$$S_j = \frac{Q_j}{C_j} \quad (20)$$

Connaissant la sensibilité relative  $S_j$ , le numéro atomique  $Z$  de chaque élément standard  $j$  et en utilisant **l'Équation (21)** ci-dessous, on a un système de plusieurs équations à quatre inconnues

$$S_k(Z) = A_0 + A_1 Z + A_2 Z^2 + A_3 Z^3 \quad (21)$$

La détermination des quatre coefficients se fait à l'aide du logiciel AXIL et cette équation permet de calculer les autres sensibilités par interpolation.

## 2-5. La méthodologie d'analyses

La méthodologie d'analyses revêt en quatre étapes importantes dont deux digestion et deux infusions qu'il faut suivre avec prudence afin d'obtenir des résultats fiables. Il s'agit de l'échantillonnage, de la préparation des échantillons et des mesures analytiques.

### 2-5-1. Échantillonnage

Quatre échantillons d'*Acanthospermum hispidum* à environ 20 g chacun ont été prélevés dans les deux régions différentes d'Analamanga et de DIANA : un échantillon provenant du district de Diego I de la région DIANA, trois autres du district d'Antananarivo région Analamanga. Les échantillons sont des feuilles et des tiges de couleur verte.

### **2-5-2. Les matériels de préparation des échantillons**

- Balance de précision METTLER TOLEDO ;
- Un verre de montre : sert à déposer les échantillons avant le pesage ;
- Erlen Meyer de 250 mL : pour la décoction des échantillons ;
- Burette de 100 ml : sert à mesurer de l'eau à décocter des échantillons ;
- Four électrique : séchage des échantillons ;
- Etuve SANYO : digestion de la poudre ;
- Bombe à digérer : enveloppe étanche de liquéfaction ;
- Pipettes de précision : mesure de précision de l'ordre de ml et  $\mu\text{L}$  ;
- Dé ioniseur MILLIPORE : enlève les ions dans l'eau distillée ;
- Décompresseur à vide VACUUBRAND : sert à fixer une quantité infinitésimale de solution à analyser sur le réflecteur par suppression d'air.



**Figure 5 : Balance de précisions toledo**



**Figure 6 : De ioniseur millipore**

### **2-5-3. Mesures analytiques**

Le protocole d'analyses pour une technique donnée suit différentes étapes en passant par la dilution, l'étalonnage, le contrôle qualité jusqu'aux analyses des « échantillons inconnus ».

- La dilution dépend de la gamme de concentration mise en jeu dans la technique concernée ;
- L'étalonnage sert à établir la relation entre le paramètre d'analyses et la concentration. La courbe d'étalonnage doit être linéaire. Il permet aussi de voir la stabilité de l'appareil. L'étalonnage

nécessite des solutions standard « pures » à partir desquelles on prépare des solutions standard « synthétiques ». Ces dernières sont préparées de façon à contenir plusieurs éléments chimiques dont les concentrations dépendent des gammes de valeurs d'intérêt. Les solutions standard « pures », généralement de concentration 1000 mg / L sont des produits certifiés suivant la norme ISO Guide 35 ;

- Le contrôle qualité permet de vérifier si l'étalonnage est correct ou non. Effectivement, cette étape permet de rassurer l'exactitude des résultats des analyses des « échantillons inconnus » qui vont suivre ;
- Les analyses des « échantillons inconnus » : une fois que tout est réglé, on procède aux analyses des « inconnus ». Il s'agit des échantillons à tester. L'appareil détecte les éléments et dessine des pics sur l'écran par le moyen du logiciel spécifique.

#### **2-5-4. Le protocole d'analyses par la fluorescence X à réflexion totale**

La spectrométrie de fluorescence X est une technique qui permet de faire les analyses élémentaires, c.-à-d. qu'elle sert à identifier et à doser les atomes constitutifs, en particulier les métaux lourds d'une matière quelconque. Par contre, cette technique ne permet pas de déterminer la forme chimique de ces atomes [10].

#### **2-5-5. Les matérielles d'analyse en TXRF**

La chaîne de spectrométrie à réflexion totale comprend :

- Une source excitatrice qui est un tube à rayon X alimenté par un générateur et refroidi par une pompe à eau ;
- Un système de correction de rayon X incident ;
- Un détecteur combiné avec un préamplificateur maintenu à une basse température par un cryostat.
- Un module intégré contenant un amplificateur, un convertisseur analogique-numérique, un analyseur multicanaux et une haute tension de polarisation du détecteur ;
- Un terminal informatique de visualisation, de stockage et de traitement muni des logiciels AXIL de détection et de quantification.



**Figure 7 : Chaîne de spectrométrie TXRF**

#### **2-5-6. La méthode d'analyse en TXRF**

Le TXRF ou méthode d'analyse par fluorescence X à réflexion totale se différencie des autres par la façon dont le rayonnement X arrive sur l'échantillon. Le rayonnement passe à travers des filtres et arrive sur l'échantillon sous un angle d'incidence placé de façon qu'il ne pénètre pas trop dans l'échantillon. Ainsi, on réduit le bruit de fond et on améliore la limite de détection. Cette méthode est utile pour l'étude des éléments

à l'état de trace. L'analyse au laboratoire comprend trois étapes : la préparation des échantillons, l'analyse par la chaîne de détection et le dépouillement de spectre ou dosage.

### 2-5-7. Étalonnage du système

L'étalonnage du système se fait en deux étapes : l'étalonnage en énergie pour l'analyse qualitative et l'étalonnage en sensibilité relative pour l'analyse quantitative.

#### 2-5-7-1. Étalonnage en énergie

L'étalonnage en énergie consiste à établir **l'Équation** qui relie l'énergie d'un élément donné au numéro de canal où cet élément est classé sur le spectre. Cette **Équation** permet d'identifier tous les éléments présentés sous forme de pics.

La plage d'énergie calibrée se situe entre 2,3 keV et 17,4 keV. L'étalonnage en énergie se traduit par la relation

$$E_{i,n}(keV) = Gain. n + Zéro \tag{22}$$

où  $E_{i,n}$  représente l'énergie de l'élément  $j$  correspondant au canal  $n$  ; Zéro, l'énergie offset c.-à-d. l'énergie au canal 0 exprimée en keV.

L'expression de  $E_{i,n}$  obtenue expérimentalement est :

$$E_{i,n}(keV) = 0,01836 .n + 0,01553 \tag{23}$$

#### 2-5-7-2. Étalonnage en sensibilité relative

L'étalonnage en sensibilité relative consiste à établir la courbe de sensibilité en fonction du numéro atomique des éléments. La méthode d'analyses par fluorescence X à réflexion totale est conçue spécialement pour les analyses des échantillons liquides. 5 à 10 µL de l'échantillon sont déposés sur le réflecteur puis séchés dans le dessiccateur. Dans ce cas, on aura des dépôts minces. **L'Équation** de base de l'intensité de fluorescence X à réflexion totale (**Équation (8)**) devient plus simple et sera donnée par **l'Équation** suivante :

$$I_j = G_0 K_j (\rho_j d) \tag{24}$$

Puisque de l'Yttrium a été introduit dans les solutions préparées, l'intensité de fluorescence X s'écrit :

$$I_Y = G_0 K_Y (\rho_Y d) \tag{25}$$

Le rapport de  $\frac{(24)}{(25)}$  donne

$$\frac{I_j}{I_Y} = \frac{K_j C_j}{K_Y C_Y} \tag{26}$$

La sensibilité relative de l'élément  $j$  par rapport à l'Yttrium a pour expression

$$S_i = \frac{K_j}{K_Y} \tag{27}$$

Finalement, l'*Équation (28)* montre que l'intensité de fluorescence est une fonction linéaire par rapport à la concentration.

$$\frac{I_j}{I_Y} = S_j \frac{C_j}{C_Y} \quad (28)$$

## 2-6. Généralités sur les éléments en trace et les éléments minéraux

### 2-6-1. Les métaux lourds

Les métaux « lourds » sont ainsi qualifiés du fait de leur densité élevée. Les métaux lourds sont classés en deux catégories : les « indésirables » et les « toxiques ». Pour les métaux lourds indésirables, le corps humain en a besoin dans une limite acceptable. Il faut une limite maximale qu'on ne doit pas dépasser, mais il faut également une limite minimale qu'on doit respecter sinon la carence peut engendrer des problèmes sanitaires. On cite le fer, le zinc et le cuivre. Par contre, quant aux métaux lourds toxiques à savoir le plomb, le cadmium, le mercure, l'arsenic et le chrome, leur pénétration dans l'organisme humain même à l'état de traces peut y provoquer des troubles majeurs (*Tableau 2*). Ils sont également dangereux pour l'environnement car ils ne sont pas dégradables. Les métaux lourds ont diverses origines : les roches du sol (arsenic, plomb, etc.), la pollution atmosphérique (plomb, cadmium, etc.), les engrais (cadmium, plomb, arsenic, etc.), les boues urbaines (mercure, plomb, cadmium, etc.). Il faut avoir présent à l'esprit que les métaux lourds se retrouvent dans notre environnement quotidien sous forme chimique organique ou complexe.

Le *Tableau 2* suivant donne les impacts des métaux sur la santé humaine.

**Tableau 2 : Impacts des métaux lourds sur la santé humaine**

Éléments	Toxicité
Plomb	Troubles du système nerveux, infection du foie et des reins
Cadmium	Infections respiratoires, troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, . . . , etc.)
Arsenic	Maladies repertoire, asthme, cancer
Chrome	Cancer, troubles dermatologiques, anémie.

### 2-6-2. Intérêt des métaux lourds

D'une part, les métaux lourds entrent dans la composition d'une grande variété de produits industriels pharmaceutiques, chimiques, sidérurgiques, énergétiques, etc. D'autre part, leur production est en nette augmentation de 1980 à 1990.

**Tableau 3 : Production mondiale des métaux lourds [2]**

Production mondiale (en millier de tonnes)	Plomb	Cadmium	Mercure	Arsenic	Chrome
Année 1980	3400	16	7	-	4000
Année 1990	8013	19	1984	50	12393

### **2-6-3. Utilisation des métaux lourds**

#### **2-6-3-1. Le plomb**

Le plomb, mélangé à l'étain était utilisé par les Romains pour souder les conduites d'eau. D'importante quantité de plomb est utilisée dans les batteries et dans les gaines des câbles électriques ainsi que dans l'industrie pour recouvrir les conduites, les réservoirs et les dispositifs à rayon X.

#### **2-6-3-2. Le cadmium**

Le cadmium abaisse le point de fusion des métaux auxquels il s'allie. Il est utilisé avec le plomb, l'étain et le bismuth, dans la fabrication des métaux fusibles pour les installations à tête automatique à extinction, les fusibles électriques. Les sels de cadmium sont utilisés en photographie et dans la fabrication de feux d'artifice, de caoutchouc, de peintures fluorescentes, de verre et de porcelaine. Il a été utilisé comme matériel de contrôle ou de protection dans les centres nucléaires, car il absorbe facilement le neutron de faible énergie.

#### **2-6-3-3. Le mercure**

Le mercure était utilisé par les Grecs pour amalgamer l'or. Le mercure liquide a des propriétés remarquables : faibles tensions de vapeur, densité élevée. Il est utilisé dans les thermomètres, les pompes à vide, les baromètres, ainsi que dans les redresseurs. Le mercure se combine avec de nombreux métaux, dont l'or et l'argent, pour former des alliages appelés amalgames.

#### **2-6-3-4. L'arsenic [12]**

L'arsenic est chimiquement proche de l'élément phosphore et naturellement présent dans la croûte terrestre dans les minerais appelés "réalgar" et "orpiment". Sa présence dans l'environnement est polluante et principalement issue des rejets d'eaux résiduaires industriels, du traitement de minerais arsenicaux (cuivre), de la combustion de charbon ou de déchets, du traitement de cuir (tannerie), de la fabrication d'engrais phosphatés, d'insecticides et de détergents. Chez les êtres humains, la toxicité aiguë provient des diverses spéciations chimiques de l'arsenic et elle dépend surtout de leur taux d'élimination dans l'organisme.

#### **2-6-3-5. Le chrome**

Le chrome entre dans la composition de plusieurs catalyseurs importants tels que l'oxyde chromique. On utilise principalement le chrome dans les alliages avec le fer, le nickel ou le cobalt. Le chrome constitue un revêtement dur, résistant à la corrosion et brillant. Un grand nombre de pierres précieuses doivent leurs couleurs à la présence de composés du chrome. Il existe peu de minerais de chrome exploitables, la chromite ou fer chromé ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) étant le seul important.

### **2-6-4. Les métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement**

Une grande quantité de métaux lourds est rejetée dans la nature environnementale par l'intermédiaire aussi bien des sources naturelles via les volcans, l'activité des sources thermales, l'infiltration et que d'origine anthropique via la combustion de fossiles, les fuites de gaz de voiture, les déchets liquides et solides, particulièrement, le cadmium, l'arsenic et surtout le mercure et le plomb sont introduits dans l'environnement de façon quasi exclusive par l'homme [13]



**2-6-4-1. Contamination de l'eau**

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans la nature parce qu'ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, etc.) et cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de divers paramètres en relation avec la structure du sol à savoir sa porosité, sa perméabilité, son potentiel redox, sa teneur en matières organiques, sa composition minéralogique.

**2-6-4-2. Contamination des sols**

Les métaux lourds peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Leurs quantités naturellement disponibles sont négligeables et n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles. Ils deviennent probablement une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leurs disponibilités pour les plantes. Par ailleurs, les pluies acides développent la mobilité des métaux lourds dans le sol.

**2-6-4-3. Contamination de l'air**

Les principales sources des métaux dans l'air sont de sources fixes. Des métaux lourds peuvent se trouver à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de la combustion à haute température, de la fusion métallurgique, des incinérateurs municipaux, des échappements des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de leur diamètre granulométrique, de leur concentration et de leur composition. Les aérosols peuvent renfermer du plomb, du fer, du zinc, du titane, du cadmium, du cobalt, du nickel, du chrome, du cuivre, etc.

**2-6-5. Les métaux lourds et leurs impacts sur l'homme**

Toutefois, les conséquences de cette omniprésence seraient moindres pour les êtres vivants si elle n'était pas associée à la contamination directe de leur chaîne trophique. Le risque vient du transfert des métaux lourds de l'environnement physique (eau, sol et air) vers les aliments qu'ils soient bruts ou transformés. Les polluants peuvent atteindre l'homme par adsorption, par inhalation, par ingestion et arrivent par la suite jusqu'à la circulation sanguine. Les principaux dangers des métaux lourds chez l'homme est résumé comme suit :

- Ils changent notre code génétique ;
- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels ;
- Ils produisent des radicaux libres ;
- Ils causent des allergies ;
- Ils endommagent les cellules nerveuses ;
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification ;
- Ils ont un effet antibiotique, ce qui augmente la résistance des bactéries.

L'Aluminium, arsenic, cadmium, plomb, mercure, chrome, fer, nickel, cuivre, zinc, etc., leur présence dans nos organes est très grave, car ils sont capables de causer de grave problème de santé en interférant avec le fonctionnement biologique initial. De manière générale, les métaux lourds perturbent la fonction métabolique de base de deux façons : Tout d'abord, ils s'accumulent et perturbent la fonction des organes vitaux et des glandes tels que le cœur, le foie, les reins, le cerveau, etc. Deuxièmement, ils déplacent les nutritifs essentiels que sont les éléments minéraux qui n'arriveront plus à remplir leurs fonctions biologiques. Pour illustrer, en cas de carence

de calcium et de vitamine D, du plomb ou du cadmium peut se trouver à leur place. En fait, les métaux lourds ne peuvent pas remplir les rôles que les minéraux essentiels jouent dans l'organisme. Par conséquent, leur présence perturbe l'activité enzymatique.

### ***2-6-6. Les éléments minéraux***

Les éléments minéraux, corps simples introduits dans l'organisme en quantité très réduite, sont indispensables à la vie humaine. Contrairement aux métaux lourds, les carences en éléments minéraux peuvent provoquer des troubles majeurs sur la santé humaine.

#### ***2-6-6-1. Le potassium et ses fonctions***

Le potassium est un minéral important qui détermine beaucoup des fonctions vitales dans l'organisme :

- Le potassium est essentiel à la transmission des impulsions nerveuses ;
- Il prend part au bon fonctionnement des reins et des glandes surrénales ;
- Il est essentiel à la contraction musculaire ;
- Il contribue à de nombreuses réactions enzymatiques, à la synthèse des protéines et au métabolisme des glucides.

#### ***2-6-6-2. Le magnésium et ses fonctions***

Le magnésium se présente sous forme de solide blanc; il procure les avantages de :

- Stabiliser la tension artérielle ;
- Lutter contre les crampes musculaires ;
- Substituer les antiallergiques ;
- Stimuler la migration ;
- Soulager les troubles prémenstruels ;
- Fortifier les os et des dents.

Dans la nature, le magnésium n'existe qu'en combinaison avec d'autres éléments.

#### ***2-6-6-3. Le calcium et ses fonctions***

Le calcium est très abondant dans la croûte terrestre, mais on ne le retrouve jamais à l'état libre dans la nature. Il agit activement sur la formation et la qualité des os et des dents, mais on note également les faits suivants :

- Il réduit les risques de calculs rénaux ;
- Il est essentiel à la coagulation sanguine ;
- Il est indispensable au bon fonctionnement des muscles ;
- Il a une action antiallergique ;
- Il a une influence bénéfique en cas de trouble prémenstruel.

Le calcium lui-même a peu d'utilisation dans l'industrie. On l'utilise comme réducteur dans la préparation du plutonium et de l'uranium.

### 3. Résultats et discussion

Pour une meilleure représentativité des résultats, deux séries de minéralisations ont été faites séparément (*Tableau 4 et Tableau 5*).

#### 3-1. La digestion

**Tableau 4 : Masse des intrants pour la minéralisation**

Echantillon	Code	$M_{int}(mg)$	$M_{HNO_3} (mg)$	$M_{H_2O_2} (mg)$
Feuille	FBT	220	4102,8	1000
Tige	TBA	207,5	4101,7	1001

$M_{int}$  : Masse de l'échantillon en poudre ;  $M_{HNO_3}$  : Masse de l'acide nitrique ;  $M_{H_2O_2}$  : Masse du peroxyde de l'hydrogène.

Le facteur de dilution  $FD_m$  après la minéralisation est donné en termes de volume. Son expression est donnée par la relation :

$$FD_m = \frac{V_{tot}}{M_{int}} \text{ avec } V_{tot} = V_{HNO_3} + V_{H_2O_2} \quad (29)$$

Les bombes ainsi préparées sont fermées hermétiquement et placées dans le four porté à la température de  $170^\circ C$  pour une durée de 12h.



**Figure 8 : Les 2 bombes en téflon et les 2 échantillons de l'*A. hispidum***



**Figure 9 : Four électrique de marque SANYO**

Les solutions obtenues sont transvasées dans des flacons stériles et sont conservées sous une basse température ( $4^\circ C$ ) jusqu'au moment des mesures pour éviter l'évaporation.

### 3-2. L'infusion

Pour la préparation des échantillons sur l'infusion, les feuilles et tiges doivent être transformées en liquides puis en échantillon très mince. Mais il faut d'abord laver les échantillons verts avant de les faire sécher. Ensuite, on pèse le matériel de pesage (Erlen Meyer) puis on met les échantillons à utiliser. Le poids de matériel et celui des échantillons verts :

- Erlen Meyer de 250 mL vide : 29.5933 g ;
- feuilles vertes de Bakakely : 2.0096 g ;
- tiges : 2.0238 g.

Durée de la décoction : 40 mn à chaque échantillon. Voici les **Tableaux** des échantillons de la partie Infusion.

**Tableau 5 : De l'échantillon infusion**

Echantillon	Code	M <sub>int</sub> (g)	M <sub>H2O</sub> (g)
Feuille	IFBT	2,0096	200
Tige	ITBT	2,0238	200

*M<sub>int</sub>* : Masse de l'échantillon brute ; *M<sub>H2O</sub>* : Masse d'eau.

Le facteur de dilution  $FD_m$  après la minéralisation est donné en termes de volume. Son expression est donnée par la relation :

$$FD_m = \frac{V_{tot}}{M_{int}} \text{ avec } V_{tot} = V_{éch} + V_{H2O} \quad (30)$$

Les caractéristiques d'une méthode d'analyse sont la limite de détection, la limite de quantification et la justesse. Pour la méthode d'analyse par fluorescence X à réflexion totale la valeur de ces paramètres pour chaque élément est présentée sous forme de **Tableau 6** [11].

**Tableau 6 : Caractéristique de la méthode d'analyse par TXRF**

Eléments	Z	Limite de détection (mg / kg)	Limite de quantification (mg / kg)	Justesse (%)
Ti	22	42	140	93
V	23	27	90	96
Cr	24	9	30	99
Mn	25	7	23	98
Fe	26	10	33	99
Co	27	12	40	93
Ni	28	7	23	99
Cu	29	7	23	99
Zn	30	6	20	99
Br	35	8	26	99
Rb	37	11	36	99
Sr	38	11	36	99

Les échantillons minéralisés doivent être dilués pour neutraliser l'acide. En effet, une solution trop acide peut causer l'effet de matrice, augmenter les bruits de fond et perturber le spectre. Nous avons pris une précaution de diluer 2 fois pour l'échantillon décocté et 5 fois pour les échantillons digestes. L'analyse par fluorescence X à réflexion totale étant une méthode comparative, l'Yttrium est utilisé comme standard interne.

**Tableau 7 : Dilution des échantillons de digestion de la minéralisation**

Echantillon	Code Echantillons	M <sub>éch</sub> (mg)	M <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mg)	M <sub>Y</sub> (mg)
Feuille	FBT	1121,2	3180,3	20,2
Tige	TBA	1120,4	3180,6	20,2

Les échantillons digestions sont dilués cinq fois sur les dilutions des échantillons avant d'analyser chacun.

**Tableau 8 : Dilution des échantillons d'infusion de la minéralisation**

Echantillon	Code Echantillons	M <sub>éch</sub> (mg)	M <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mg)	M <sub>Y</sub> (mg)
Feuille	IFBT	1999,5	1980,9	20,1
Tige	ITBT	1993,1	1975,4	20

Les échantillons décoctés sont dilués deux fois sur la dilution des échantillons avant d'analyser chacun. Le facteur de dilution FD<sub>d</sub> après dilution est donné en termes de volume. La densité obtenue après minéralisation est 1.4 pour chaque solution.

$$FD_d = \frac{V_{tot}}{V_{éch}} \text{ avec } V_{tot} = V_{éch} + V_{H_2O} + V_Y \quad (31)$$

$$C_Y = \frac{C_{Y,1} V_Y}{V_{tot}} \quad (32)$$

L'Yttrium utilisé est une solution standard de concentration C<sub>Y</sub> = 10<sup>6</sup> (µg / L)

**Tableau 9 : Facteurs de dilution des échantillons de digestion et concentrations de l'yttrium de la minéralisation**

Echantillon	Code	V <sub>éch</sub> (µL)	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (µL)	V <sub>Y</sub> (µL)	V <sub>tot</sub> (µL)	FD	C <sub>Y</sub> (µg / L)	C <sub>final</sub> Y (µg / L)
Feuille	FBT	800,9	3180,3	20,2	4001,4	5,0	5048,29	25222,98
Tige	TBA	800,3	3180,6	20,2	4001,1	5,0	5048,63	25240,99

**Tableau 10 : Facteurs de dilution des échantillons d'infusion et concentrations de l'yttrium de la minéralisation**

Echantillon	Code	V <sub>éch</sub> (µL)	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (µL)	V <sub>Y</sub> (µL)	V <sub>tot</sub> (µL)	FD	C <sub>Y</sub> (µg / L)	C <sub>final</sub> Y (µg / L)
Feuille	IFBT	1999,5	1980,9	20,1	4000,5	2,0	5024,37	10052,51
Tige	ITBT	1993,1	1975,4	20,0	3988,5	2,0	5014,42	10034,62

Les matériels et intrants chimiques utilisés lors de la dilution :

- Solution standard « pure » d'Yttrium : concentration 1000 mg / L ;
- Balance électronique de marque Mettler Toledo AG285, précision = 0,01 mg ;
- Dé ioniseur d'eau de marque Simplicité 185 ;
- Colonne d'eau bi distillée ;
- Micropipettes et cônes ;
- Flacons en polyéthylène ;
- Réflecteurs.

### 3-3. Résultats d'analyse

Les éléments vus dans tous les échantillons analysés sont : le Potassium K, le Calcium Ca, le Titane Ti, le vanadium V, le Chrome Cr, le Manganèse Mn, le Fer Fe, le Cobalt Co, le Nickel Ni, le Cuivre Cu, le Zinc Zn, l'Arsenic As, le Brome Br, le Rubidium Rb, le Strontium Sr, l'Yttrium Y et le Plomb Pb. Les résultats d'analyses de chaque échantillon et de chaque code de l'échantillon sont donnés dans les tableaux qui vont suivre.

#### 3-3-1. Résultats d'analyse par digestion

**Tableau 11 : La digestion des feuilles**

*FBT; Cy = 5048,29*

ELT	Z	Ij	Ij / Iy	Sj	Cj(µg / L)	Cj(mg / L)
K	19	58078,3333	1,87136167	0,0638	148074,866	148,074866
Ca	20	29846	0,96167809	0,1035	46906,5688	46,9065688
Ti	22	517	0,01665843	0,2014	417,560066	
V	23	87	0,00280326	0	#DIV/0!	
Cr	24	55,3333	0,00178291	0,2903	31,0046917	
Mn	25	812	0,02616373	0,4048	326,289731	
Fe	26	9862,3333	0,31777759	0,5282	3037,17041	3,03717041
Co	27	827,66666	0,02666853	0,6428	209,443783	
Ni	28	1424,66666	0,04590467	0,8065	287,340452	
Cu	29	2235	0,07201469	1,9	191,34266	
Zn	30	4513	0,1454149	1,016	722,536027	
As	33	572	0,01843061	0	#DIV/0!	
Br	35	47,66666	0,00153588	0	#DIV/0!	
Rb	37	821,33333	0,02646446	0	#DIV/0!	
Sr	38	1359,66666	0,04381028	0,9	245,741112	
Y	39	31035,3333	1	0	#DIV/0!	
Pb	82	499	0,01607845	0,3838	211,486893	

Dix-sept éléments minéraux sont détectés dans les échantillons de la feuille par la méthode TXRF. Ce sont le potassium, le calcium, le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le brome, le rubidium, le strontium, l'yttrium et le plomb. La plage d'étude concerne les éléments minéraux ayant les numéros atomiques Z allant de 19 à 39 de plus d'élément lourd plomb 82.

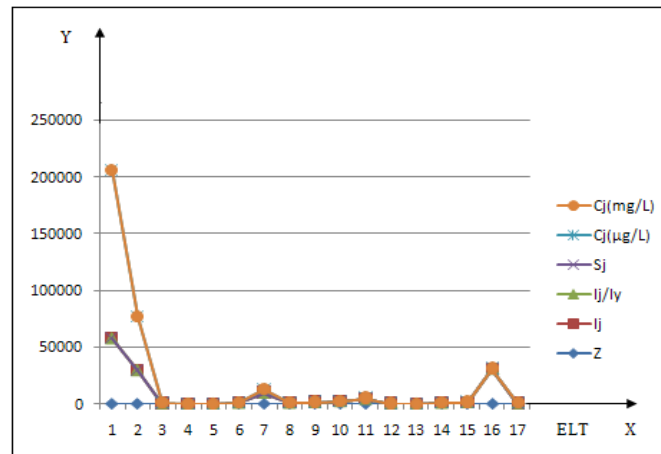


Figure 10 : La variation des résultats de la digestion des feuilles

Tableau 12 : La digestion des tiges

TBA ;  $Cy = 5048,63$

ELT	Z	lj	lj / ly	Sj	Cj(µg / L)	Cj(mg / L)
K	19	111250,3333	4,17449656	0,0638	330336,811	330,336811
Ca	20	52767,66667	1,98002502	0,1035	96583,7072	96,5837072
Ti	22	1257,33333	0,04717949	0,2014	1182,68011	1,18268011
V	23	84	0,00315197	0	#DIV / 0!	
Cr	24	94,66666	0,00355222	0,2903	61,7769338	
Mn	25	1598	0,05996248	0,4048	747,846734	
Fe	26	36946,66667	1,38636648	0,5282	13251,1386	13,2511386
Co	27	13,33333	0,00050031	0,6428	3,92951626	
Ni	28	0	0	0,8065	0	
Cu	29	864,33333	0,03243277	1,9	86,1795039	
Zn	30	8066,66666	0,30268918	1,016	1504,10008	1,50410008
As	33	0	0	0	#DIV / 0!	
Br	35	125,66666	0,00471545	0	#DIV / 0!	
Rb	37	6351,66666	0,23833646	0	#DIV / 0!	
Sr	38	2174	0,08157598	0,9	457,607739	
Y	39	26650	1	0	#DIV / 0!	
Pb	82	13,33333	0,00050031	0,3838	6,58127424	

Quinze éléments minéraux sont détectés dans les échantillons des tiges par la méthode TXRF. Ce sont le potassium, le calcium, le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le zinc, le brome, le rubidium, le strontium, l'yttrium et le plomb. La plage d'étude concerne les éléments minéraux ayant les numéros atomiques Z allant de 19 à 39 plus l'élément lourd plomb 82.



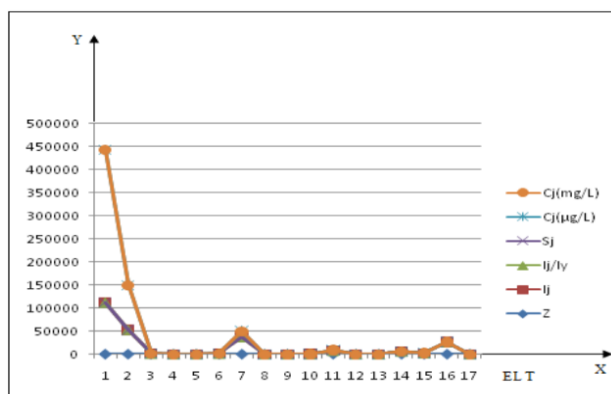


Figure 11 : La variation des résultats de la digestion des tiges

**3-3-2. Résultats d'analyse sur l'infusion**

L'infusion des feuilles est montrée dans le **Tableau 13** ci-dessous.

**Tableau 13 : Résultats de l'infusion des feuilles**

*IFBT ;  $C_y = 5024,37$*

ELT	Z	lj	lj / ly	Sj	Cj(µg / L)	Cj(mg / L)
K	19	19541	0,6002273	0,638	4726,90289	4,72690289
Ca	20	8492	0,26084286	0,1035	12662,5219	12,6625219
Ti	22	0	0	0,2014	0	
V	23	8	0,00024573	0	#DIV / 0!	
Mn	25	103,66666	0,00318426	0,4048	39,5229339	
Fe	26	755,33333	0,02320105	0,5282	220,694152	
Cu	29	29,66666	0,00091125	1,9	2,4097147	
Zn	30	566,33333	0,01739567	1,016	86,025853	
As	33	0	0	0	#DIV / 0!	
Br	35	151,66666	0,00465864	0	#DIV / 0!	
Rb	37	638,66666	0,01961748	0	#DIV / 0!	
Sr	38	402,33333	0,01235819	0,9	68,99126	
Y	39	32556	1	0	#DIV / 0!	
Pb	82	0	0	0,3838	0	

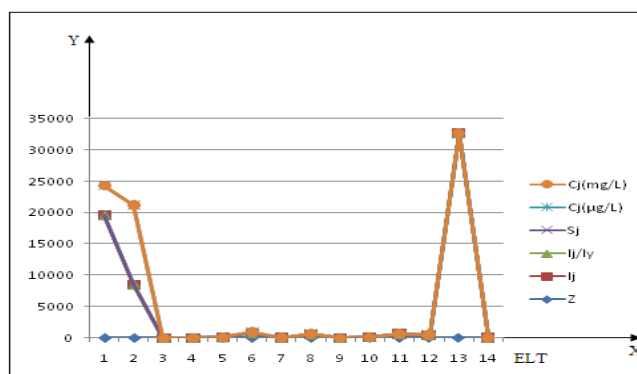


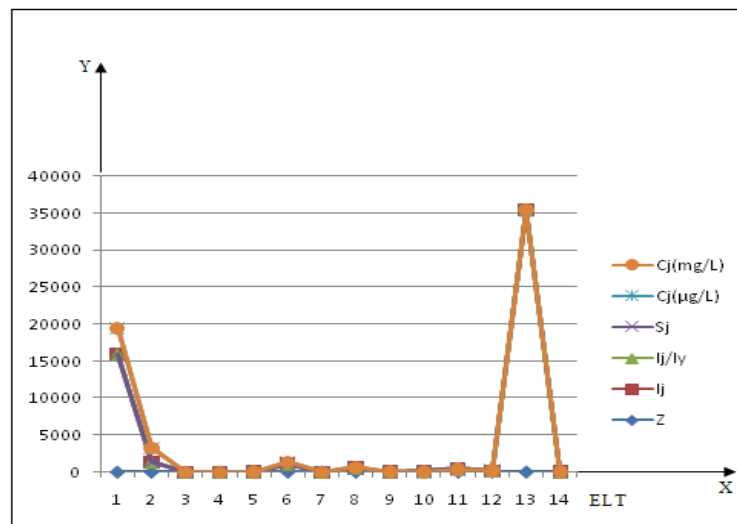
Figure 12 : La variation des résultats de l'infusion des feuilles

Onze éléments minéraux sont détectés dans les échantillons des tiges par la méthode TXRF. Ce sont le potassium, le calcium, le vanadium, le manganèse, le fer, le cuivre, le zinc, le brome, le rubidium, le strontium et l'yttrium. La plage d'étude concerne les éléments minéraux ayant les numéros atomiques Z allant de 19 à 39.

**Tableau 14 : Résultats de l'infusion des tiges**

*ITBT; Cy = 5014,42*

ELT	Z	$I_j$	$I_j / I_y$	$S_j$	$C_j(\mu\text{g} / \text{L})$	$C_j(\text{mg} / \text{L})$
K	19	15902,66667	0,45034313	0,638	3539,51347	3,53951347
Ca	20	1388,66666	0,03932526	0,1035	1905,24991	1,90524991
Ti	22	20	0,00056637	0,2014	14,1014841	
V	23	36,66666	0,00103835	0	#DIV / 0!	
Mn	25	49,66666	0,0014065	0,4048	17,4228318	
Fe	26	1117,66666	0,03165089	0,5282	300,474894	
Cu	29	34,33333	0,00097228	1,9	2,5659998	
Zn	30	589,33333	0,01668916	1,016	82,3685816	
As	33	69	0,00195399	0	#DIV / 0!	
Br	35	95,33333	0,00269972	0	#DIV / 0!	
Rb	37	442,66666	0,01253575	0	#DIV / 0!	
Sr	38	187	0,0052956	0,9	29,5048485	
Y	39	35312,33333	1	0	#DIV / 0!	
Pb	82	0	0	0,3838	0	

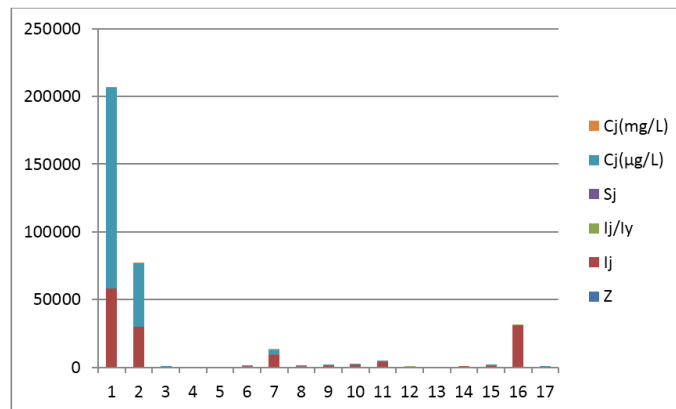


**Figure 13 : La variation des résultats de l'infusion des tiges**

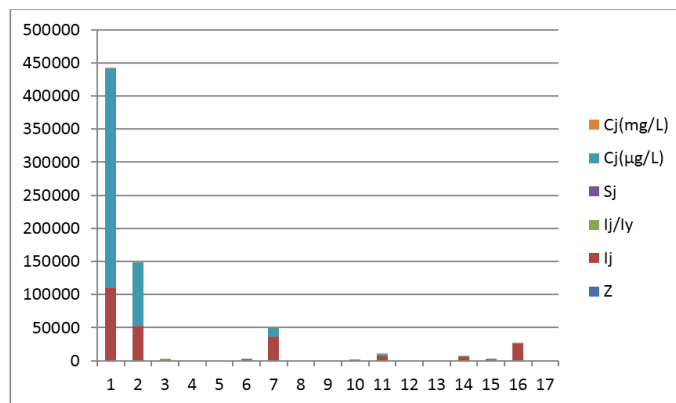
15 éléments minéraux sont détectés dans les échantillons des tiges par la méthode TXRF. Ce sont le potassium, le calcium, le titane, le vanadium, le manganèse, le fer, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le brome, le rubidium, le strontium, l'yttrium et le plomb. La plage d'étude concerne les éléments minéraux ayant les numéros atomiques Z allant de 19 à 39 plus l'élément lourd plomb 82.

**3-3-3. Représentation graphique en bâton**

**3-3-3-1. La partie décoction**



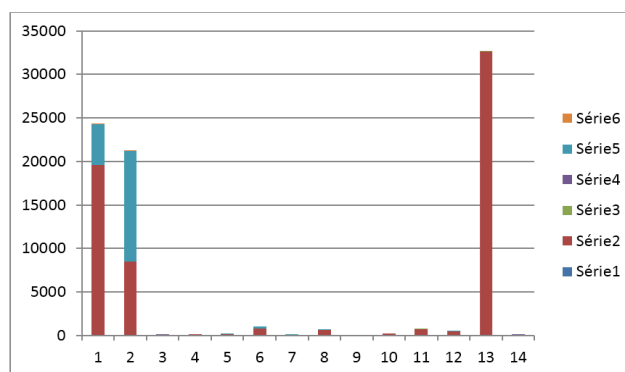
**Figure 14 : La digestion de feuille**



**Figure 15 : La digestion de tige**

La comparaison des deux **Figures** représente les éléments les plus concentrés. Ce sont le potassium, le calcium ; le fer, l'ytrrium dans la partie des digestions donc sur le quatre, le potassium est le plus élevé. Ces figures sont tracées à partir du **Tableau** ci-dessus.

**3-3-3-2. La partie infusion**



**Figure 16 : La partie infusion de la feuille**

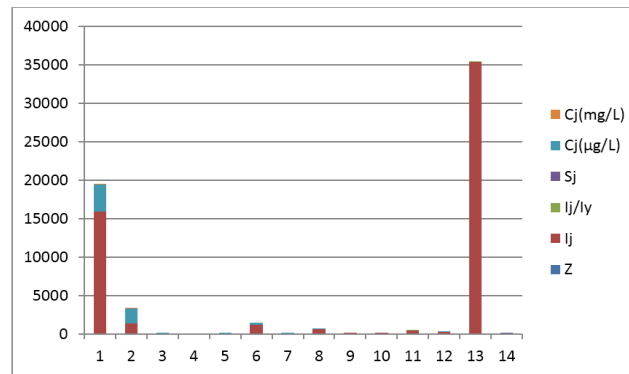


Figure17 : La partie infusion de la tige

En faisant une analyse des quatre échantillons différents à partir de la feuille et de la tige, nous avons procédé de la manière suivante :

- La digestion de la feuille (FBT) et son infusion (IFBT) ;
- La digestion de la tige (TBA) et son infusion (ITBT).

La comparaison de ces deux figures évoque les éléments les plus concentrés. Dans l'infusion, ce sont l'yttrium, le potassium, le calcium et le fer et sur les quatre éléments discernés, le potassium est le plus élevé. L'infusion des feuilles étant le plus concentré que celle sur des tiges ( $ITBT = 1.178240404 \text{ mg / L} < IFBT = 3.56141368 \text{ mg / L}$ ). Les résultats des deux digestions vues sur les tableaux sont de sens contraire que l'infusion, la feuille a la plus petite concentration que la tige ( $FBT = 13.48011012 \text{ mg / g} < TBA = 88.83247172 \text{ mg / g}$ ). La comparaison de la digestion et l'infusion amène à constater que  $IFBT < FBT$  ( $IFBT = 3.56141368 \text{ mg / L} < FBT = 13.48011012 \text{ mg / g}$ ) et  $ITBT < TBA$  ( $ITBT = 1.178240404 \text{ mg / L} < TBA = 88.83247172 \text{ mg / g}$ ). L'analyse de la feuille par la digestion fournit des valeurs de concentration plus grandes que celle par l'infusion. Il en est de même pour l'analyse de la tige. L'analyse par digestion a permis de conclure que les éléments minéraux se concentrent beaucoup plus dans la tige que dans la feuille. Alors que pour l'infusion, la valeur de la concentration dans la feuille est plus considérable que celle de la tige. C'est-à-dire que la feuille a beaucoup plus de concentration par rapport à la tige après avoir effectué leur infusion. Certes, il est à signaler aussi que la digestion offre la plus grande valeur de concentration du fait qu'elle permet la dissolution complète des échantillons, mais l'infusion prouve le contraire étant donné qu'il y a beaucoup d'éléments disparus.

#### 4. Conclusion

Dans cet article, on a pu faire la détection et le dosage des éléments minéraux dans *Acanthospermum hispidum* par la méthode d'analyse par fluorescence X à réflexion totale en utilisant le logiciel AXIL. L'étude a permis non seulement de voir les teneurs des éléments présents dans la plante *Acanthospermum hispidum* et la comparaison de différentes parties de la plante mais aussi la variation de concentration des métaux lourds, des éléments traces et minéraux contenues dans l'échantillon d'*Acanthospermum hispidum* suivant des différents modes de préparation. La Technique de Fluorescence X à Réflexion Totale a permis de détecter dans d'échantillon de la plante d'*Acanthospermum hispidum* dix-sept éléments minéraux tels que le potassium (K), le calcium (Ca), le titane (Ti), le vanadium (V), le chrome (Cr), la manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), l'arsenic (As), le brome (Br), le rubidium (Rb), le strontium (Sr), l'yttrium (Y) et le plomb (Pb). Ainsi l'identification et le dosage des métaux lourds, des éléments traces et minéraux contenus dans l'échantillon d'*Acanthospermum hispidum* ont été réalisés. Les résultats d'analyses montrent

que la plante *Acanthospermum hispidum* contient d'une part, des éléments minéraux tels que le magnésium, le calcium et de potassium à forte proportion. et d'autre part des éléments minimes comme le chrome, le strontium, le rubidium et le plomb dont les teneurs sont faibles. Les proportions de ces éléments varient en fonction des lieux de collecte. La présence de plusieurs plantes médicinales non encore exploitées dans notre pays et les problèmes liés à leur utilisation traditionnelle nécessite des recherches plus approfondies. En effet, l'existence à Madagascar des méthodes fiables d'une analyse des plantes peut être utilisée pour réaliser cette noble ambition. Il va de soi que nombreuses continuités de ce travail seraient possibles pour ceux qui veulent y impliquer pour promouvoir les recherches scientifiques. En effet dans le domaine scientifique, il est toujours essentiel d'améliorer une quelconque recherche en considérant d'autres issues.

### Références

- [1] - Journal of Applied Pharmaceutical Science, Vol. 02, N°01, (2012) 144 - 148.
- [2] - I. O. AKOBUNDU & C. W. AGYAKWA, Guide des adventices d'Afrique de l'Ouest. Institut international d'agriculture tropicale. Ibadan, Nigeria, (1989) 521 p.
- [3] - H. MERLIER & J. MONTEGUT, Adventicestropicales. ORSTOM-GERDAT-ENSH éd., Montpellier, France, (1982) 490 p.
- [4] - F. KURT, J. HEINRICH, *the physics of X-Ray of Electron beam X-Ray Microanalysis*, Van Nostrand Reinhold Company, (1981) 61 - 66 p.
- [5] - RAOELINA ANDRIAMBOLOLONA, « Mécanique quantique », (1990).
- [6] - R .E. VAN GRIEKEN and A. A MARKOWICZ, *Handbook of X-Ray Spectrometry 14*, Marcel Dekker, New York, (1993).
- [7] - Personnel de rédaction, « Spectrométrie d'absorption atomique », [www.oodoc.com](http://www.oodoc.com), Consulté le 19 Août 2010.
- [8] - D. ERTEL, *IAEA International Training Course- Nuclear Analytical Techniques Applied to Environmental pollution studies and monitoring*, Nuclear Research Center Karlsruhe, Germany, (1993).
- [9] - W. LADISICH, R. RIEDER and P. WOBRAUSCHEK, *X-Ray Spectrometry* 23, (1994).
- [10] - Ecole des Mines. Saint-Étienne. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, 71p.
- [11] - September 1998, DIONEX Corporation. DX-120 Ion Chromatograph operator's Manual. Document N° 031183, Revisions 03, (1998) 162 p.
- [12] - <http://www.actuenvironnement.com/ae/dictionaire/environnement/definition/arsenic.php4>
- [13] - Ecole des mines de Saint Etienne, axe "Génie des procédés", centre SPIN, les métaux lourds, SAM de M. Di Benedetto, (1997).