

Codification

Echantillonnage

La collecte des échantillons a posé quelques problèmes, surtout en ce qui concerne la répartition statistique (échantillonnage suffisant d'individu par tranche d'âge). Par ailleurs, pour beaucoup de Malgaches, les cheveux sont sacrés. Nos demandes ont chaque fois buté sur une atmosphère de méfiance. Néanmoins on a quand même obtenu des échantillons au près d'une même famille et de quelques donateurs d'un même quartier. Les échantillons prélevés ont été mis dans des sachets en plastique avec des étiquettes.

Ces échantillons consistent en de mèches de cheveux variant de 1 à 6 cm de longueur.

Codification

Les échantillons sont codifiés pour faciliter les stockages, les rinçages, et l'analyse. L'échantillonnage se fait au nombre trente un (31) dont seize (16) féminins et quinze (15) du sexe masculin.

Nous avons classé ces échantillons suivant leur âge, leur sexe. D'après la classification d'âge ci dessus, [15].

- Nourrissons et enfants : 0 à 12 ans
Adolescents : 12 à 20 ans
- Adultes : 20 à 60 ans
- Vieillard : > 60 ans.

Groupe 1 : (nourrissons et enfants de 0 à 12ans) II est formé de 12 échantillons :

F1,F2, F3, F4, F5, F6, F7 et M1, M2, M3, M4, M5.

Groupe 2 : II y a 6 échantillons pour ce groupe d'adolescents de 12 à 20 ans :

F8, F9, F10 et M6, M7, M8

Groupe 3 : Pour les adultes de 20 à 60 ans, nous avons eu onze échantillons :

F11, F12, F13, F14, F15 et M9, M10, M11, M12, M13, M14

Groupe 4 : On n'a que deux seulement pour les vieillards supérieurs à 60 ans

F16, M15.

F : sexe féminin

M : sexe masculin

Les tableaux 1; 2; 3; 4 donnent les détails concernant ces quatre groupes d'échantillons.

Tableau 1 : **Nourrissons et enfants**

ECHANTILLONS	AGE (ans)	COULEUR DES CHEVEUX [16]
F1	4 mois	châtain foncé
F2	2	châtain
F3	3	châtain moyen
F4	3	châtain foncé
F5	3.5	châtain foncé
F6	4	châtain foncé
F7	10	Châtain claire
M1	5 jours	châtain
M2	1an et 2mois	châtain
M3	4	châtain foncé
M4	6	brun
M5	9	brun

Tableau 2 : **Adolescents**

ECHANTILLONS	AGE (ans)	COULEUR DES CHEVEUX
F8	13	châtain foncé
F9	17	châtain
F10	20	châtain foncé (1)
M6	16	brun
M7	18	brun
M8	20	noir

(1) : à 40% des cheveux blanc

Tableau 3 : **Adultes**

ECHANTILLONS	AGE (ans)	COULEUR DES CHEVEUX
F11	35	brun
F12	37	châtain
F13	42	châtain
F14	45	châtain foncé
F15	52	grisâtre(2)
M9	25	noir
M10	27	brun
M11	38	noir
M12	42	noir
M13	43	brun
M14	46	brun

(2) : à 25% des cheveux blanc.

Tableau 4 : **Vieillards**

ECHANTILLONS	AGE (ans)	COULEUR DES CHEVEUX
F16	72	blanc jaunâtre
M15	73	blanc jaunâtre

Procédure de rinçage

Elle se fait de différentes manières selon le produit à nettoyer :

Echantillons

Les échantillons de cheveux ont été nettoyés, dans une solution diluée de détergent et rincés 2 fois à l'aide d'eau bidistillée. Chaque rinçage dure 15 minutes. Après, ils ont été soumis au séchage dans une étuve à basse température (30°C) et stockés dans une boîte en plastique bien fermée.

Approximativement 0,10 g à 0,11g d'échantillons ont été pesés avec une balance METTLER de précision.

1-2-2-Réflécteurs R_c

Il y a des étapes à suivre pour le nettoyage des réflecteurs, cette procédure est assez efficace afin qu'on puisse éviter toutes les contaminations:

- Nettoyer par un papier KLEENEX muni de l'acétone (solvant), et puis d'un détergent.
- Rincer avec de l'eau bidistillée.
- Faire bouillir pendant 30 mn avec l'acide nitrique HNO₃ dilué.
- Faire bouillir une deuxième fois mais avec de l'eau bidistillée durant 15 mn.
- Rincer une dernière fois avec de l'eau bidistillée avant de les porter au séchage dans un étuve à 80 °C .Le séchage dure environ 30 minutes et après on dépose quelques microlitres de silicone sur chaque réflecteur et enfin on les remet dans l'étuve pendant 5 minutes. Le silicone est nécessaire pour la fixation des échantillons sur les réflecteurs.

La procédure de rinçage des réflecteurs se fait par groupe de 10.

1-2-3- Téflon bombe

Le Téflon bombe sert à la digestion de l'échantillon (en liquide). La procédure à suivre pour le nettoyer s'est relevée efficace :

- Nettoyer par l'acétone puis avec de l'eau bidistillée et de détergent.
- Rincer avec de l'eau bidistillée
- Remplir la bombe avec de l'eau bidistillée et de 6ml d' HNO_3 dilué, et conserve là pendant 2 heures dans un four à une température de 70°C .
- Attendre le refroidissement de la bombe jusqu'à la température de la salle.
- Mettre la bombe dans l'étuve à 80°C pour le séchage.
- Rincer la bombe avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH 6 à 7.

1-2-4-Petits flacons

Toutes les solutions sont placées dans des petits flacons en polyéthylène. Elles sont nettoyées par de l'acétone, rincées par l'eau distillée, puis avec un détergent et de nouveau avec l'eau distillée, remplies de 2 ml d' HNO_3 concentré avec de l'eau bidistillée et on laisse reposer pendant 15 minutes, enfin on nettoye avec de l'eau bidistillée avant de les mettre dans l'étuve à 80°C .

-Préparations des solutions

1-3-1- Solution standard pour l'étalonnage

Pour faire l'étalonnage. Nous avons utilisé des éléments standard dont les concentrations, variant de 300ppb à 4000 ppb, sont connues. Les éléments utilisés sont :

- pour les raies K : le soufre (S), le potassium (K), le titane (Ti), le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le sélénium (Se) et le strontium (Sr)
- pour les raies L : le lanthane (La), le Néodinium (Nd), le Gadolinium (Gd), le Talium (Ta), le mercure (Hg), le plomb (Pb) et l'uranium (U).

Le mélange obtenu est placé dans la petite bouteille. Les concentrations de chaque solution standard varient de 100 ppb à 4000 ppb (partie par billion).

Les solutions standards contiennent chacune les mêmes éléments de concentrations égales plus le 10 à 1000 ppb comme standard interne.

1-3-2- Solution standard nécessaire à la limite de détection (LD)

Les concentrations des éléments sont comprises entre 80 ppb à 10 ppm pour les raies K et de 100 ppb à 2000 ppb pour les raies L.

Pour la détermination de la limite de détection, nous avons utilisé les éléments : soufre, potassium, calcium, scandium, titane, chrome, cobalt, fer, zinc, sélénium et strontium ayant chacun une concentration de 10 ppm.

1-3-3- Méthode de dilution

Cette méthode consiste à déterminer la quantité d'eau (diluant non fluorescent) nécessaire à la dilution de l'échantillon de masse 0,10 g ou 0,12 g. Pour cela nous avons préparé et dilué deux solutions différentes. Elles sont transférées dans les Téflons Bombes, on y ajoute 1 ml d'acide nitrique HNO_3 concentré de densité 1,4 et 1 ml d'eau oxygénée H_2O_2 de densité 1,1.

La bombe est ensuite fermée hermétiquement, avant de porter dans un four à 160°C durant 4 heures. Pour la récupération du mélange, il faut attendre jusqu'à ce que la bombe se refroidisse jusqu'à la température ambiante.

On prélève alors 0,5 ml du mélange d'échantillon en ajoutant chaque fois 0,5 ml de diluant jusqu'à obtenir l'optimum de dilution. Nous avons utilisé le cobalt comme standard interne. On dépose alors, à l'aide d'une micro pipette, 10 μl de la solution sur la surface lisse et propre du réflecteur. La solution ainsi préparée est ensuite séchée dans un dessiccateur relié à une pompe à vide avant de faire la mesure.

1-3-4- Préparation de l'échantillon

Pour chaque échantillon, on a préparé une solution comme précédemment mais on y ajoute directement la quantité d'eau correspondant à l'optimum de dilution relatif à chaque masse.

2- RESULTATS EXPERIMENTAUX

2-1- Analyse qualitative

L'analyse qualitative est une étape fondamentale de l'analyse. En général, l'identification des raies principales est observée sur les pics gaussiens, centrés sur l'énergie de raie correspondante. Cette méthode est très pratique, cependant elle suppose la forme gaussienne des pics. Or on peut également observer dans le spectre des pics qui ne correspondent ni à des raies-K ni à des raies-L. Ce sont des pics de fuites et des pics sommes [14] qui faussent la lecture. Cette étape est donc très utile pour avoir une première approximation mais ne donne pas la valeur exacte.

2-2-Analyse quantitative

Après l'identification des raies spectrales, elles sont stockées dans la mémoire centrale du MCA. Cette analyse consiste à évaluer les concentrations des éléments y présents.

2-3- Résultats

2-3-1- Résultats de l'étalonnage du système

Nous avons réalisé cinq séries de solutions pour chaque raie (K, L). Leurs concentrations sont exprimées en ppb. Le tableau 5 nous montre le résultat de l'étalonnage pour les raies-K et le tableau 6 pour celles des raies-L.

Tableau 5 : Concentrations des éléments dans les solutions standards pour les raies-K

Solutions Eléments	BR1	BR2	BR3	BR4	BR5
S	12500	10000	7500	2500	1000
K	12500	10000	7500	2500	1000
Ti	3000	2500	2000	1500	1000
Mn	3000	2500	2000	1500	1000
Zn	3000	2500	2000	1500	1000
Sr	2500	2000	1500	1000	500

Tableau 6 : Concentrations des éléments dans les solutions standards pour les raies-L

Eléments Solutions	La	Nd	Gd	Ta	Pb	U
BL1	4000	4000	4000	200	200	200
BL2	3000	3000	3000	400	400	400
BL3	2500	2500	2500	600	600	600
BL4	2000	2000	2000	800	800	800
BL5	1000	1000	1000	1000	1000	1000
BL6	4000	4000	4000	300	300	300
BL7	3000	3000	3000	500	500	500
BL8	2500	2500	2500	700	700	700
BL9	2000	2000	2000	900	900	900
BL10	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Les figures 9 et 10 montrent les courbes de la sensibilité S_j en fonction de du numéro atomique (Z) respectivement pour les raies-K et les raies-L.

2-3-2- Valeurs de la limite de détection

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7 et la représentation graphique est donnée par la figure 11.

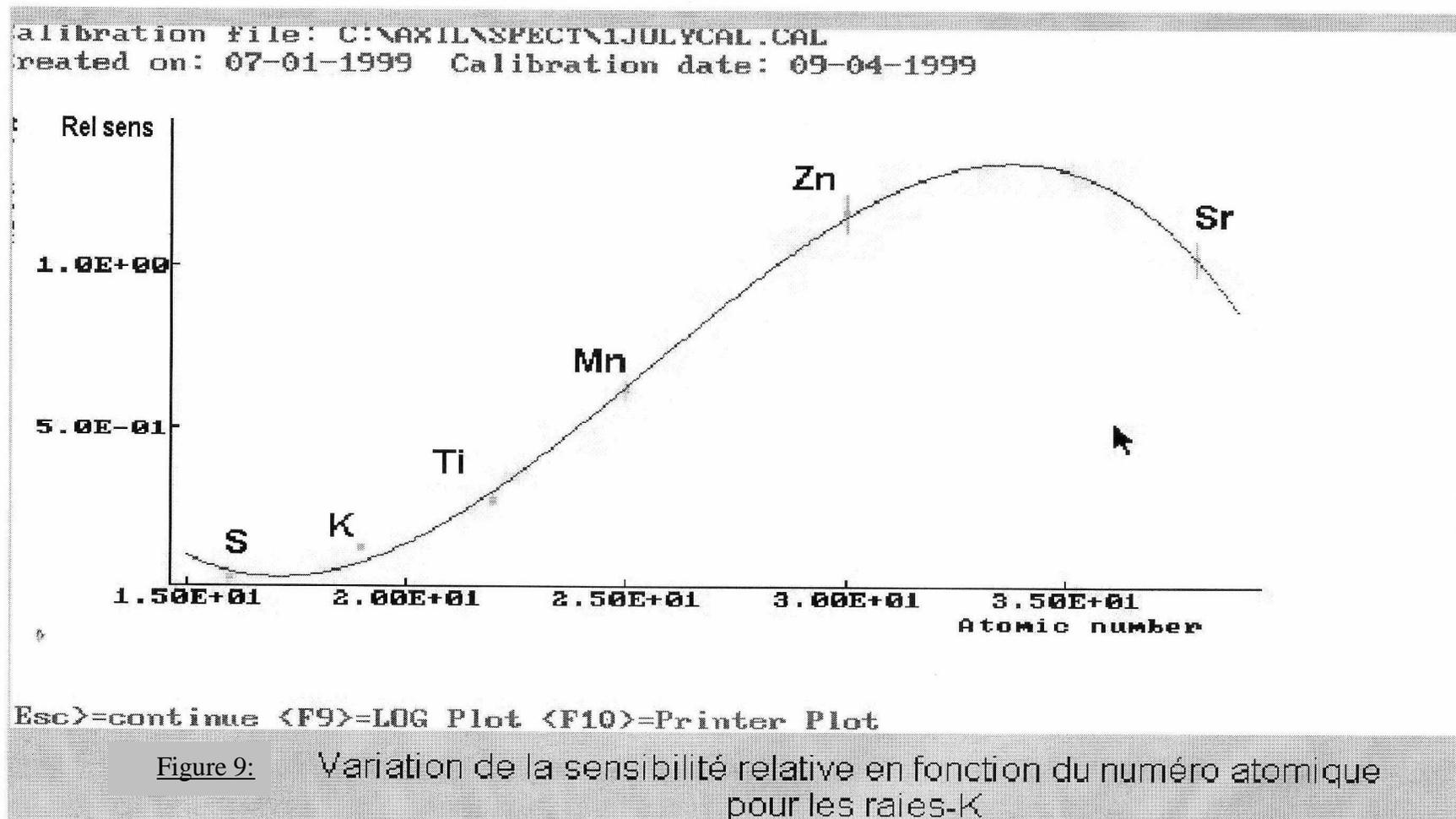
Tableau 7 : **Limite de détection**

Eléments	Energie(keV)	C_{LD} (ppm)
S	2,308	4,100
K	3,310	0,990
Ca	3,690	0,380
Se	4,090	0,200
Ti	4,510	0,130
Cr	5,410	0,070
Fe	6,398	0,040
Co	6,930	0,040
Zn	8,638	0,020
Se	11,221	0,020
Sr	14,164	0,030

2-3-3- Evaluation de la méthode de dilution

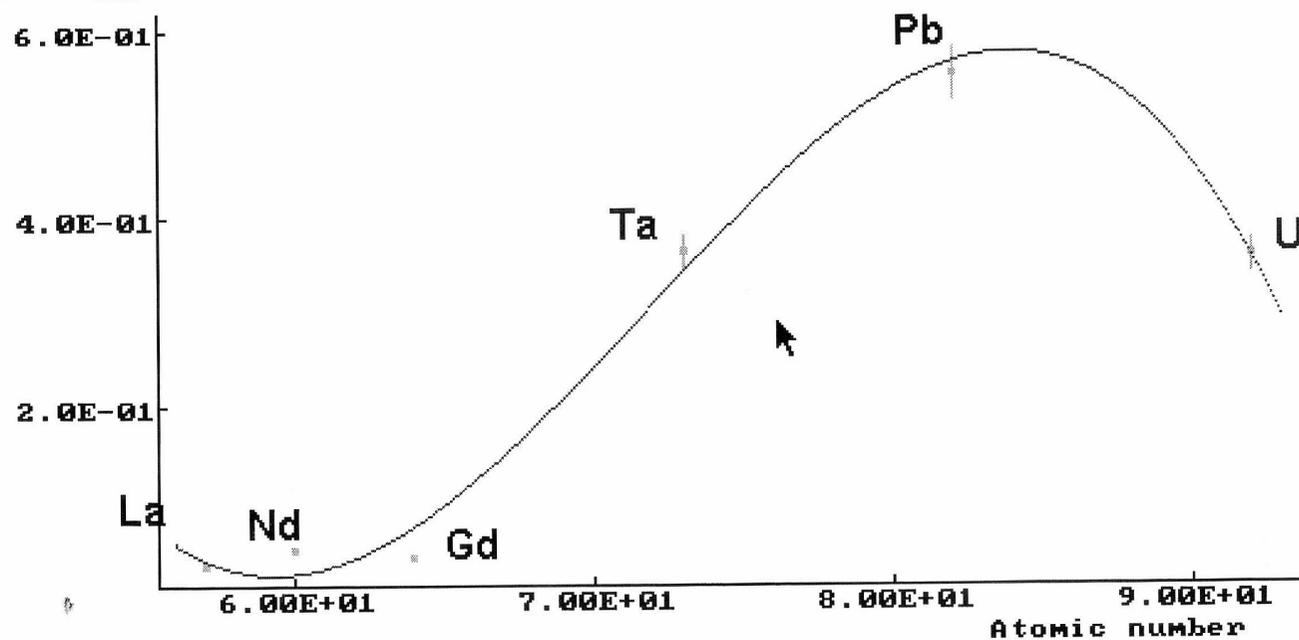
Les différentes valeurs sont regroupées dans les tableaux 8 et 9. Les concentrations des éléments de BGR5 de masse 0,12 g et de BGF4 de masse 0,10 g affirment la valeur du diluant nécessaire.

Pour BGR5, cette quantité est de 7 ml, autrement dit, l'échantillon est dilué à 14 fois et de 13 fois celle du BGF4 (pour un volume d'eau de 6,5 ml).



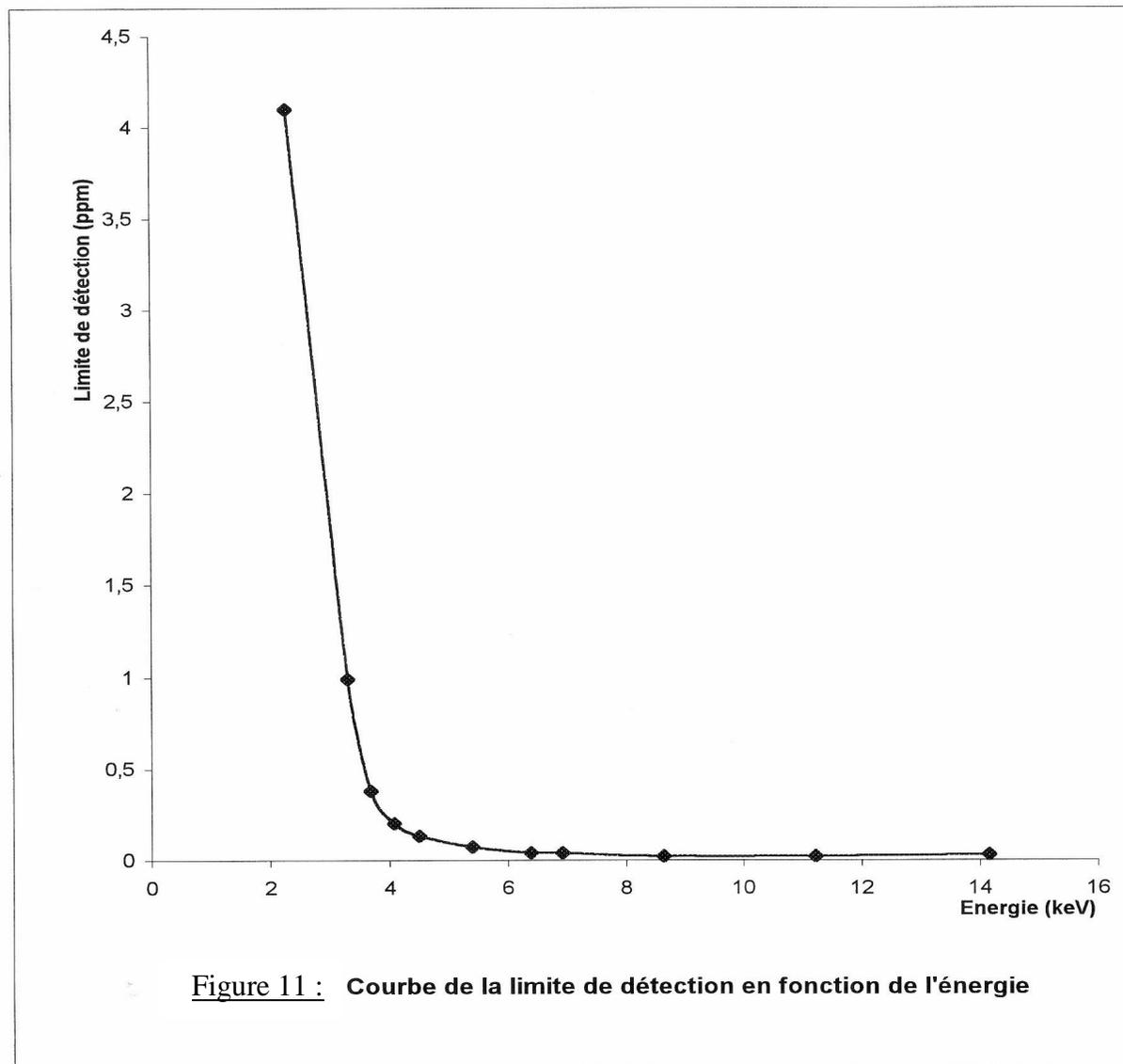
Calibration file: C:\AXIL\SPECT\1JULYCAL.CAL
Created on: 07-01-1999 Calibration date: 09-04-1999

Rel sens



Esc>=continue <F9>=LOG Plot <F10>=Printer Plot

Figure 10: Variation de la sensibilité relative en fonction du numéro atomique pour les raies-L



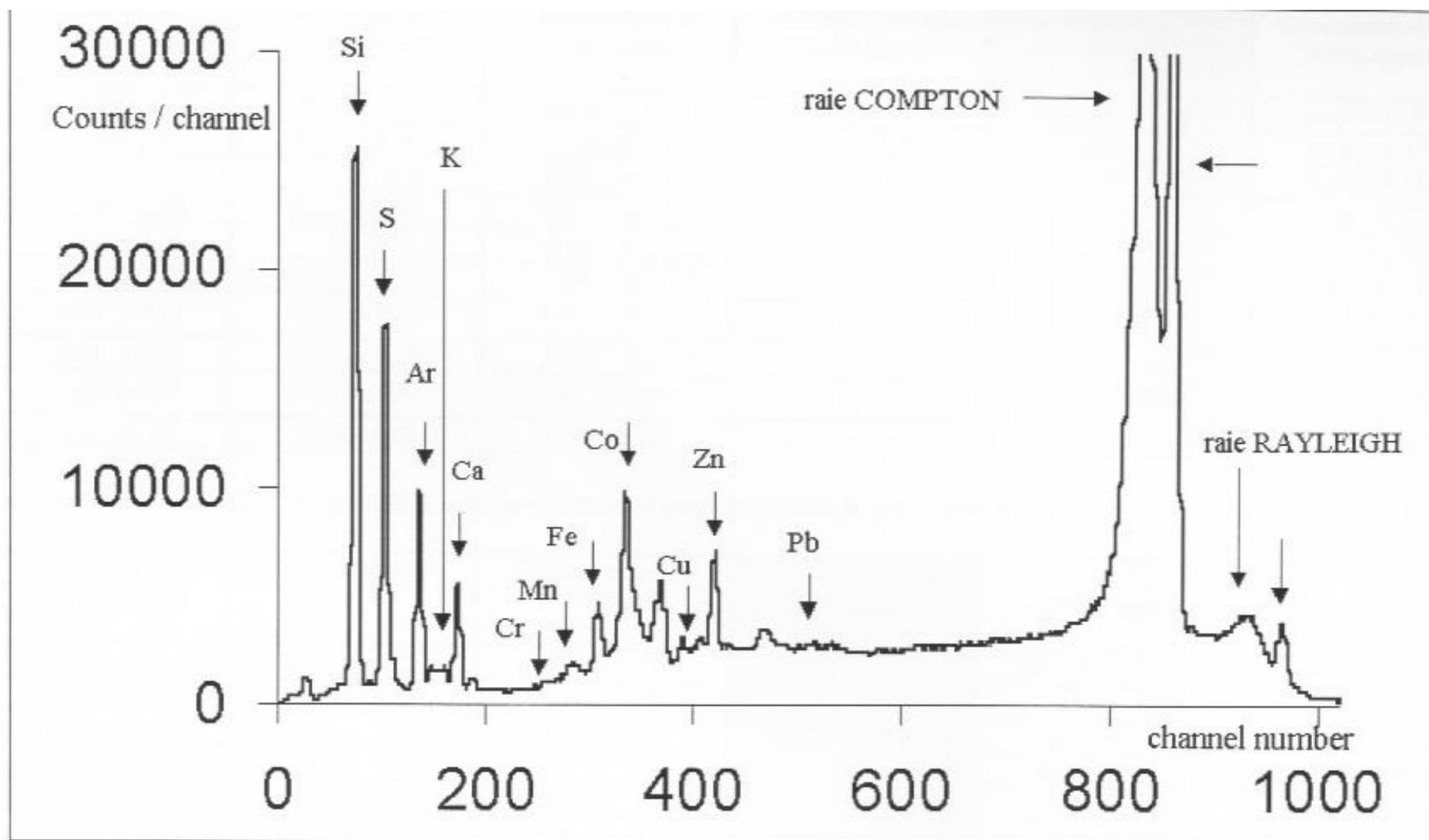


Figure 12 : Spectre de l'échantillon

Les valeurs de concentrations sont classées dans le tableau 8 pour les échantillons de masse 0,12g

Tableau 8 : Concentrations des échantillons de masse 0,12g

Elements	Concentration de BGR1 (ppm)	Concentration de BGR2 (ppm)	Concentration de BGR3 (ppm)	Concentration de BGR4 (ppm)	Concentration de BGR5 (ppm)	Concentration de BGR6 (ppm)
S	130,39 ± 0,92	148,87 ± 0,73	169,19 ± 1,36	196,77 ± 0,15	304,2 ± 1,01	133,46 ± 0,10
K	16,08 ± 0,87	20,94 ± 0,40	17,60 ± 0,36	21,78 ± 0,80	20,12 ± 0,25	18,06 ± 0,17
Ca	5,84 ± 0,15	5,94 ± 0,10	6,02 ± 0,14	6,03 ± 0,13	11,12 ± 0,26	5,50 ± 0,13
Cr	0,18 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,21 ± 0,03	0,23 ± 0,02	0,39 ± 0,04	0,50 ± 0,03
Mn	0,11 ± 0,02	<LD	0,10 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,22 ± 0,04	0,16 ± 0,02
Fe	2,59 ± 0,19	2,88 ± 0,23	1,89 ± 0,24	1,76 ± 0,29	2,50 ± 0,24	2,45 ± 0,18
Ni	0,53 ± 0,11	0,37 ± 0,10	0,67 ± 0,13	0,69 ± 0,14	0,74 ± 0,15	0,70 ± 0,10
Cu	0,11 ± 0,02	0,17 ± 0,03	0,17 ± 0,04	0,21 ± 0,02	0,58 ± 0,05	<LD
Zn	1,68 ± 0,08	1,17 ± 0,06	2,00 ± 0,09	1,43 ± 0,07	3,45 ± 0,05	0,90 ± 0,07
Pb	0,81 ± 0,14	0,76 ± 0,08	0,70 ± 0,19	0,73 ± 0,03	0,92 ± 0,03	0,82 ± 0,07

Les valeurs de concentrations sont classées dans le tableau 9 pour les échantillons de masse 0,10g

Tableau 9 : Concentrations des échantillons de masse 0,10g

Elements	Concentration de BGF1 (ppm)	Concentration de BGF2 (ppm)	Concentration de BGF3 (ppm)	Concentration de BGF4 (ppm)	Concentration de BGF5 (ppm)	Concentration de BGF6 (ppm)
S	148,21 ± 1,18	137,21 ± 1,21	94,14 ± 0,63	173,13 ± 1,24	135,59 ± 1,12	196,74 ± 2,51
K	16,58 ± 0,04	17,01 ± 0,02	16,28 ± 0,01	17,15 ± 0,44	16,60 ± 0,02	17,81 ± 0,12
Ca	10,35 ± 0,17	5,39 ± 0,12	6,82 ± 0,12	6,72 ± 0,15	6,25 ± 0,14	4,93 ± 0,16
Cr	0,23 ± 0,03	0,19 ± 0,02	0,21 ± 0,02	0,26 ± 0,03	0,27 ± 0,03	0,25 ± 0,03
Mn	0,10 ± 0,03	0,10 ± 0,02	0,09 ± 0,02	0,14 ± 0,03	0,19 ± 0,04	0,10 ± 0,03
Fe	2,09 ± 0,22	2,12 ± 0,16	2,70 ± 0,15	1,92 ± 0,31	2,14 ± 0,25	2,09 ± 0,37
Ni	1,04 ± 0,10	0,99 ± 0,08	0,72 ± 0,09	0,89 ± 0,12	0,98 ± 0,54	1,13 ± 0,09
Cu	0,13 ± 0,03	0,12 ± 0,04	0,11 ± 0,02	0,15 ± 0,03	<LD	0,17 ± 0,03
Zn	2,61 ± 0,03	1,30 ± 0,03	1,22 ± 0,03	1,18 ± 0,03	2,02 ± 0,04	1,17 ± 0,04
Pb	1,02 ± 0,03	0,92 ± 0,02	0,86 ± 0,01	0,88 ± 0,03	0,79 ± 0,02	0,81 ± 0,03