

DETERMINATION DE LA TENEUR EN OLIGO-ELEMENTS PAR FLUORESCENCE X ET PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE DANS LES CENDRES VEGETALES

H. Aka KOUASSI^{1*}, B. Avo BILE¹, A. A. KOUA², C. D. ASSOUMOU¹,
P. NIAMIEN¹, E. Kouassi KWA-KOFFI¹ et H. HACHEM³

¹Laboratoire de chimie- physique, UFR - SSMT

²Laboratoire de physique nucléaire et radioprotection, UFR - SSMT

³Laboratoire d'électronique et des solides, Université de Nice (France),
Université de Cocody, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

(Reçu le 21 Janvier 2008, accepté le 13 Juillet 2008)

* Correspondance et tirés à part, e-mail : *Henri.aka@univ-cocody.ci*

RÉSUMÉ

Nous avons utilisé les méthodes de fluorescence de rayons X et d'activation neutronique pour analyser la composition minérale des cendres de sept plantes d'origine africaine intervenant dans le traitement traditionnel de plusieurs maladies. Les concentrations de neuf oligo-éléments essentiels ont été déterminées : I, Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Cr, Se et V. D'après la littérature ces ions minéraux seraient utilisés en thérapeutique.

Mots-clés : *Rayons X de fluorescence, activation neutronique, cendres des plantes africaines, ions minéraux*

ABSTRACT

X-Ray Fluorescence and Neutron Activation Analysis have been used to analyse the inorganic chemical composition of seven African plant ashes used in the traditional treatment of many pathologies. The concentrations of nine oligo-elements: I, Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Cr, Se and V were determined. According to the literature these mineral ions would be employed in the therapeutic.

Keywords : *X-Ray Fluorescence, Neutron Activation Analysis, African plant ashes, mineral ions*

I - INTRODUCTION

L'étude de la détermination des concentrations en oligo-éléments par les techniques de fluorescence X et d'activation neutronique à partir des plantes médicinales a fait l'objet de plusieurs travaux [1-5]. Les oligo-éléments sont, en effet, présents dans les organismes vivants, où, bien que n'existant qu'en très faible quantité, à l'état de traces, ils jouent un rôle biologique essentiel. En effet, leur action catalytique est indispensable au fonctionnement des systèmes enzymatiques qui participent aux voies métaboliques qui entretiennent et assurent la vie et son renouvellement.

La notion d'oligo-élément, due à Boussingault (1880) et reprise par Gabriel Bertrand (1925) [6], est arbitraire ; ce sont des éléments présents en faible quantité dans l'organisme, indispensables à la vie, présents dans les tissus sains à des concentrations relativement constantes (ce qui les distingue des toxiques minéraux), susceptibles de provoquer des carences qui sont guéries par leur apport. Ces éléments appelés « éléments traces » sont déterminés par des méthodes d'analyse ultrasensibles.

Les nutritionnistes et l'OMS [7] classent parmi les oligo-éléments indispensables les 15 éléments suivants : le fer, le cuivre et le zinc sont les mieux connus ; trois métalloïdes, l'iode, le fluor et le sélénium ; les neuf métaux classés aussi parmi les oligo-éléments indispensables sont le manganèse, le molybdène, le nickel, le chrome, le cobalt, l'étain, le vanadium, le silicium et l'arsenic.

On conçoit la possibilité de blocage ou de diminution de rendement de ces voies métaboliques par l'insuffisance ou l'inhibition de l'un d'eux, ou la survenue d'effets toxiques du fait de leur excès.

Leur application en thérapeutique humaine, en prévention ou en curative, a été rapportée par de nombreux auteurs [8-18]. Les méthodes utilisées donnent une précision acceptable. Elles permettent de juger d'une façon satisfaisante des valeurs de concentrations des oligo-éléments ; elles sont simples, rapides, reproductibles, sensibles (ppm) et perfectibles (1/10 voire 1/100 de ppm) ce qui a permis d'obtenir des concentrations en ions minéraux essentiels de l'ordre de partie par millions (p.p.m.).

II - MATÉRIEL ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1. Matériel

II-1-1. Préparation des échantillons

Le matériel biologique de notre étude relève du monde végétal. Les échantillons analysés sont constitués de plantes à vocation médicinale et les différentes parties exploitées sont essentiellement des feuilles, des écorces et des fruits.

Les sept plantes ayant fait l'objet de l'étude sont répertoriées dans le *Tableau 1*.

Tableau 1. *Les plantes analysées*

Nom Scientifique	Nom de Famille	Partie utilisée	Code
Cassia alata	Caesalpiniacées	Feuilles	HA 05
Cassita filiformis	Lauracées	Feuilles	HA 07
Croton lobatus	Euphorbiacées	Feuilles	HA 08
Elytraria cardamamum	Acanthacées	Feuilles	HA 17
Juglans regias	Asteracées	Ecorces	HA 10
Melilotus indica	Papilionacées	Graine	HA 27
Palisotra hirsuta	Commeliacées	Feuilles	HA 03

Le matériau végétal est lavé à l'eau bi-distillée pour éviter les contaminations, puis séché pendant plusieurs jours à la température de 20°C, et broyé dans un mixer pour sa transformation en poudre.

II-1-2. Calcination de la poudre

Pour éviter des oxydes difficiles à dissoudre (béryllium), nous avons d'abord nettoyé le creuset de porcelaine et toute la verrerie avec de l'acide chlorhydrique ½ à chaud [19] pendant 1-2 heures. La poudre est transférée ensuite dans le creuset en porcelaine et calcinée dans un four porté à 450°C [19] durant 24 heures ; le four est de marque Carbolite. Les cendres obtenues ne contiennent plus que des matières minérales non volatiles [2-5]. Ces cendres renferment souvent des carbonates alcalins par suite de la transformation des composés organiques en gaz carbonique. Par ailleurs certains éléments : Fe, Al, Mn et Pb peuvent se combiner à la silice du récipient, particulièrement si la température de calcination dépasse 500°C.

II-1-3. Préparation des solutions

La préparation des échantillons joue un rôle essentiel dans la détermination des concentrations des éléments minéraux. A partir d'une même solution il peut y avoir des variations dans la détermination des concentrations en ions par la méthode de fluorescence X.

Deux méthodes peuvent être utilisées dans le cas des échantillons minces : la méthode de dépôt et la méthode de nébulisation. Dans le but d'opérer un choix précis, nous avons testé chacune de ces deux méthodes. Dans cette étude nous avons utilisé une solution préparée à partir d'une poudre standard NIST, foie de bovin (SRM 1577 b) contenant les éléments K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, et dissoute dans de l'acide nitrique de haute pureté (98,98 %).

II-1-3-1. Méthode de dépôt

En expérimentant la méthode de dépôt, 5 échantillons sont préparés selon le mode opératoire suivant : 25 μ L de la solution sont prélevés à la micropipette et déposés sur un kapton puis séchés par une lampe infrarouge. Le **Tableau 2** indique les différentes concentrations des éléments pour les 5 échantillons ; nous avons fait la moyenne (concentration mesurée C_m) pour chaque élément, la concentration standard (C_{stand}) et le rapport de la concentration mesurée à la concentration standard (C_m/C_{stand}).

Tableau 2 : Concentration mesurée, concentration standard et rapport de C_m/C_{stand} par la méthode de dépôt

	K C(ppm)	Ca C(ppm)	Mn C(ppm)	Fe C(ppm)	Cu C(ppm)	Zn C(ppm)	Rb C(ppm)
Echantillon1	8930	95	9,3	190	152	121	10,2
Echantillon2	8600	75	8,3	182	143	115	9,95
échantillon3	7950	63	7,9	170	132	109	9,89
échantillon4	8300	63	8,2	176	139	114	10,1
échantillon5	8900	88	9,0	185	148	122	10,5
C_m	8536	76,2	8,54	180,6	143	116	10,128
C_{stand}	9940	116	10,5	184	160	127	13,7
C_m/C_{stand}	0,859	0,606	0,81	0,98	0,89	0,91	0,74

II-1-3-2. Méthode de nébulisation

Pour permettre une distribution homogène de la solution sur le kapton, nous avons utilisé un nébuliseur dont le but est d'assurer une rotation permanente de la cible tout au long de la vaporisation.

Comme dans le cas de la méthode de dépôt, dix cibles ont été préparées à partir de la poudre standard NIST, foie de bovin (SRM 1577 b). Notre étude a porté sur deux groupes de cibles dont le temps de nébulisation varie. Le premier groupe a été placé devant le nébuliseur pendant 5 mn, le deuxième pendant 25 mn. Toutes les cibles ont ensuite été séchées et mises dans une chambre à vide contenant un gel de silicium à température ambiante. Nous rappelons que les irradiations ont été faites dans les mêmes conditions que dans le cas de la méthode de dépôt.

II-1-4. Préparation des cibles par compactage

II-1-4-1. Préparation des pastilles

Les cibles en pastilles, de diamètre 12 mm, sont préparées à partir d'une matrice cylindrique et d'une presse dont la pression varie de 1 à 20 T/cm².

Dans le but de déterminer la pression adéquate soumise aux pastilles, nous nous sommes proposé de réaliser l'expérience suivante : nous avons pesé 230 mg de cendres d'une plante médicinale renfermant du potassium, du calcium, du fer, du zinc et du strontium. Cinq pastilles sont préparées sous des pressions respectives de 5, 7, 9, 11 et 14 tonnes par cm². Ces échantillons sont irradiés dans les conditions expérimentales : Intensité = 20 mA ; Tension = 40kV ; Durée = 60 mn ; anticathodes (M₀ ou Tung), et les spectres sont analysés.

II-2. Techniques Expérimentales

Au cours de notre expérimentation, nous avons utilisé deux techniques physiques ; il s'agit en particulier des techniques de la Fluorescence X notée XRF, et de l'Activation Neutronique, notée NAA.

II-2-1. Les techniques

Principe général : l'interaction d'une particule ou d'un rayonnement avec la matière et l'examen des produits de la réaction sont à la base de toutes les techniques nucléaires d'analyse multi-élémentaire. La nature des rayonnements émis, et la détermination de leur énergie, permettent en général l'identification des éléments cibles, (analyse qualitative), tandis que leur

dénombrement dans l'aire d'un pic, proportionnel, entre autres facteurs, à la concentration, conduit à une détermination quantitative.

Selon que les interactions affectent le cortège électronique des atomes cibles ou leurs noyaux, elles seront dites » atomiques », se traduisant par l'émission d'électrons ou de rayons X ou nucléaires, aboutissant à l'émission de rayons γ ou de particules.

II-2-2. Dispositif Expérimental

II-2-2-1. Fluorescence de rayons X

Les expériences d'analyse par Fluorescence X sont réalisées à l'aide d'un générateur de rayons X. Le générateur est de marque Philips pw 1300. Ses caractéristiques sont les suivantes :

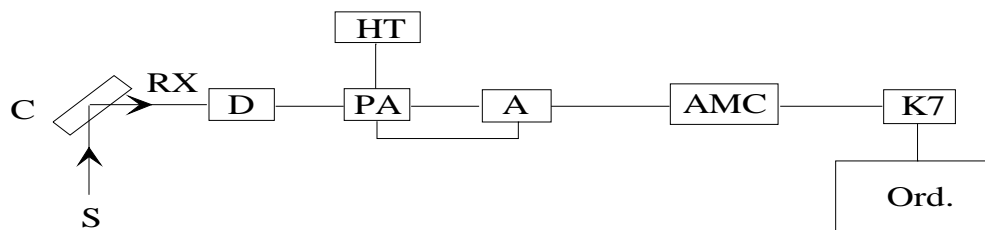
- Une tension et un courant électrique variant respectivement de 20 à 60 kV et de 5 à 80 mA ;
- Une stabilité de tension inférieure à 0,1 % pour une fluctuation de tension de 15 % sur le réseau. Cette stabilité est d'une importance pour une bonne reproductibilité quantitative de résultats.
- Deux tubes de rayons X à anticathodes de molybdène et de tungstène de modèle Philips, respectivement pw 1043/01 et pw 2234/20, ont été employés.

Nous avons utilisé l'anticathode de molybdène pour l'identification des éléments minéraux dont le numéro atomique est inférieur à 41 ; les rayons X émis par cette anticathode ont une énergie de 17,479 keV. Le tube à anticathode de tungstène a été employé pour des énergies atteignant 50 keV. Le générateur de fluorescence X est représenté par le schéma synoptique de la **Figure 1**.

Qualitativement la spectroscopie de fluorescence X a une bonne sélectivité pour tous les éléments dont le numéro atomique Z est compris entre celui du bore et de l'uranium ($5 \leq Z \leq 92$) [18-21].

Les irradiations sont faites dans une chambre sous vide primaire 10^{-2} Pa.

Le détecteur est du germanium de haute qualité (98,9 %) caractérisé par un diamètre de surface active de 16 mm et d'épaisseur de 10 mm. La résolution en énergie mesurée sur la raie 59 keV de ^{241}Am est de 450 eV pour une polarisation de – 300 V.



S	Source excitatrice
C	Cible
RX	Rayons X
D	Détecteur
HT	Haute Tension
PA	Préamplificateur
A	Amplificateur
AMC	Analyseur Multicanaux
K7	Lecteur et enregistreur de bandes magnétiques
Ord	Ordinateur

Figure 1 : Schéma général du dispositif expérimental de fluorescence X

La chaîne d'analyse

La chaîne d'analyse associée au détecteur est composée d'un préamplificateur monté directement sur le détecteur, d'un amplificateur de marque Ortec 672 et d'un codeur d'amplitude Ortec Trump-8K, SN 120. Les informations sont mémorisées sur un analyseur multicanal de 4096 canaux. Ce bloc de mémoire est transféré sur un ordinateur et les spectres sont traités. La linéarité de la chaîne d'analyse associée au détecteur a été vérifiée par l'identification des raies X et γ de la source radioactive de l'américium ^{241}Am . Pour la détermination de la pente de conversion a dans l'équation $E = aC + b$, où C est le numéro de canal et dans le domaine d'énergie $E \leq 60$ keV, nous avons utilisé le logiciel d'analyse Ganaas fourni par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (A. I. E. A.).

La résolution de la chaîne d'analyse associée au détecteur est mesurée sur la raie de 69,475 de ^{241}Am . La largeur à mi-hauteur de cette raie est de 450 eV. Les spectres sont traités à l'aide du logiciel Ganaas de l'AIEA comprenant le logiciel Gamanal et Grils pour l'analyse des spectres de rayons X. Cette analyse consiste à calculer le centre de gravité et la surface de chaque raie observée, c'est-à-dire l'énergie et l'intensité des rayonnements détectés.

Quantitativement, en prenant en compte la fraction de l'intensité de l'élément i détectée I_i , le facteur de correction de l'absorption A_i et la sensibilité du

détecteur pour la détection de l'élément i , S_i ; la concentration C_i se résume à l'expression suivante :

$$C_1 = \frac{I_i}{S_i \times A_i} \quad (1)$$

La chaîne de mesures intervenant dans la détermination des teneurs en oligo-éléments est représentée par la **Figure 1**.

II-2-2-2. Activation Neutronique

Grâce à sa sensibilité et à sa sélectivité, l'activation neutronique permet tout comme la fluorescence X l'analyse simultanée de plusieurs éléments minéraux dans un même échantillon.

Les échantillons à analyser sont bombardés par un flux de neutrons thermiques produits dans un réacteur nucléaire. Les composés radioactifs qui en résultent (radio-isotopes), émettent de manière spontanée des rayonnements dont les énergies et les décroissances sont spécifiques aux noyaux émetteurs. Leur nombre est proportionnel à la masse du radio-isotope dont les noyaux servent de cibles [23-25].

Aussi la masse de l'élément irradié est-elle obtenue par :

$$m = \frac{I \cdot M \cdot \lambda \exp(\lambda t_r)}{0,602 \varepsilon \sigma \phi \gamma [1 - \exp(-\lambda t_i)] [1 - \exp(-\lambda t_c)]} \quad (2)$$

où

m : masse de l'élément irradié (en grammes),

I : nombre d'impulsions mesuré pendant le temps de mesure (ou de comptage)

t_m ,

M : masse atomique de l'élément recherché (en grammes),

λ : constante de désintégration du radio-isotope produit (en seconde⁻¹),

θ : abondance de l'isotope cible dans l'élément considéré (%),

ϕ : flux de neutrons thermiques en n.cm⁻². s⁻¹

σ : section efficace de la réaction nucléaire (en barns),

γ : pourcentage d'émission de la raie gamma considérée,

ε : efficacité du détecteur pour l'énergie de ce pic et une géométrie de comptage donnée,

t_i : temps d'irradiation,

t_r : temps de décroissance ou de refroidissement,

t_m : temps de mesure de la radioactivité.

L'équation (2) indique que la masse de l'élément irradié est proportionnelle à l'intensité du rayonnement mesuré pendant le temps de comptage t_c .

Les paramètres de la formule (2) sont généralement déterminés avec une certaine incertitude. Pour cela, dans la pratique, la relation (2) n'est pas utilisée sous cette forme. *Sinonits et coll.* [29] ont proposé la méthode comparative où la masse de l'élément recherché est exprimée par la relation (3) :

$$m_{el} = m_{ét,x} \frac{A_{él}(t_i)}{A_{ét}(t_i)} \quad (3)$$

où $A_{él}(t_i)$ et $A_{ét}(t_i)$ sont les activités de l'élément et de l'étalon.

Le dispositif d'analyse par activation neutronique diffère de la fluorescence X par le rayonnement gamma.

Pour effectuer les mesures par la méthode d'activation neutronique, les cendres végétales ne subissent aucune préparation préalable.

III – RÉSULTATS ET DISCUSSION

III-1. Inter comparaisons et analyses élémentaires

Dans le but de vérifier la validité des mesures effectuées par les méthodes de fluorescence X et d'activation neutronique, nous avons réalisé une étude qui consiste à comparer les résultats des deux techniques. Des mesures de concentrations des éléments minéraux d'un échantillon de référence NBS-1573 (feuilles de tomate) fourni par l'A. I. E. A. sont faites à partir des deux méthodes.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le **Tableau 3**.

Les résultats du **Tableau 3** indiquent un accord plus que satisfaisant entre les valeurs de concentration obtenues par les deux méthodes, à l'exception de quelques éléments minéraux dont l'écart entre ces valeurs ne dépasse guère les 10 %. Cet écart peut provenir des incertitudes sur les courbes d'efficacité des détecteurs utilisés, de la valeur du débit de fluence (ϕ) de la valeur des sections efficaces de réaction (σ) dans le cas des mesures par l'activation neutronique.

Il faut aussi rappeler qu'il n'est pas possible de déterminer la concentration de certains minéraux tels le Si et le Hg par la technique de fluorescence X pour des raisons suivantes. D'une part la technique de fluorescence X est efficace seulement pour numéro atomique égal ou supérieur à 14, le Si se trouve à la limite de l'efficacité de détection par cette méthode ; d'autre part le tube de rayons X employé est l'anticathode de tungstène (W) dont le

numéro est 74 et ne peut en aucun cas exciter l'atome de mercure (Hg) de numéro atomique 80.

III-2. Résultats

III-2-1. Méthode de dépôt

L'analyse du **Tableau 2** indique que l'imprécision, sur la valeur de la concentration mesurée du calcium, du rubidium et du manganèse, est grande par rapport aux autres éléments. Dans le cas du calcium l'écart entre la valeur de la concentration mesurée et, celle donnée comme valeur standard, est dû au fait que dans le domaine de faible énergie, on assiste à un phénomène engendré par l'effet des raies voisines.

Pour le rubidium et le manganèse, l'écart est respectivement de 26 % et 19 % environ. Il peut y avoir deux origines : la première, négligeable, est liée à leur faible concentration devant les autres éléments, car on sait que plus la concentration d'un élément dans le mélange est faible, plus il est difficile de déterminer la surface du pic caractéristique et par conséquent sa concentration avec une grande précision.

Tableau 3 : Etude comparative des méthodes d'analyse sur un échantillon de référence fourni par l'A. I. E. A. (NBS-1573)

Eléments minéraux	Fluorescence X en ppm	Activation neutronique en ppm	NBS-1573 certifié en ppm
As	0,28 ± 0,03	0,265 ± 0,03	0,27 ± 0,05
Br	22,9 ± 3	24 ± 3	26 ± 3
Ca	2,95 ± 0,03	2,98 ± 0,03	3,00 ± 0,03
Co	0,495 ± 0,05	0,490 ± 0,04	0,6 ± 0,04
Cr	4,3 ± 0,3	4,2 ± 0,4	4,5 ± 0,5
Cs	0,09 ± 0,08	----	----
Fe	655 ± 30	650 ± 30	690 ± 25
Hg	----	0,11 ± 0,01	0,1 ± 0,01
K	4,98 ± 0,05	4,5 ± 0,05	4,46 ± 0,03
Rb	16,45 ± 0,50	16,50 ± 0,50	12 ± 1
Sb	----	0,044 ± 0,008	----
Sc	0,15 ± 0,05	0,15 ± 0,05	0,13 ± 0,05
Se	0,075 ± 0,008	0,060 ± 0,008
Sr	44 ± 5	46 ± 5	44,9 ± 3
Zn	64 ± 6	61 ± 5	62 ± 6

La deuxième raison, plus importante, est liée à la distribution non homogène d'éléments sur le kapton. Cette hétérogénéité affecte tous les autres éléments et induit un écart moyen sur l'ensemble de 16,5 %. Pour y remédier, nous avons utilisé un nébuliseur qui a permis d'obtenir les résultats des **Tableaux 4 et 5**.

Tableau 4 : Concentration mesurée après 5 minutes de nébulisation

	K C(ppm)	Ca C(ppm)	Mn C(ppm)	Fe C(ppm)	Cu C(ppm)	Zn C(ppm)	Rb C(ppm)
Ech1	11928	125	7,5	173	130	97	10,7
Ech2	10934	121	6,7	160	125	101	9,6
Ech3	12425	133	7,5	194	115	113	10,9
Ech4	8940	148	9,1	156	129	90	8,95
Ech5	9443	135	9,4	163	145	130	11
C _m	10734	132,4	8,04	169,2	128,8	106,2	10,23
C _{stand}	9940	116	10,5	184	160	127	13,7
C _m /C _{stand}	1,079	1,141	0,766	0,919	0,805	0,836	0,747

III-2-2. Nébulisation

Le **Tableau 4** indique les résultats des cibles dont le temps de nébulisation est de 5 mn, et le **Tableau 5** ceux dont le temps de nébulisation est de 25 mn.

Dans le **Tableau 4**, on remarque que le pourcentage d'imprécision sur la concentration mesurée a diminué par rapport aux valeurs du **Tableau 2** pour certains éléments comme le potassium et le calcium, et ce pourcentage a augmenté pour le fer, le zinc, le cuivre et le manganèse, mais en revanche il est resté constant pour le rubidium. Dans cette étude, caractérisée par un temps de nébulisation court de 5 mn, l'écart entre la valeur de concentration mesurée et celle donnée comme valeur standard est en moyenne de 16 %, pourcentage identique à celui observé dans le cas de la méthode de dépôt (**Tableau 2**).

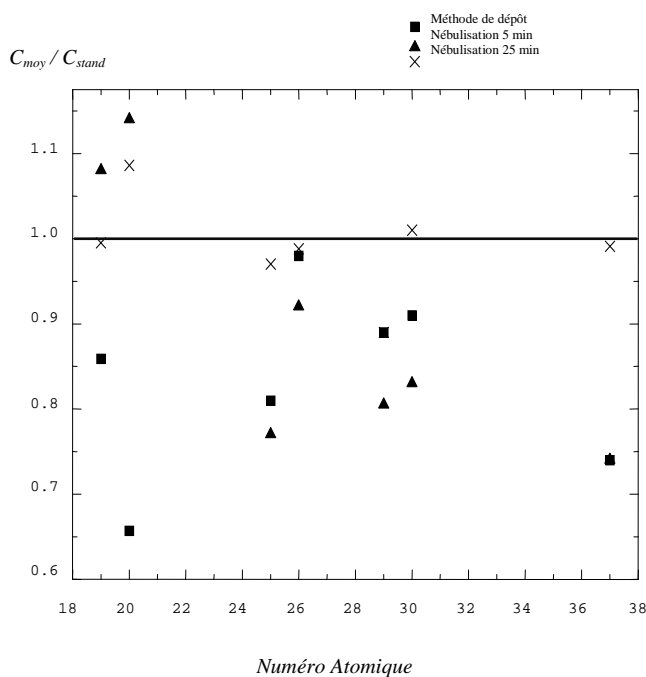
Les résultats du **Tableau 5**, dont le temps de nébulisation est de 25 mn donc plus significatif, montrent bien que l'écart moyen entre la valeur mesurée et la valeur standard de la concentration est très faible, soit 2,57 %. Compte tenu des résultats obtenus, nous pouvons donc présumer de l'importance du temps de nébulisation sur l'homogénéité des cibles.

S'agissant du cuivre, il est important de remarquer que dans les deux méthodes le rapport des concentrations, C_m/C_{stand} est très inférieur à 1. Cet écart de 10 % peut être dû à une dissolution incomplète du cation métallique.

Tableau 5 : Concentration mesurée après 25 minutes de nébulisation

	K C(ppm)	Ca C(ppm)	Mn C(ppm)	Fe C(ppm)	Cu C(ppm)	Zn C(ppm)	Rb C(ppm)
Ech1	9850	120	9,85	179	138	123	13,4
Ech2	9980	118	9,1	175	135	129	13,5
Ech3	9730	128	10,9	189	152	131	13,6
Ech4	9920	130	10,6	184	155	132	13,8
Ech5	9990	135	10,7	182	135	127	13,6
C_m	9894	126,2	10,23	181,8	143	128,4	13,58
C_{stand}	9940	116	10,5	184	160	127	13,7
C_m/C_{stand}	0,995	1,087	0,974	0,988	0,893	1,011	0,991

En conclusion, nos études indiquent suivant, la **Figure 2**, que les résultats obtenus par la méthode de dépôt sont nettement moins précis que ceux obtenus par la nébulisation. Ces études montrent également que lorsque le temps de nébulisation augmente, le rapport C_m/C_{stand} est voisin de 1. Ce temps de 25 mn semble donc suffisant pour obtenir une distribution homogène des éléments minéraux mis sur le kapton.

**Figure 2** : Effet de préparation des cibles sur la mesure des concentrations

III-2-3. Cibles par compactages

La **Figure 3** représente les variations moyennes du nombre de coups sur le photo-pic de K_{α} de chaque élément en fonction de la pression exercée de chaque élément en fonction de la pression exercée.

L'examen de ces courbes nous permet de faire des remarques suivantes :

- l'intensité du photo-pic K_{α} augmente entre les pressions $5T/cm^2$ et $8T/cm^2$ pour les cinq éléments. Cela s'explique par le fait que, en vertu de la loi de Beer-Lambert, plus l'épaisseur des
- pastilles est grande plus l'intensité des photo-pics K_{α} caractéristiques est faible. Par conséquent une grande partie des rayons X traverse la pastille sans interagir avec les atomes constitutifs.
- au-delà de la pression $8T/cm^2$, l'intensité des photo-pics K_{α} du fer, du zinc, du potassium et du strontium diminue faiblement, la pastille devient alors opaque et les rayons X n'interagissent qu'à la surface. L'intensité du photo-pic K_{α} du calcium diminue en revanche fortement. Cela est probablement dû à l'effet des raies voisines.

En conclusion nous avons fixé à $8T/cm^2$ la pression utilisée pour préparer les pastilles.

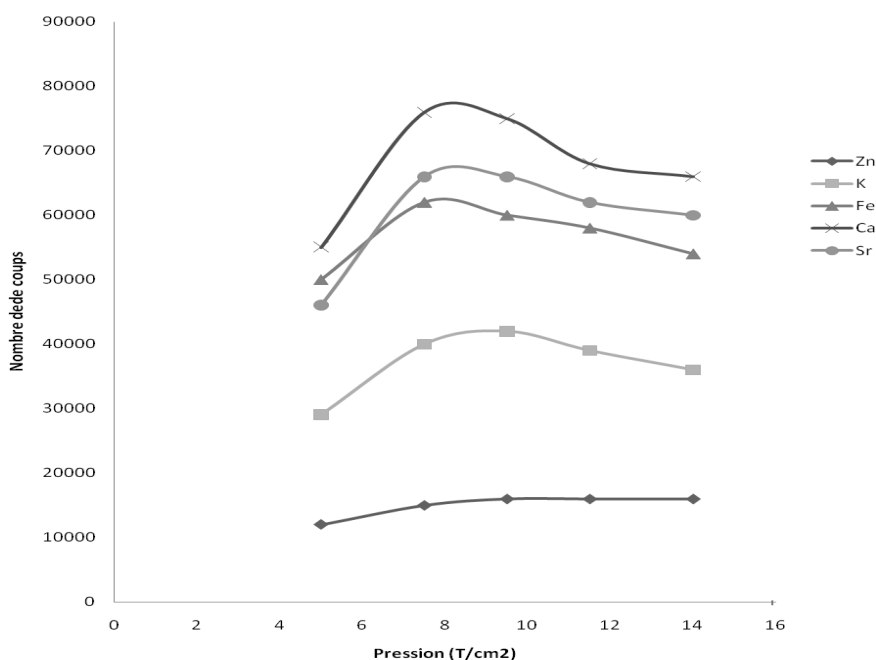


Figure 3 : Variations du nombre de coups des pics des différents éléments en fonction de la pression exercée pour former les pastilles

III-2-4. Les plantes médicinales

Les cendres ont été analysées par compactages, par la fluorescence de rayons X et par l'activation neutronique. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 6**.

Les concentrations obtenues par les deux techniques représentent les valeurs moyennes des mesures ; les teneurs sont exprimées en ppm (ou partie par millions)

Tableau 6 : Résultats : concentrations en ppm des éléments minéraux identifiés

Eléments Conc. en (ppm)	HA 03	HA 05	HA 07	HA 08	HA 10	HA 17	HA 27
Na	10250±250	86,2±0,54	3850±24	198 ±10	1750 ±10	73,1 ± 1,8	1730 ±10
Mg	15650 ±360	2330 ±20	1570 ±40	5480 ± 55	22400 ±195	3980 ± 190	31100 ± 178
Al	6560 ± 80	240 ± 1,5	252 ± 15	330 ± 15	36100 ± 255	57,9 ± 1,7	708 ± 20
Cl	4250± 95	930 ± 50	5350 ± 25	4610 ± 23	2200 ± 16,5	2890 ± 70	12500 ± 380
K	16259±250	25200±100	156000± 70	27200±130	29700±130	27700±700	213000±168
Ca	7586±88	651055	26500±280	18100±110	222000±441	4290±21	136000±424
Sc	2,05±0,50	0,3±0,01	2,2 ±0,02	0,4±0,01	10,5±0,06	0,07±0,004	1,07±0,03
Ti	125 ± 20	60,75±0,60	2650±25 ;5	956±190
V	3,02±0,25	1,5±0,02	0,71±0,02	72,8±3,2	8,47±0,17
Cr	12,52±0,50	1,19 ± 0,03	0,8 ± 0,04	0,56 ± 0,02	70,3 ± 2,1	19,0 ± 0,5	2,58 ± 0,50
Mn	95,68±2,52	12,6±0,9	34,4±1,7	24,5±1,3	625±14	470±12	371±25
Fe	658±52	587±30	329±25	399±25	27300±170	38±5	1200±50
Co	4,250±0,05	1,22±0,07	4,2± 0,04	5,9±0,04	17,2±0,01	0,225±0,007	4,51 ± 0,15
Ni	15,0±0,8
Cu	85,4±4,55	0,20±0,02	1,80±0,02	53,2±6,1	19±0,5	108±20
Zn	45±1,5	35,1±2,0	30 ± 1,7	41,7±2	107	53,3±1,3	451± 7
As	0,45±0,01	7,03±0,017	0,034 ± 0,005
Se	0,75±0,05	2,45±0,25	2,45±0,02	3,3±0,05	2,20±0,045	0,154±0,024	0,961±0,061
Br	9,75±0,15	3,33±1,2	32,1±1,7	51,6±2,5	12,7±0,01	51,5±1,3	17,8±0,5
Rb	45,85±1,25	30,5±1,5	29±1,5	33,4±1,6	73,3±4,0	59,2±1,5	505±20
Sr	85,52±5,50	314±40	101±30	1440±28,8	24,5±3,7	817±80
Mo	21,3±0,4
Sn
I	1,25±0,35	3,28±0,80
Cs	4,08±0,24	0,243±0,011	7,17±0,10

Une analyse fine du **Tableau 6** suggère que le fluor, le silicium et l'étain ne figurent dans aucune des plantes étudiées ; nous remarquons aussi que le molybdène est présent seulement dans HA 27, le nickel dans HA 17 et l'iode dans HA 03 et HA 05.

En revanche, le cuivre est absent seulement dans HA 08 et le vanadium ne figure pas dans HA 05 et HA 17.

Mis à part ces cas, on a trouvé du fer, du manganèse, du zinc, du cobalt, du chrome et du sélénium dans les plantes qu'on a analysées.

Au regard des résultats du **Tableau 6** nous constatons que les concentrations analytiques du fer sont relativement élevées avec un maximum de 27.300 ppm dans HA 10 ; viennent ensuite celles du manganèse avec une teneur de 625 ppm dans HA 10.

II-3. Les oligo-éléments

Les oligo-éléments sont indispensables à doses de « traces » soit pour catalyser et contrôler certaines réactions biochimiques, comme cofacteurs d'enzymes grâce à leur rôle au niveau de leurs sites actifs, soit pour stabiliser des structures biologiques : membranes, acides nucléiques, complexes protéiques, vitamines, soit en intervenant dans la structure d'hormones (iode pour les hormones thyroïdiennes, zinc pour l'insuline par exemple).

Les doses nécessaires pour un sujet sain varient avec les conditions de vie et sont définies afin d'éviter les troubles dus à des déficiences notables et durables compte tenu des quantités infimes nécessaires. Grâce aux techniques de la fluorescence X ou de l'activation neutronique nous avons pu accéder à des concentrations très faibles, c'est-à-dire de l'ordre de ppm ou parfois 1 % de ppm. Du fait de ces dosages plus exacts et plus sensibles, la connaissance des métabolismes des oligo-éléments et des symptômes reconnus lors de leurs carences, s'enrichit de données nouvelles [2,7,33].

Toutefois, le fer, l'iode, le zinc, le cuivre et l'ion fluorure jouent un rôle connu parmi les rudiments essentiels. En Côte d'Ivoire ou encore en Afrique au sud du Sahara, l'absence de carence pour le chrome, le manganèse, le sélénium ou le cobalt empêche d'établir pour ces éléments les besoins recommandés et leur utilisation véritable. Par contre d'autres métaux seront certainement considérés comme indispensables dans les années à venir et serviront au développement de systèmes d'alimentation contrôlée artificielle ou naturelle. D'autres au contraire, dont l'action toxique à doses élevées est reconnue, quitteront le groupe des oligo-éléments pour rentrer dans les métaux toxiques, dont l'environnement pourvoit abondamment hommes, animaux et végétaux.

IV- CONCLUSION

L'étude a permis d'adopter la méthode adéquate de préparation des échantillons et dans la technique de spectrométrie de fluorescence X, nous avons retenu les méthodes de préparation par nébulisation et par compactage. Au cours de cette étude, nous avons analysé sept plantes et avons aussi identifié par les techniques de fluorescence X et d'activation neutronique les oligo-éléments essentiels avec leur teneur en ppm. Ces oligo-éléments sont : le fer, l'iode, le zinc, le cuivre, le manganèse, le cobalt, le chrome, le sélénium, le vanadium et l'arsenic.

A partir des oligo-éléments essentiels présents dans les plantes médicinales, on pourrait proposer une thérapie pour les patients reposant sur une base scientifique.

REMERCIEMENTS

Nos remerciements sincères au laboratoire de physique nucléaire de Haute Pierre de Strasbourg pour le traitement de nos échantillons.

RÉFÉRENCES

- [1] - K. HIBBI. Thèse Doctorat en Sciences de l'Ingénieur. Univ. De Nice Sophia Antipolis (1998)
- [2] - H. KOUASSI AKA. « Contribution à l'étude qualitative et quantitative des éléments minéraux et oligo-éléments des cendres végétales utilisées en médecine traditionnelle par les techniques de fluorescence X et d'activation neutronique ». Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques. Univ. De Cocody Abidjan (1999).
- [3] - H. KOUASSI AKA, E. AKA-DANGUY, P. KOFFI, A. HACHEM, Y. BOKRA. « Evaluation des plantes médicinales dans la thérapie des rhumatismes ». *Afrique Biomédicale*, 4, (1999) 41
- [4] - H. KOUASSI AKA, E. AKA-DANGUY, E. KOUASSI, A. HACHEM, Y. BOKRA. « Les cendres des plantes médicinales dans le traitement des dermatoses ». *Afrique Biomédicale* 5, (2000) 19
- [5] - H. KOUASSI AKA, M. BONGA, M. VANGA MONDA, A. HACHEM, F. GUINA GUEDE. « Evaluation de la composition minérale de *Thonninguia sanguinea* et son application dans l'action médicale ». *Afrique Biomédicale* 5, (2000) 5
- [6] - P. METAIS, J. AGNERAY, G. FERARD, J. C. FRUCHART, J. C. JARDILLIER, A. REVOL, G. SIEST, A. STAHL. *Biochimie Clinique* tome I, Biochimie Analytique 2^e édition Simep, Paris (1990).

- [7] - M. SIMONOFF ET G. SIMONOFF. "Le Sélénium et la Vie". Ed. Masson, Paris, Milan, Barcelone, Bonn (1991).
- [8] - H. PICARD. « Utilisation thérapeutique des oligo-éléments ». Ed. Maloine, Paris (1975).
- [9] - H. PICARD. « De la cause au traitement des Rhumatismes ». Maloine éditeur, 5^e édition (1978).
- [10] - H. PICARD. « Conseils D'hygiène aux Rhumatisants ». Maloine éditeur, 2^{ème} édition (1978).
- [11] - H. PICARD. « Traitement médical étiologique de la Coxarthrose ». Maloine éditeur, Paris (1971).
- [12] - G. Jadot. Les superoxydases- dismutases. Masson, Paris (1988).
- [13] - L. JUHLIN, E. L. EDQUIST, L. G. EKMAN, K. LJUNGHALL, M. OLSON. "Blood glutathione-peroxidase levels in skin diseases: effect of selenium and vitamin E treatment". *Acta Dermat. Venerol Scand*, 62 (1982) 214
- [14] - G. MICHAELSON, P. EDQUIST. "Erythrocyte glutathione perxydase activity in acne vulgaris and the effect of selenium and vitamin E treatment". *Acta Dermat. Venerol. Scand.*, 64 (1984) 14
- [15] - L. MOLIN, ET P. O. WESTER. "The estimated daily loss of trace elements of normal skins by desquamation". *Scand. J. Clin. In vest.*, 36, (1976) 682
- [16] - Y. NIWA, K. SOMIYA, A. M. MICHAELSON, AND K. PUGET. *Free radicals Res. Comm.*, 1, (1985) 153
- [17] - Y. NIWA, T. SAKANE, M. SHINGU, I. YANAGIDA, J. KOMURA, AND Y. MIYACHI. *Arch. Dermatol.*, 121, 78 (1985).
- [18] - M. SIMONOFF, et al. « Sélénium et Soufre mesurés par activation neutronique dans les biopsies cutanées de sujets sains » (à paraître), (1990).
- [19] - G. CHARLOT. « Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale ». Ed. Masson (1963).
- [20] - H. G. J. MOSELEY. *Philos. Mag.* 26, (1913) 1024
- [21] - H. G. J. MOSELEY. *Philos. Mag.* 27, (1954) 703
- [22] - R. V. GENTRY, T. A. CAHILL, N. R. FLETCHER, H. C. KAUFMAN, L. R. MEDSKER, J. W. NELSON, R. G. FLOCCHINI. *Phys. Rev. Lett.* 37, (1976) 11
- [23] - C. J. SPARKS JR, S. RAMAN, E. RICCI, R.V. GENTRY, M. O. KRAUSE. *Phys. Rev. Lett.* 40, (1978) 507
- [24] - C. J. SPARKS Jr. In *Synchrotron Radiation Research* (H. Winick and S. Doniach, Eds). Plenum, New York, (1980) 459
- [25] - P. Perdijon. *L'analyse par activation*. Masson et Cie, Paris (1967).
- [26] - P. ALBERT. *L'analyse par activation*. Gauthier-Villars et Cie, Paris (1964).

- [27] - D. DESOETE, R. GIJBELS, J. HOSTE. "Neutron Activation Analysis. Wiley-Interscience", ed., London (1972).
- [28] - W. E. MEYERHOF. *Eléments de physique nucléaire*. Ed. Dunod, Paris (1970).
- [29] - J. H. STEWART, DR. R. D. BROOKSBAND. *Nucl. Instr. Meth.*, 193, 315 (1982).
- [30] - D. TAYLOR. *Neutron Irradiation and Activation Analysis*. Ed. By R. Clay and Cie, London (1964).
- [31] - L. A. CURIE. "Limits for qualitative detection and quantitative determination application to radiochemistry". *A. Chem.* 40, n° 3 March (1968).
- [32] - A. Goudot-Perrot. *Les métaux des mécanismes de la vie*. Maloine Sa éditeur, Paris (1980).
- [33] - H. K. AKA , E. AKA-DANGUY, M. C. KOUASSI, A. A. KOUA, D. GNAKRY , A. HACHEM. "Contribution à l'étude des plantes médicinales dans la thérapeutique de la pathologie digestive". *Revue Ivoirienne des Sciences et Technologie* 2, (2001) 101