

APPLICATION DE LA METHODE AAS POUR L'ANALYSE DES CONTAMINANTS DANS LES PRODUITS DE CONFISERIE

Autor: Iana ȚISLINSKAIA

Université Technique de Moldavie

Résumé: La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une méthode qui permet de doser dans pratiquement toute type d'échantillon un ou plusieurs éléments prédéfinis. Dans ce cas l'étude réside dans la validation de la méthode AAS pour le dosage des contaminants métalliques dans les produits de confiserie. La détermination de Cu et Zn dans les produits alimentaires est proposée et éprouvée sur les échantillons de chocolat et biscottes. L'expérience a été effectuée sur les échantillons alimentaires commerciaux.

Mots clés: spectrométrie d'absorption atomique(AAS), contaminants métalliques, toxicité, absorbance, chocolat, biscottes.

Introduction - contaminants métalliques, leur toxicité

Les métaux sont souvent indispensables au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments). Néanmoins, nombre d'entre eux sont toxiques lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique de l'élément considéré. Une fois les métaux lourds s'incorporent dans notre corps, ils y restent pour longtemps en provoquant une toxicité chronique.

A la différence des polluants organiques, les métaux ne se décomposent pas dans le corps, en atteignant une certaine concentration, ils provoquent des intoxications, des mutations. Les mutations aux enfants peuvent causer des vices de développement physique et mental. Les composés métalliques pénètrent dans le corps et interagissent avec certains enzymes, ce qui inhibe leur activité. Sauf l'empoisonnement du corps humain, ceux-ci l'obstruent mécaniquement – les ions de métaux lourds se déposent sur les parois des moindres systèmes du corps et obstruent les vaisseaux du rein, les canaux du foie, ce qui conduit à l'accumulation de toxines et à l'auto-intoxication d'organisme.

La contamination des aliments se produit lorsque les végétaux sont cultivés dans les champs près de déchets industriels ou municipaux. Le cuivre et le zinc sont principalement concentrés dans les racines, le cadmium - dans les feuilles, des composés de mercure sont utilisés comme fongicides qui peuvent par la suite contaminer les produits alimentaires.

Des autorités dans le domaine de la santé estiment que de 70 à 90% des maladies chroniques peuvent être causées, directement ou indirectement, par la pollution environnementale.

Ces éléments peuvent se retrouver : dans l'air, dans l'eau, dans les sols et les sédiments, dans les organismes végétaux et animaux, ainsi que dans les additifs alimentaires, emballages, produits cosmétiques, (fig.1).

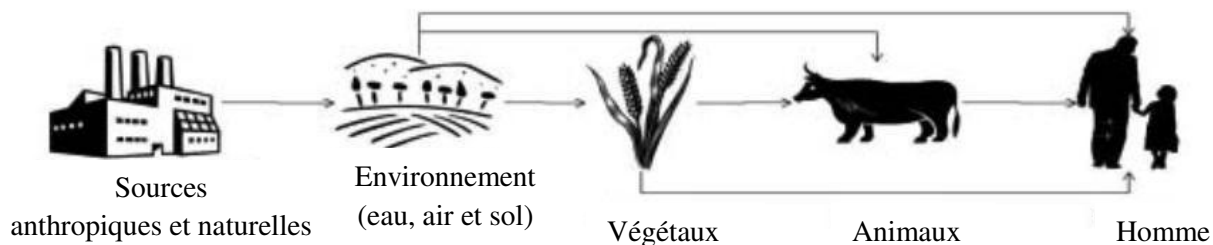


Fig. 1. Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine

Parmi les polluants, les plus dangereux sont les métaux lourds. Ils sont également les principaux producteurs de radicaux libres. Une surproduction de radicaux libres acidifie l'organisme et crée un terrain parfait pour les champignons (candida), parasites, virus et bactéries. Ils remplacent des minéraux essentiels et créent ainsi une déficience.

1. Revue des méthodes utilisées pour l'analyse des contaminants métalliques

Pour la détermination de métaux lourds dans les matières premières végétales et des produits alimentaires finis on utilise les différentes méthodes d'analyse, y compris les techniques spectrales d'analyse (absorption atomique, émission atomique, spectrophotométrie et analyse photométrique), électrochimique (inversion voltamétrie, polarographie), spectrométrie de fluorescence X, etc..

Spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon. La spectroscopie d'absorption atomique utilise la propriété de certains éléments chimiques de capter ou d'émettre la lumière (UV et/ou visible) lorsqu'ils sont chauffés à très haute température au sein d'une flamme ou dans un four.

Spectroscopie de l'émission permet d'effectuer des analyses qualitatives, cela signifie que plusieurs éléments peuvent être analysés simultanément. SEA utilise également une mesure quantitative de l'émission optique provenant des atomes stimulés, pour déterminer la concentration de la substance à analyser. Les atomes ou les molécules qui sont stimulés à de hauts niveaux d'énergie peuvent se désintégrer à des niveaux plus bas en émettant des radiations (émission ou luminescence).

Spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert. La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.

Voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est une méthode électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon. Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit être variée suivant un cycle fermé, et on mesure le cycle (éventuellement incomplet) que suit la variation du courant électrique par rapport à celle du potentiel. Voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composés chimiques à l'interface de l'électrode dans une solution.

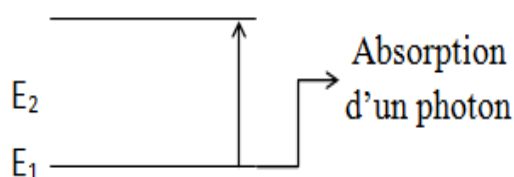
Polarographie est une forme particulière de la voltampérométrie qui utilise comme électrode de travail une électrode à gouttes tombantes de mercure. Méthode d'analyse des oxydations et des réductions en solution, la science qui décrit les réactions chimiques dans lesquelles se produisent des transferts d'électrons.

Spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour X-ray fluorescence) est une technique permettant l'analyse élémentaire, c.-à-d. que l'on peut savoir quelle quantité on a de tel ou tel atome, mais on ne sait pas sous quelle forme chimique. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X).

2. Avantages de la méthode AAS

La *spectrométrie d'absorption atomique* (AAS) est une technique décrite pour la 1^{ère} fois par Walsh (1955). AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

L'*absorption atomique de flamme* est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre: $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.



Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée.

La méthode AAS est caractérisée par une haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons. En même temps, AAS nécessite d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc.), nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.

Dans les conditions du laboratoire «Contrôle des Produits Agro-alimentaires» dans le cadre du «Centre de Métrologie Appliquée et de Certification» la méthode de détermination du Cu et Zn dans les produits alimentaires a été examinée et éprouvée sur les échantillons du chocolat et biscottes. L'expérience a été effectuée sur les produits alimentaires avec un dosage du Cu et Zn bien déterminé. L'objectif de l'étude réside dans la validation de la méthode AAS pour les dosages des contaminants métalliques dans les produits de confiserie. Pour cela l'exactitude de la mesure directe ainsi que les indices de correction ont été déterminés par la méthode des ajouts. Les analyses ont été effectuées d'après le GOST 30178-96 « Matière première et produits alimentaires. Méthode de l'absorption atomique pour l'analyse des éléments toxiques ».

L'objectif de la présente étude consiste dans la validation de la méthode AAS pour l'analyse des contaminants d'origine métallique dans les produits de confiserie. La validation d'une méthode d'analyse – c'est l'ensemble des opérations nécessaires pour prouver que le protocole est suffisamment exacte et fiable pour avoir confiance dans les résultats fournis et ceci pour un usage déterminé.

Le but de la validation est de démontrer qu'elle correspond à l'usage pour lequel elle est prévue. La validation d'une méthode d'analyse entraîne la détermination de plusieurs paramètres : la limite de détection d'une méthode (LDM), la limite de quantification d'une méthode (LQM), la limite de linéarité (LL), la fidélité (réplicabilité, répétabilité, reproductibilité), la justesse, la sensibilité, et finalement, la récupération.

3. Résultats et discussion

Pour l'identification quantitative du Cu et Zn par la méthode de spectrométrie d'absorption atomique, il faut préparer les solutions d'étalonnages du Cu et Zn. Les 4 solutions étalon de calibration sont préparées dans des récipients universels. Les étalons varient de 0.1 à 1 mg/l.

L'échantillon à minéraliser est pesé précisément, 5g des produits de l'analyse (chocolat et biscottes) sont pesés et transférés quantitativement dans 2 tasses, permettant le dosage en parallèle du Cu et Zn. Au début de la minéralisation des produits expérimentaux se placent sur le fourneau électrique à température 200°C puis sous une lampe infrarouge jusqu'à le moment quand il n'y a plus de fumée. Ensuite les échantillons sont mis dans le four de minéralisation. Quand les échantillons sont demi – minéralisés, on ajoute 1 ml de l'acide azotique. Aux minéralisâtes unicolores l'acide azotique 1 % est ajouté. Puis les solutions obtenues sont filtrées dans les ballons et le volume est amenées jusqu'au trait de jauge avec de l'acide azotique.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 2.

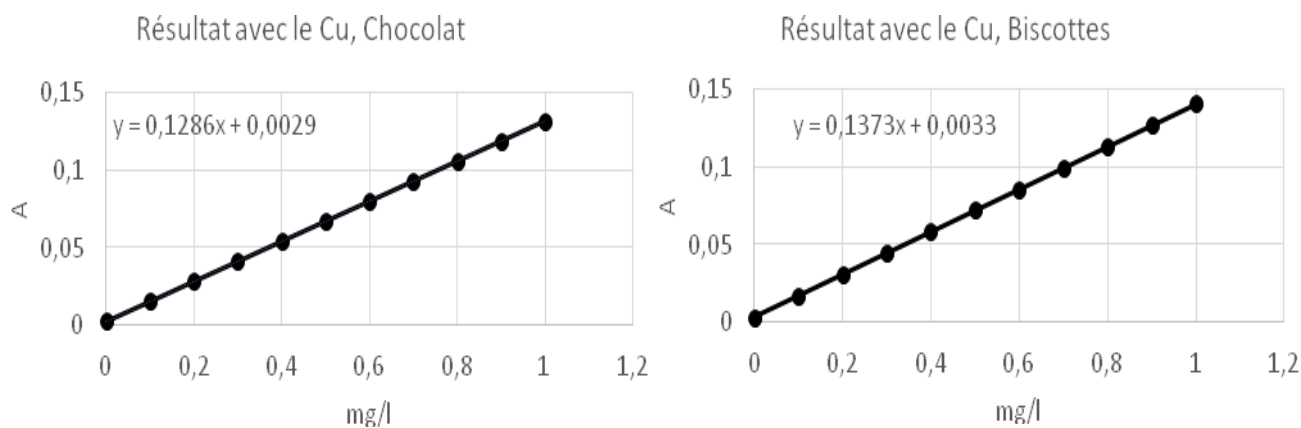


Fig. 2. Graphiques de calibration.

En utilisant ces droites de calibration, on pourrait facilement déterminer le taux de Zn et Pb dans les produits de confiserie. Si l'expertise est effectuée correctement les concentrations obtenues doivent s'inscrire dans l'intervalle des valeurs suivantes, mg/l.

Tableau 1. Concentrations en Cu et Zn dans les produits de confiserie

Chocolat	Chocolat	Biscottes	Biscottes
Concentration en Zn	Concentration en Cu	Concentration en Zn	Concentration en Cu
(23.7670 – 17.9530)	(13.6884 – 11.7116)	(7.61-7.15)	(2.1011-2.0139)

Conclusion

Toutes les valeurs obtenues expérimentalement (*Chocolat*, Zn - 19.5821/19.6138 ; *Chocolat*, Cu - 11.7238/11.8363 ; *Biscottes*, Zn - 7.3292/7.2534 ; *Biscottes*, Cu - 2.0739/2.0572 correspondent aux valeurs théorétiques, c'est-à-dire la validation de la méthode AAS pour les dosages des contaminants métalliques dans les produits de confiserie peut être confirmée. La méthode est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales, la technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.

Bibliographie

1. Sperling, Michael B.; Welz, Bernhard, *Atomic Absorption Spectrometry*, Weinheim, Wiley-VCH, 1999, 3^e éd.
2. Jacques VANDEGANS, Anne-Marie de KERSABIEC, Michel HOENIG. Spectrométrie d'absorption atomique. 1997, <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/spectrometries-42390210/spectrometrie-d-absorption-atomique-p2825/>.
3. Rodica Sturza, Iurie Subotin. *Analyses physico-chimiques en agro-alimentaire*. – Chisinau: UTM, 2003
4. Sperling, Michael B., Welz Bernhard. *Atomic Absorption Spectrometry*. - Weinheim, 3rd éd., 1999
5. Хавезов И., Цалев Д. *Атомно-абсорбционный анализ*. — Л.: Химия, 1983
6. Гармаш А.В. *Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа*. — М.: ВХК РАН, 1995