

**CENTRE ORSTOM  
DE  
YAOUNDE**

**CONTRIBUTION A QUELQUES MISES AU POINT  
DE CHIMIE ANALYTIQUE**

**N, Al, Ca, Cl, Fe, Mg, Mn, P, Si, Ti, Na, K, Sr**

**M. KLUR**

**AVEC LA COLLABORATION TECHNIQUE DE  
R. TATOU, R. NDINGA, R. NKOUDOU, G. NKOA, J. BONDJE**

ERRATA ET ADDENDA

- Table des matières, ajouter, au début : Mise en solution ..... Page I
- " " " " : Classification des réactions chimiques en solutions liquides ..... Page II
- " " ,dernière ligne, lire : complémentaire.
- Page I, ajouter : L'augmentation de la température a presque toujours le même effet que celle de la surface spécifique.
- Page IV, ajouter, à la fin : Les réactions en phase homogène sont utilisées, entre autres, pour la mise en solution.
- Page 2 , 2e ligne , lire : néphélométriques
- " 22 , 5e " , " : entre 5 et 22 microg de N
- " " 6e " , " : Applications :
- " 25 , 20e " , " : Pissarjevski (1910-1914)
- " 39 , 4e " , " : 430 nm
- " 40 , 9e " , ajouter, avant le 1er signe = :  $\xi$
- " 40 , 17e " , lire :  $\longrightarrow$  au lieu de  $>$
- " 40 , dernière " , " :  $N_2 \uparrow +$
- " 41 , 1e ligne , " : Cu (II)
- " 41 , 9e " , ajouter, après précis : et peu sensible.
- " 42 , 14e " , lire : 37, 2-1965
- " 45 , 25e " , lire, après chrome" : ne
- " 48 , 4e " , lire : a) Globale :
- " 49, 7e " , " : Les cuves sont remplies
- " 51 , 12e " , " : soude
- " 52 , 27e " , lire : Na OH
- " 53 , 15e " , " : (borax-soude)
- " 56 , 5e " , " : J.R.W. KERR.
- " 58 , 12e " , " :  $Cl^-$
- " 58 , 18e " , supprimer le 2e : dans
- " 70 , 1e " , ajouter après  $H_2O$  : pour analyses, ajouter
- " 71 , 22e " , lire : - sym -
- " 73 , 14e " , " :  $E_0 = - 2,4 V$
- " 74 , 16e " , " : jaune thiazole
- " 75 , 7e " , " : 7,5 g de
- " 76 , 8e " , " :  $H_2N-CH_2-COOH$
- " 76 , 24e " , " : 6,08 mg  $Mg^{2+}$ /ml
- " 61 , 17e " , " : Cinétique :

Page 77, 1e ligne, lire : 60,8 microg  $Mg^{2+}$ /ml  
 " 80, 7e " , " : Mn (II) :  
 " 81, 7e " , " : HXe  $O_6^{3-}$   
 " 81, 25e " , " :  $H_2I O_6^{3-} + H^+$  15,0  
 " 83, 22e " , " :  $MnO_4^-$   
 " 83, 29e " , " : " 4  
 " 84, 5e " , " : Courbe d'étalonnage :  
 " 84, 21e " , " : rivières et des  
 " 86, 10e " , " :  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$   
 " 91, 15e " , " :  $+5H^+ \longrightarrow 7^{PMo}O_{12}^{3-} + 36H_2O$   
 " 92, 1e " , " : . Refroidir.  
 " 92, 7e " , supprimer le OH le plus à gauche  
 " 94, 21e " , lire : 1 000 000 au lieu de 10 000 000  
 " 96, 2e " , lire : 2- ; 0, 1 + , 3+ et 4+.  
 " 98, dernière " , " : pour  
 " 99, 13e " , " :  $H^+$   
 " 101, 2e " , " : tétraèdres  
 " " , 20e " , " : d'ions  $Al^{3+}$   
 " 102, 12e " , " : transformation  $B \rightarrow \alpha$   
 " " 24e " , " : bleu  $\alpha > \beta > \gamma$   
 " 103, 23e " , " :  $2Mo^{5+} + 3H^+$   
 " 104, 14e " , " :  $Na CH_3CO_2 \cdot 3H_2O$  p.a.  
 " " , 24e " , " :  $K Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  dans 1 l.  
 " 107, 10e " , " : - au même pH,  
 " 108, dernière " , " : thermales et de rivières,  
 " 110, 14e " , " : titanates  $TiO_3^{2-}$ , dont  
 " " , après 22e , ajouter :  $Ti(IV) + e^- \rightleftharpoons Ti(III)$   $E_0 \sim 0V$   
 " 112, 17e " , lire : 1,0024 g  
 " 117, 12e " , " : ne sont pas  
 " 118, 10e " , " : 24,54 g  
 " 120, 13e " , " : l'absorptiométrie atomique  
 " 125, 4e " , " : les solutions étalons  
 " " , 17e " , " : Si mg/l  
 " 126, 20e " , " : ramenées à 25°C.  
 " " , 24e " , " : R en ohms au lieu de R en okms  
 " 128, 4e " , " :  $CO_2 \uparrow + H_2O$   
 " 134 et feuille sous enveloppe : Classification périodique des éléments sans  
 discontinuité, le groupe 1 se trouvant "à  
 côté" du groupe 8.

## TABLE DES MATIERES

	Page
Introduction .....	1
Azote .....	9
Ammonium .....	10
Nitrite .....	25
Nitrate .....	34
Aluminium .....	43
Calcium .....	51
Chlorure .....	57
Fer .....	65
Magnésium .....	73
Manganèse .....	80
Orthophosphate .....	89
Silicium .....	97
Titane .....	110
Sodium .....	116
Potassium .....	118
Strontium .....	120
Annexe : Analyse des eaux et des extraits aqueux de sols.....	122
Classification périodique des éléments : Légende ... complète	134

M I S E   E N   S O L U T I O N

=====

Les corps solides et mésomorphes sont généralement - et les corps gazeux souvent - amenés avant leur analyse à l'état de "solutions liquides", afin d'accroître considérablement la vitesse des réactions chimiques, qui est proportionnelle au produit des surfaces spécifiques des corps réagissant. Il en est de même pour les gaz - un mélange de gaz formant toujours une "solution gazeuse" - mais les liquides sont de manipulation beaucoup plus aisée. Les "solutions solides" n'ont pratiquement pas d'avantage ici par rapport aux mélanges solides hétérogènes.

Tout corps liquide (pur ou mélange homogène) à la température à laquelle on opère est, à la limite, un solvant.

L'eau  $H_2O$  étant - de loin - le moins cher des corps liquides à la température de laboratoire, ce sont les solutions aqueuses qui sont les mieux étudiées. D'autre part, l'eau étant un solvant dissociant, les composés ioniques y seront souvent très solubles. Ces 2 avantages font que l'eau est le solvant généralement utilisé dans les mises en solution.

Les composés à liaisons atomiques sont, par contre, souvent plus solubles dans les solvants non ou peu dissociants, comme le thiocyanate mercurique  $Hg(SCN)_2$  qui est dans les 7 fois plus soluble dans l'éthanol  $CH_3CH_2OH$  que dans l'eau : cf. chapitre Chlorure.

Les solvants dissociants autres que l'eau étant miscibles à celle-ci - dont les amides asymétriques telles que la N méthyl acétamide  $CH_3CO NH CH_3$  - ne peuvent être employés dans l'extraction liquide-liquide.

## II

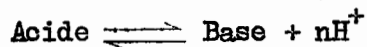
### CLASSIFICATION DES REACTIONS CHIMIQUES

#### EN SOLUTIONS LIQUIDES

#### A) Réactions en phase homogène :

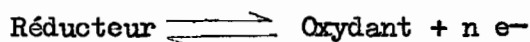
##### 1) Baso-acidité : (cf. page 25)

Echange de proton(s)  $p^+$  ou  $H^+$



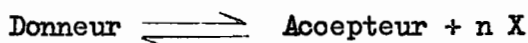
##### 2) Oxydo-réduction : (cf. page 25)

Echange d'électron(s)  $e^-$



##### 3) Complexation :

Echange d'une autre particule X nommée ligand.



X pouvant être soit :

- une autre particule élémentaire

- une molécule	{	non polaire	{	monoatomique
			}	(polyatomique
	{	polaire		
- un ion	{	cation (sauf $H^+$ )		
			}	anion

Avec les molécules : 2 cas particuliers :

a) Di et polymérisation. Dimérisation: particule = accepteur,  $n = 1$ .

b) Acide de LEWIS + Base  $\rightleftharpoons$  Composé d'addition.

### III

L'isomérisation est un double échange à l'intérieur de la même molécule.  
Si même particule échangée :

- e<sup>-</sup> : hybridation de résonance (oxydo-réduction interne).
  - H<sup>+</sup> : prototropie (baso-acidité interne)
  - X
- } tautomérisation

#### B) Réactions en phase hétérogène phénomènes de volume :

- 1) Dégagement gazeux ↑ . )  
2) Précipitation ↓ : )
- ) lois de BERTHOLLET

Formation d'un solide qui se sépare.

La flèche est dirigée vers le bas, car les solides sont en général plus denses que les liquides, mais ce n'est pas toujours le cas, le solide formé ici pouvant flotter sur la solution restante.

#### 3) Extraction liquide-liquide :

Passage d'un corps d'un premier solvant à un deuxième formant une phase séparée.

Ces 3 classes de réactions correspondent aux 3 états de la matière, qui eux-mêmes correspondent aux 3 dimensions d'espace de l'Univers.

En effet, à pression uniforme sur un corps :

- un solide ne se déplace que dans 1 dimension
- un liquide se déplace dans 2 dimensions : étalement (si couche solide non poreuse en-dessous, et non réaction chimique).
- un gaz se déplace dans 3 dimensions.

C) Réactions en phase hétérogène phénomènes de surface :1 - Adsorption.2 - Echange d'ions.3 - Réactions aux membranes semi-perméables :

Réactions très importantes en biochimie.

4 - Formation de mousse :

Entre une solution et un gaz ou entre 2 solutions.

5 - Réactions aux électrodes.

o

o o

Et d'une façon générale : toutes les réactions entre 2 phases, à leur séparation.

La formation d'un solide restant en suspension est, comme toute dispersion d'une phase dans une autre, un phénomène de volume à échelle normale, et un phénomène de surface à échelle microscopique.

---

Les réactions de condensation sont classées selon la particule échangée ou le phénomène produit. Un grand nombre de réactions chimiques globales font intervenir 2 (ou plusieurs) classes de réactions : exemples :

- Précipitation et oxydo-réduction.
- Echange d'ions et complexation.

Quand un même corps est susceptible de rentrer en réaction de 2 ou plusieurs façons différentes, il y a compétition.

---

Les réactions chimiques en phase gazeuse peuvent être classées d'une manière presque identique.

Toutefois, les réactions nucléaires et la plupart des réactions de la chimie organique ne sont pas habituellement classées ainsi.



## - I N T R O D U C T I O N -

---

La mesure d'une grandeur physique (poids, volume, intensité électrique ...) est l'aboutissement de tout mode opératoire en analyse quantitative.

L'appareillage utilisé à cet effet est d'une très grande importance aux points de vue économie, rentabilité, sensibilité, fiabilité...

Nous pouvons classer les méthodes d'analyses des solutions liquides en méthodes :

### Gravimétriques :

Matériel impliquant un faible investissement. Longueur des opérations Phénomènes d'adsorption gênants. A exclure autant que faire se peut des analyses en séries.

### Volumétriques :

Mesure d'un volume de gaz ou plus généralement d'un liquide de titre connu. Méthodes automatiques ou visuelles. Pour ces dernières, il existe toujours un coefficient de subjectivité ; assez peu fiables, rapidité en général supérieure à la gravimétrie, mais souvent encore faible.

### D'absorptiométrie moléculaire (colorimétriques) :

Plus rapides que les méthodes volumétriques correspondantes (quand elles existent). Peuvent être utilisées pour l'analyse des éléments majeurs comme des éléments traces, dans les laboratoires de faible importance comme dans ceux des plus grands organismes. En effet, il existe toute une gamme de spectrophotomètres, depuis ceux à prix relativement modestes, jusqu'aux appareils à automatisation déjà bien avancée.

Les méthodes connexes :

- néphélométriques, turbidimétriques : sont moins reproductibles.
- fluorimétriques (fluorométriques) : sont très délicates à cause de l'extrême pureté obligatoire des réactifs.

D'absorptionétrie atomique :

Instrumentation coûteuse et nouvelle. Automatisation encore peu développée. En théorie, sont parmi les meilleures méthodes.

Electrochimiques :

Polarographiques : appareillage coûteux. Délicates.  
Autres : peu pratiques pour les milieux naturels qui contiennent en général une grande variété d'éléments.

Emissionométriques :

Hétérogénéité gênante. Cependant, l'émissionétrie de flamme peut compléter utilement l'absorptionétrie moléculaire.

Radiochimiques, de spectrométrie de masse, de spectrométrie X... :

Instrumentation très onéreuse.

---

En conclusion, les méthodes colorimétriques nous semblent fort pratiques, ce sont elles que nous avons adoptées quand elles sont possibles. Pour les alcalins et le strontium, la spectrographie de flamme est utilisée.

---

#### ABSORPTIONÉTRIE MOLECULAIRE ou COLORIMÉTRIE

Nous avons étudié l'étalonnage des ions principaux de l'azote : ammonium, nitrite et nitrate, ainsi que de l'aluminium, du calcium, des chlorures, du fer, du magnésium, du manganèse, des phosphates, du silicium et du titane.

Les interférences de certains éléments gênants ont été examinées. Leur séparation ou l'insolubilité des composés colorés formés nécessite souvent une opération assez longue : l'extraction liquide-liquide. L'emploi de complexants ou d'un milieu hydro-organique peut permettre de supprimer cette opération. Malheureusement, ce n'est pas toujours le cas : par exemple le phosphore doit être séparé dans le dosage du silicium.

Conditions expérimentales communes (dont appareillage).

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Jean et Constant. "visible", modèle 1963, gamme de longueurs d'onde : 375 à 1 100 nm, de bonne monochromaticité  $\pm$  0,5 à 1 nm.

La loi de Bouguer - Lambert - Beer doit donc être suivie pour les solutions vraies diluées des corps colorés de composition bien définie. Par contre, quand il s'agit de solutions colloïdales ou quand il y a échange de ligands, la courbe d'étalonnage peut être très différente d'une droite. Exemples de :

- suspension colloïdale : dosage de  $Mg^{2+}$  avec le jaune thiazole.
- échange de ligands : dosage indirect de  $Cl^-$  par formation de complexes ferrithiocyaniques : de 1 à 6  $SCN^-$  pour 1  $Fe^{3+}$ .

Pour faciliter les calculs, nous avons toujours employé des cuves d'épaisseur 1cm, et l'appareil a été réglé pour que  $100 d = D^{-1},00$ . La sensibilité pourrait donc être éventuellement multipliée par  $\frac{10}{0,6}$  environ 16 (100 d pouvant évaluer D 0,60 et cuve de 10cm).

Les précautions habituelles ont été respectées, entre autres pour un même élément ou ion nous n'avons employé que des couples de cuves identiques et placées dans le même sens, le numéro face à l'opérateur (couples de cuves qui, remplies d'une même solution, donnent avant et après permutation une déviation nulle). Tous les réactifs sont filtrés.

Avant de colorimétrer, la somme des réactifs est toujours amenée à volume dans des fioles jaugées de 50 ou 100 ml, en salle climatisée dont la température est réglée à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Le zéro électrique est toujours fait sur une solution témoin contenant tous les réactifs sauf l'élément à doser.

Pour les dosages, se placer, si cela est possible, entre 20 et 80 d.

Plan généralement adopté pour chaque élément :

- Choix de la méthode. Réactions principales.
- Principe de la méthode choisie.
- Réactifs utilisés (dont solutions étalons).
- Courbe d'absorption :
  - a) globale : 375 nm, 400 nm, puis tous les 50 nm jusqu'à 1100 nm ;
  - b) détaillée : à chaque graduation de longueur d'onde de l'appareil autour des 2 plus grandes valeurs obtenues ci-dessus, et dans un domaine limité si le composé coloré est instable.
- Cinétique :

La courbe de la densité optique en fonction du temps est indiquée pour les réactions lentes et les composés instables. Pour ces derniers, la courbe d'absorption détaillée a été reprise dans les limites de temps jugées correctes.
- Courbe d'étalonnage proprement dite :

Si l'on a affaire à une droite, la tracer jusqu'à  $D = 1,00$ .
- Influence d'autres corps :

En général de certains ions gênants.
- Calculs :

Coefficient d'extinction molaire  
Concentration de la solution finale exprimée en général en milliéquivalents par litre, avec la limite inférieure pour  $V$  maximal et  $d = 1$ .

Limites en microgrammes dans la prise d'essai pour une précision donnée (précision considérée avec uniquement les corps présents dans les solutions d'étalonnage).

- Applications :

Possibles pour les analyses des sols et des eaux.

- Bibliographie sommaire spécialisée.

---

EMISSIOMETRIE PAR SPECTROGRAPHIE DE FLAMME

L'appareillage utilisé a été décrit par mon prédécesseur, J. SUSINI, dans le rapport indiqué à la Bibliographie générale. Les plaques employées sont des Superfulgur Guillemot, le temps de pose étant de 5mn

Les différentes solutions étalons sont préparées ainsi :

solution étalon mère A quasi-saturée.  
" " diluée B = A/10 ou A/5.  
" " " C = B/10  
" " " D = C/10

L'étalonnage est réalisé en milieu  $\text{HNO}_3$  environ 4,5 N, et avec des quantités de chaque cation croissant en progression géométrique de raison environ 1,6. Soit, dans des fioles jaugées de 25ml, verser 8ml  $\text{HNO}_3$  14 M ( $d = 1,38$ ) pour analyses, puis, par exemple :

10,0ml de solution étalon	B
6,0	" "
4,0	" "
2,5	" "
1,5	" "
( 1,0	" "
(10,0	" "
6,0	" "

Amener à volume. Transvaser en flacon de polyéthylène de 30ml  
Ajouter 0,5ml d'une solution de chlorure de cobalt  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  pour analyses à 404 g/l, soit 100 g/l en  $\text{Co}^{2+}$  servant d'étalon interne.

Homogénéiser et pulvériser. Sur les graphiques sont portés :

- En abscisse: les concentrations en mg/l (dans les 25ml)
- En ordonnée: les rapports des déviations de la raie du cation  $d_R$  à celle de la raie correspondante de l'étalon interne  $d_E$  au 2e échelon, soit  $d_R/d_E$  (déviations lues sur l'échelle logarithmique).

Chaque solution d'étalonnage est passée 3 fois. Les croix sur les graphiques représentent la moyenne arithmétique des 3 rapports obtenus (parfois 6). Les droites tracées s'éloignent des valeurs individuelles au maximum de  $\pm 10 \%$ .

Parallèlement aux abscisses sont indiquées, de haut en bas, les concentrations :

- des solutions des "cations échangeables" des sols (50 g de terre broyée passoire 2mm, passer 500ml d'acétate d'ammonium M en colonne, amener à sec, reprendre par  $\text{HNO}_3$  environ 4,5 M et amener à 25ml) et des échantillons d'eaux naturelles concentrés (500ml amenés à sec, repris par  $\text{HNO}_3$  4,5 M et amenés à 25ml).
- des solutions des "cations dits totaux" des sols (10 g de terre broyée tamis 0,2mm, attaque nitrique 14 M, séparation des hydroxydes insolubles par double précipitation à pH environ 7 avec  $\text{NH}_3$ ... et finalement toujours mise à volume à 25ml en milieu  $\text{HNO}_3$  4,5 M).

- Pour  $\text{Sr}^{2+}$  : les eaux seulement sont indiquées, car  $\text{Sr}^{2+}$ , élément trace, n'est pas dosé dans les "cations" des sols.

Les limites inférieures sont, dans tous les cas, indiquées sur les graphiques, au 1er échelon, les points correspondant à des concentrations inférieures au tracé des droites et aberrants n'ont pas été marqués.

---

#### ABREVIATIONS UTILISEES DANS LE TEXTE

A : Angström (remplacé de plus en plus par nm : nanomètre, 1nm = 10 A).

D	: densité optique
d	: déviation = $D/100$ (colorimétrie).
e	: équivalent - gramme.
microg	: microgramme ( $\gamma$ ).
soln	: solution.
V	: volume en ml de la prise d'essai.
p.a.	: pour analyses.

Note :

La précipitation a parfois été assimilée à la complexation.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- "Les Méthodes de la Chimie Analytique. Analyse Quantitative Minérale" G. Charlot. Masson (1966).
- "L'Analyse Qualitative et les réactions en solution". G. Charlot. Masson (1963).
- "Recherche et dosage des éléments traces". M. Pinta. Dunod (1962).
- "L'Analyse chimique et physico-chimique de l'eau. J. Rodier. Dunod (1960).
- "Protocoles d'analyses des eaux et des extraits aqueux de sols". P. Bonfils. INRA (1966).
- "Les complexes en chimie analytique". A. Ringbom. Dunod (1967).
- "A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis". A. Vogel. Longmans (1966).
- "Traité de micro-analyse minérale". C. Duval. PUF (1954 à 1957).
- "Méthodes physiques de l'analyse chimique". H.H. Willard, L.L. Merritt. Jr, J.A. Dean. (Dunod (1965).
- "Colorimetric determination of nonmetals". D.F. Boltz. Interscience publishers (1958).
- "Colorimetric determination of traces of metals". E.B. Sandell. Interscience publishers (1959).
- "Spectrophotometric Data for colorimetric analysis". UICPA. Butterworths (1963).
- "L'analyse des silicates". I.A. Voinovitch, J. Debras-Guédon, J. Louvrier. Hermann (1962).
- "Organic Reagents for Metals". W.C. Johnson. Hopkin & Williams (1955 et 1964).
- "Chimie" H. Guérin. Dunod (1965).
- "Handbook of Chemistry and Physics". R.C. Weast. The Chemical Rubber Co (1964).
- "Handbook of Analytical Chemistry". L. Meites. Mc Graw Hill Book Cy (1963).
- "Cahiers ORSTOM série Pédologie".  
Bibliographie sur les ions de l'azote :
- "Cours de Chimie Tinctoriale" de L. Denivelle au CNAM, Paris
- "Précis des Matières Colorantes synthétiques". H. Wahl (1957 et 1958).
  

---

- Bibliographie sur la spectrographie de flamme :
- "L'Analyse spectrale quantitative par la flamme". R. Mavrodineanu, H. Boîteux. Masson (1954).
- "Dosages par spectrographie de flamme air-acétylène". J. Susini, rapport I R CAM n° P - 123 ( 1962).



- A Z O T E -

L'azote existe sous tous les degrés d'oxydation de 3- à 5+.  
Dans la lithosphère sont présents les degrés :

- 3 - dans l'ammonium  $\text{NH}_4^+$ , l'ammoniac  $\text{NH}_3$  et presque tout l'azote organique (protéines...)
- 0 dans l'azote atmosphérique
- 3+ dans les traces de nitrites et de dérivés nitrés naturels.
- 5+ dans les nitrates.

Nous examinerons successivement :

- l'ammonium ( et l'ammoniac).
- le nitrite
- le nitrate.

A M M O N I U M

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

(Azote au degré rédox 3-)

Choix de la méthode :

Le dosage colorimétrique de l'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (ou de l'ammoniac NH<sub>3</sub>) peut se faire par plusieurs méthodes, dont les 2 plus connues sont :

- la formation d'un composé minéral orangé : l'iodure amino mercurique NH<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>I<sub>3</sub>
- l'obtention d'un colorant organique du groupe de la quinone-imine : l'indophénol, ou plutôt l'anion correspondant : l'indophénate O = C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> = N- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sup>-</sup>.

Toutes les 2 sont très anciennes, puisqu'elles datent respectivement de 1856 et 1859. Cependant, les autres méthodes donnent soit une coloration instable ou n'obéissant pas à la loi de LAMBERT-BEER, soit une suspension colloïdale.

L'iodure amino-mercurique est en réalité un précipité et l'on se trouve alors dans les conditions d'une suspension avec les inconvénients en découlant. De plus, le réactif de NESSLER (HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup>) est instable, et le maximum d'absorption se trouve dans l'ultraviolet.

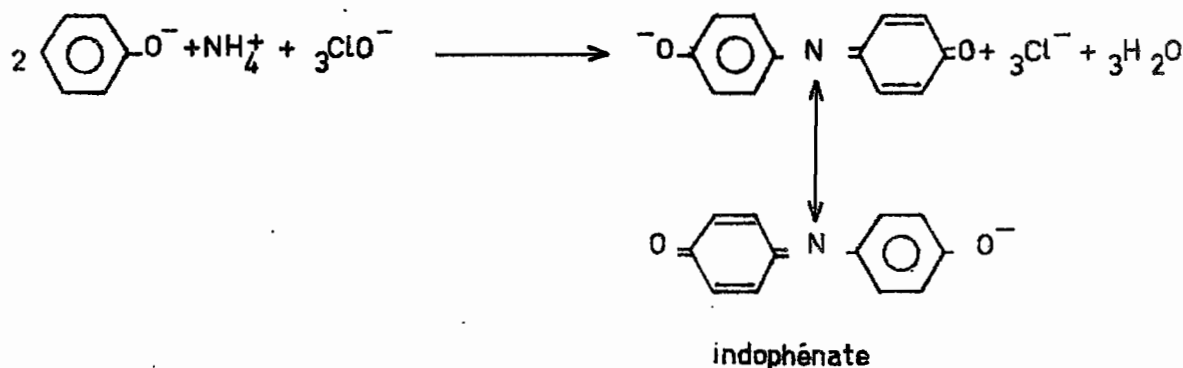
L'indophénate étant très soluble dans l'eau, nous avons adopté la méthode dite au "phénate + hypochlorite", qui permet souvent d'éviter la séparation préalable de NH<sub>3</sub>.

Principe de la méthode :

L'ammoniaque donne avec le phénol en milieu oxydant basique un colorant bleu : l'indophénate, après plusieurs réactions successives.

Les oxydants  $\text{MnO}_4^-$  ou  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en présence d' $\text{Ag}^+$  sont inutilisables à pH élevé, à cause de la formation de précipités :  $\text{MnO}_2$  ou  $\text{Ag}_2\text{O}$ , et de la coloration propre à  $\text{MnO}_4^-$ . Il ne reste donc que  $\text{NO}^-$  ou  $\text{BrO}^-$ . Ce dernier étant plus instable et devant être préparé à partir de brome, nous nous sommes cantonnés à l'hypochlorite.

La réaction globale peut s'écrire :



L'électronégativité étant dans l'ordre ci-dessous :

Elément	!	H	!	C	!	N	!	O
Electronégativité de PAULING	!	2,1	!	2,5	!	3,0	!	3,5

Les signes des polarisations de chaque liaison sont donc :

Liaison	!	C-H	!	C-O	!	C-N	!	C-C
Polarisation	!	- +	!	+ -	!	+ -	!	0 0

Degré d'oxydation du C dans le phénol en dehors du groupe OH : -  
 " des C liés à N ou O dans le noyau paraquinonique : 2 +

Nous avons affaire à une réaction d'oxydo-réduction que nous pouvons représenter canoniquement par :



L'emploi de catalyseurs renforce l'intensité de la coloration ; le nitroprussiate permet d'obtenir, à de très faibles concentrations, une densité optique environ 7 fois supérieure.

Une mise au point sur les concentrations optimales des différents réactifs et leur ordre de versement a été publiée par M.W. WEATHERBURN dans un numéro récent d'Analytical Chemistry (voir bibliographie).

Cependant, nous avons préféré réétudier l'influence de la concentration en hydroxyde de sodium, en adoptant pour les autres réactifs les concentrations indiquées par cet auteur.

Réactifs utilisés pour étudier l'influence de la concentration en soude :

Les concentrations dans le dosage indiquées par WEATHERBURN sont :

- en phénol : 5g/l, soit légèrement supérieure à M/20
- en nitroprussiate de sodium : 25 mg/l, soit légèrement inférieure à  $10^{-4}M$
- en hypochlorite de sodium : 4,2 ml/l.

Nous avons préparé des solutions 10 fois plus concentrées, les 2 premiers réactifs étant mélangés, soit :

Solution de phénol - nitroprussiate :

Peser 50g de phénol pur cristallisé quasi blanc  $C_6H_5OH$  (non oxydé).

0,25g de nitroprussiate de sodium (nitrosoferripentacyanure de sodium) pour analyses  $Na_2 (Fe (CN)_5NO) \cdot 2H_2O$ .

Transvaser les 2 produits dans un becher de 1,5 l, ajouter environ 900 ml d'eau pour la dissolution, car le phénol est peu soluble : 6,25 % à 16°C seulement. Filtrer dans une fiole jaugée de 1 l et ajuster.

Cette solution se conserve un mois en réfrigérateur.

Solution d'hypochlorite diluée :

Etant assez instable, nous avons préféré faire une solution environ 20 % plus concentrée, soit :

50 ml d'hypochlorite de sodium pur NaClO en solution à 10° chlorométriques dans 1 l.

Solution d'hydroxyde de sodium NaOH M/2 :

Préparée à partir de normadose.

Solution étalon concentrée de  $\text{NH}_4^+$  :

4,7287g de sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  dans 1 l.  
Cette solution contient 1 mg N/ml.

Solution étalon diluée de  $\text{NH}_4^+$  :

5 ml de solution concentrée dans 1 l  
Cette solution contient 5 microg N/ml.

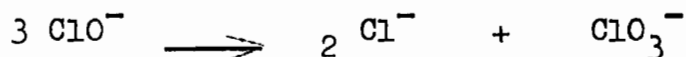
Influence de la concentration en soude et pH :  $\text{NH}_4^+$  graphique 1

Dans des fioles jaugées de 50 ml, nous avons versé, dans l'ordre:

- 3 ml de soln étalon diluée, soit 15 microg N
- 5 ml de soln phénol - nitroprussiate
- 2,3,4,5,6,7,8 ou 9 ml de soude M/2
- 5 ml de soln d'hypochlorite diluée.

Puis ajusté, homogénéisé et colorimétré à 640 nm d'après des témoins correspondants (soit en tout 16 fioles jaugées) au bout de 1 h, 2 h et 24 h.

L'hypochlorite est versé après la soude pour empêcher sa dismutation selon :



Mais sans attendre afin d'éviter toute perte de  $\text{NH}_3$ .

Les résultats sont indiqués sur le graphique 1.

Le maximum de densité optique et la meilleure stabilité de coloration sont obtenus pour 5 ml de soude M/2.

Aux pH inférieurs, les réactions sont plus lentes, aux pH supérieurs, le colorant est détruit plus rapidement (cf cinétique).

Comme  $\text{ClO}^-$  a un domaine de stabilité plus grand aux pH élevés, et pour simplifier les opérations de pipetage, il est préférable (comme le recommande WEATHERBURN) de mélanger l'hypochlorite et la soude ainsi :

#### Solution basique oxydante :

20 g d'hydroxyde de sodium p.a. NaOH

50 ml d'hypochlorite de sodium pur en solution à 10° chlorométriques

Dissoudre, filtrer et amener à 1 l

Cette solution se conserve également un mois en réfrigérateur.

Les pK des différents corps présents sont :

Acide	$\rightleftharpoons$	Base + H <sup>+</sup>	pK
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\rightleftharpoons$	NH <sub>3</sub> + H <sup>+</sup>	9,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	$\rightleftharpoons$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	10,0
HClO	$\rightleftharpoons$	ClO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	7,5

Le pH des solutions colorimétrées ci-dessus contenant 5 ml de soude M/2 est de 10,6.

A ce pH, les corps présents sont (surtout) NH<sub>3</sub>, ClO<sup>-</sup> et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>.

Or, la proportion de phénol consommé par la réaction est négligeable. En effet, 15 microg N donnent D = 0,57, ce qui fait environ 27 microg pour D = 1,00 (cf courbe d'étalonnage). Comme à 1 N correspond 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> (de PM = 94), pour D = 1,00, le phénol consommé est, par l :

$$\frac{0,027 \times 2 \times 94 \times 1000}{14 \times 50} = 7 \text{ mg environ}$$

Sur 5 g, cela fait à peu près le 1/700.

Le maximum est donc atteint pour des proportions stoechiométriques, soit M/20, de soude et de phénol.

Courbes d'absorption :

a) Globale : NH<sub>4</sub><sup>+</sup> graphique 2.

Dans 1 fiole jaugée de 50 ml, verser, dans l'ordre :

- 5 ml de soln étalon diluée, soit 25 microg N
- 5 ml " phénol-nitroprussiate
- 5 ml " basique oxydante.

Ajuster, homogénéiser, colorimétrer après 1 h à la lumière solaire indirecte d'après un témoin.

Nous voyons que le maximum d'absorption est certainement compris entre 600 et 650 nm.

b) Détaillée :  $\text{NH}_4^+$  graphique 3

Opérer de même, à chaque graduation, entre 550 et 700 nm.

Le maximum est atteint à 630 nm, avec évidemment la cellule au césium, qui est employée pour toute mesure à une longueur d'onde supérieure ou égale à 620 nm.

Cinétique :  $\text{NH}_4^+$  graphique 4 (à 630 nm).

Sur les courbes sont indiquées les densités optiques obtenues pendant environ 2 h. Ensuite, la coloration est stable au moins 2 semaines.

Nous constatons que la lumière est un catalyseur important.

Pour atteindre le maximum, il faut :

après 3 mn à la lumière :	80 mn à l'obscurité
" 13 mn "	: 30 mn "
différence 10 mn "	= 50 mn "

La réaction est donc environ 5 fois plus rapide à la lumière solaire indirecte qu'à l'obscurité.

Le temps nécessaire pour obtenir le maximum à la lumière est de

$$3 + \frac{80}{5} = 13 + \frac{30}{6} = 19 \text{ mn}$$

Les différentes réactions successives possibles sont indiquées par BOLLETER-BUSHMAN-TIDWELL et TETLOW-WILSON.



Courbe d'étalonnage :  $\text{NH}_4^+$  graphique 5 :

Avec une marge de sécurité, colorimétrer après 30 mn à la lumière solaire indirecte.

On obtient une droite correcte jusqu'à  $D = 1,00$ .

Remarque :

Faire le 0 électrique sur un témoin permet d'obtenir un point de plus sur la courbe d'étalonnage : l'origine, et simplifie le calcul, car pour une droite, qui a pour fonction  $y = ax + b$ , la constante  $b$  est alors nulle.

C'est ce que nous avons toujours réalisé en absorptiométrie moléculaire.

Influence d'autres corps :

L'interférence des amino-acides a été étudiée et publiée par WEARNE.

Les indophénols se préparent à partir des phénols dont la position en para du OH est libre (c'est-à-dire occupée par un H) soit :

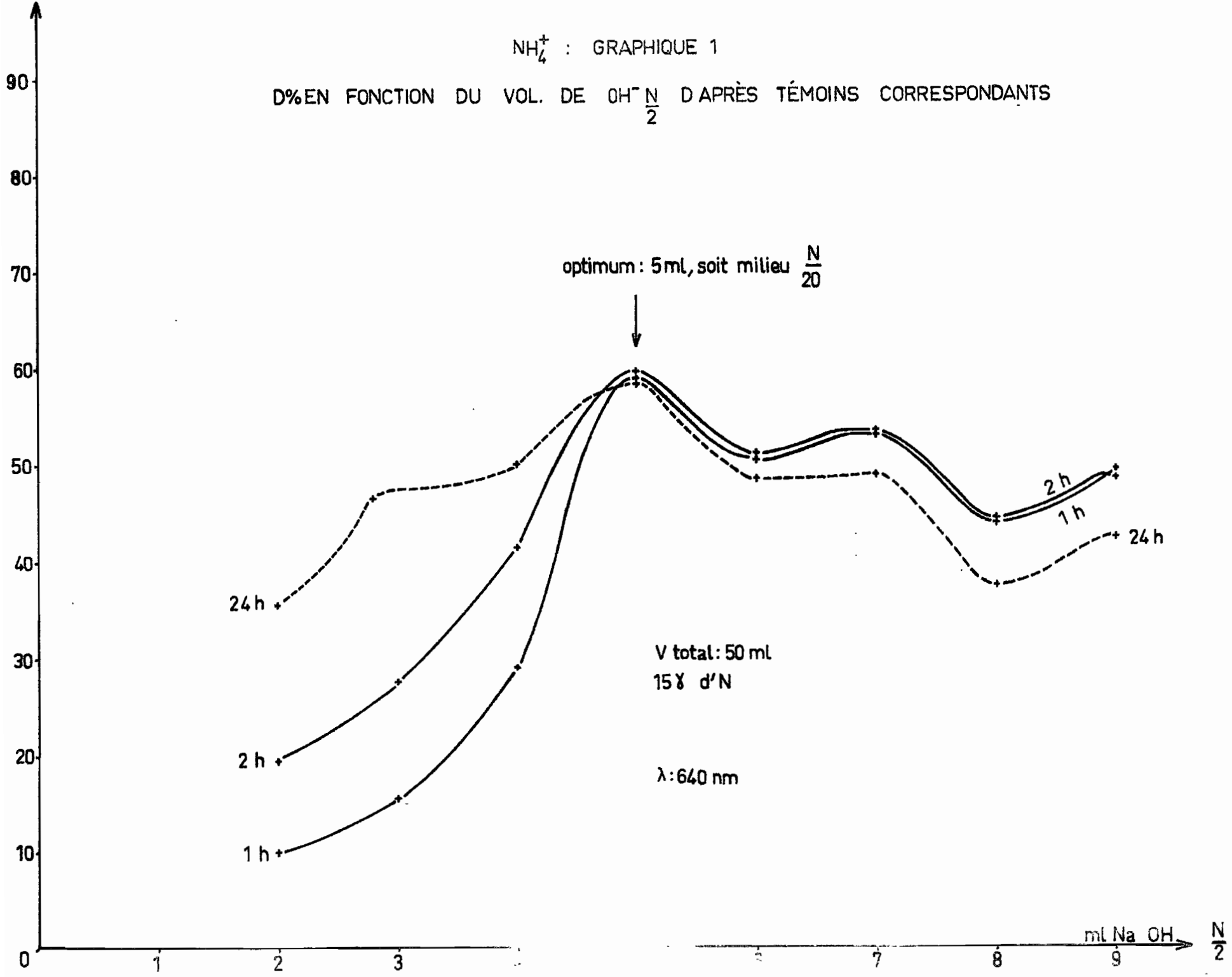
- par oxydation avec un para aminophénol (groupe amino primaire) l'oxydation peut se faire par l'hypochlorite.
- par condensation avec une oxime tautomère d'un dérivé para nitrosé d'un phénol.

La présence des amino-acides, p. aminophénols (et non les o. et m. : cf WEARNE) et peut être des p.nitrosophénols est donc à éviter.

Nous avons examiné l'effet du potentiel rédox, de la force ionique, de quelques solvants organiques dont l'acétone, et le rem-

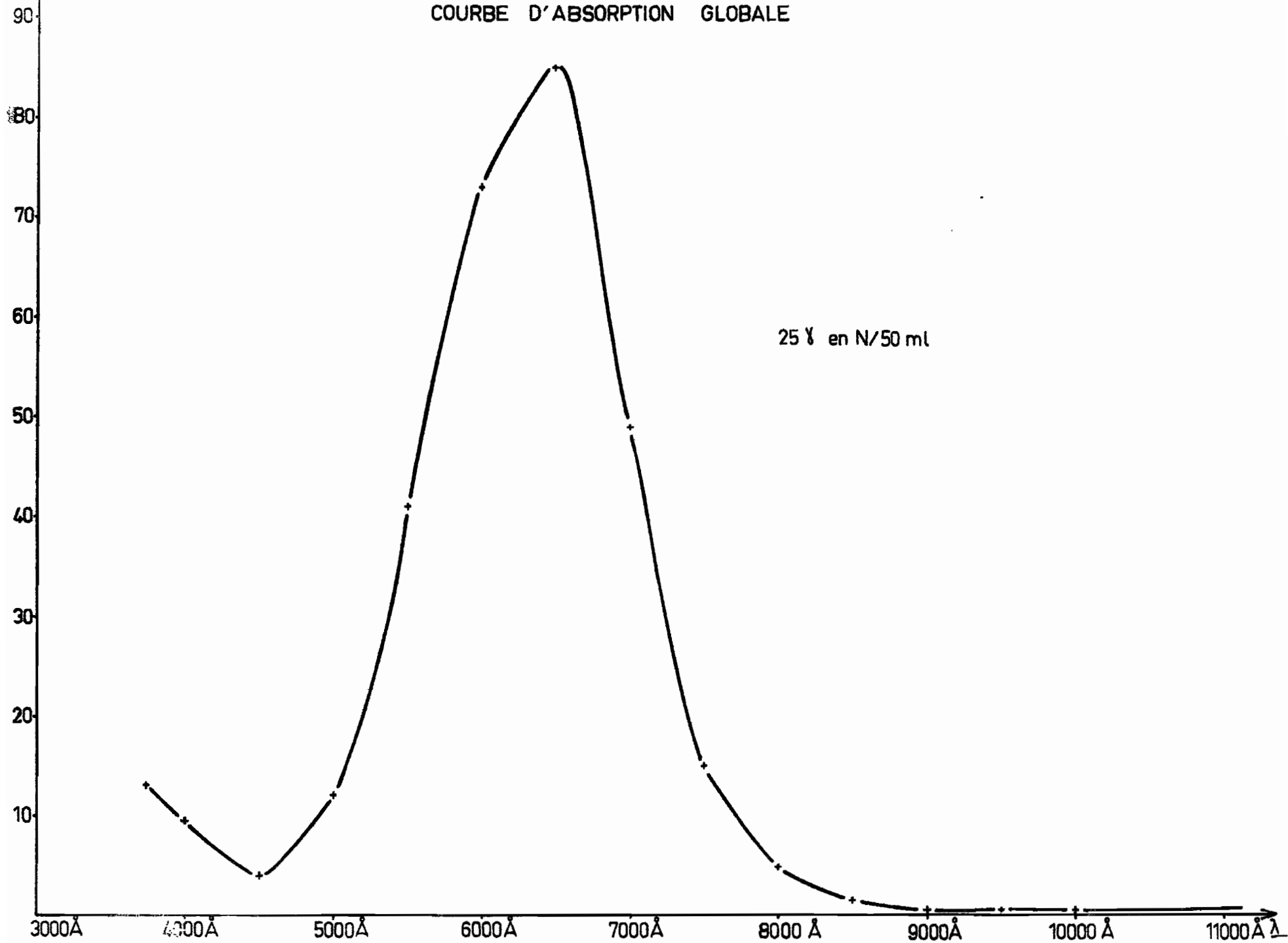
$\text{NH}_4^+$  : GRAPHIQUE 1

D% EN FONCTION DU VOL. DE  $\text{OH}^- \frac{\text{N}}{2}$  D'APRÈS TÉMOINS CORRESPONDANTS

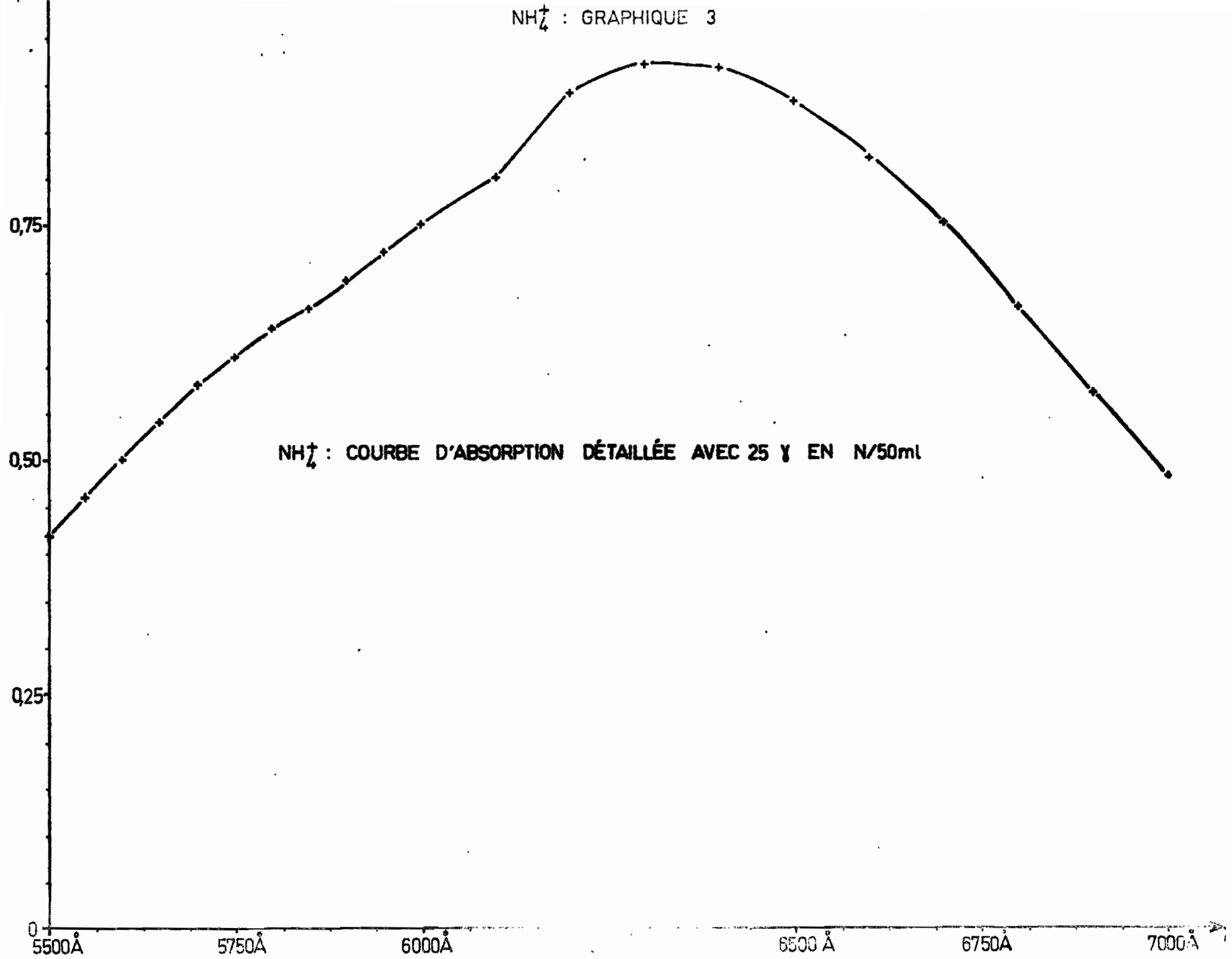


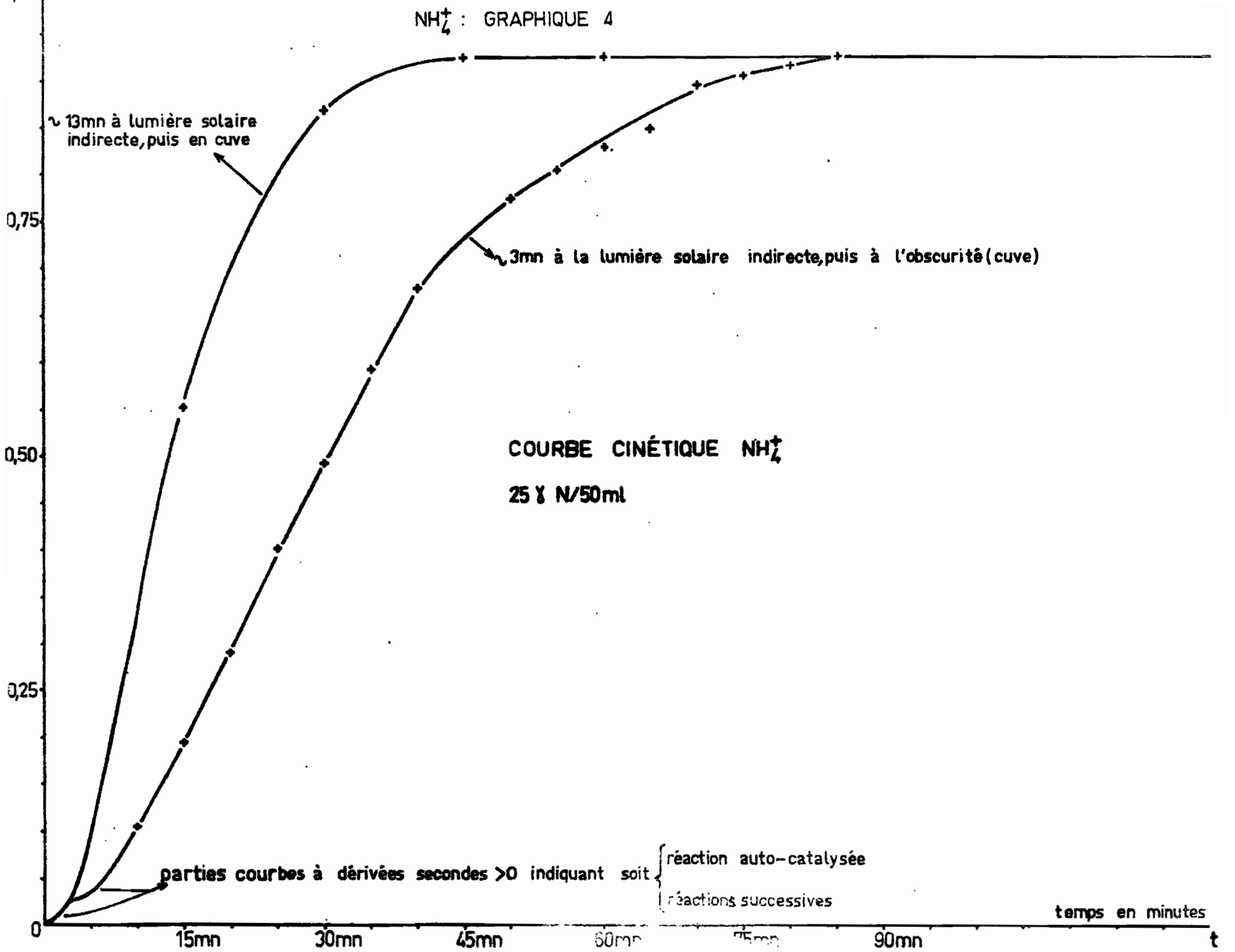
NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : GRAPHIQUE 2

COURBE D'ABSORPTION GLOBALE



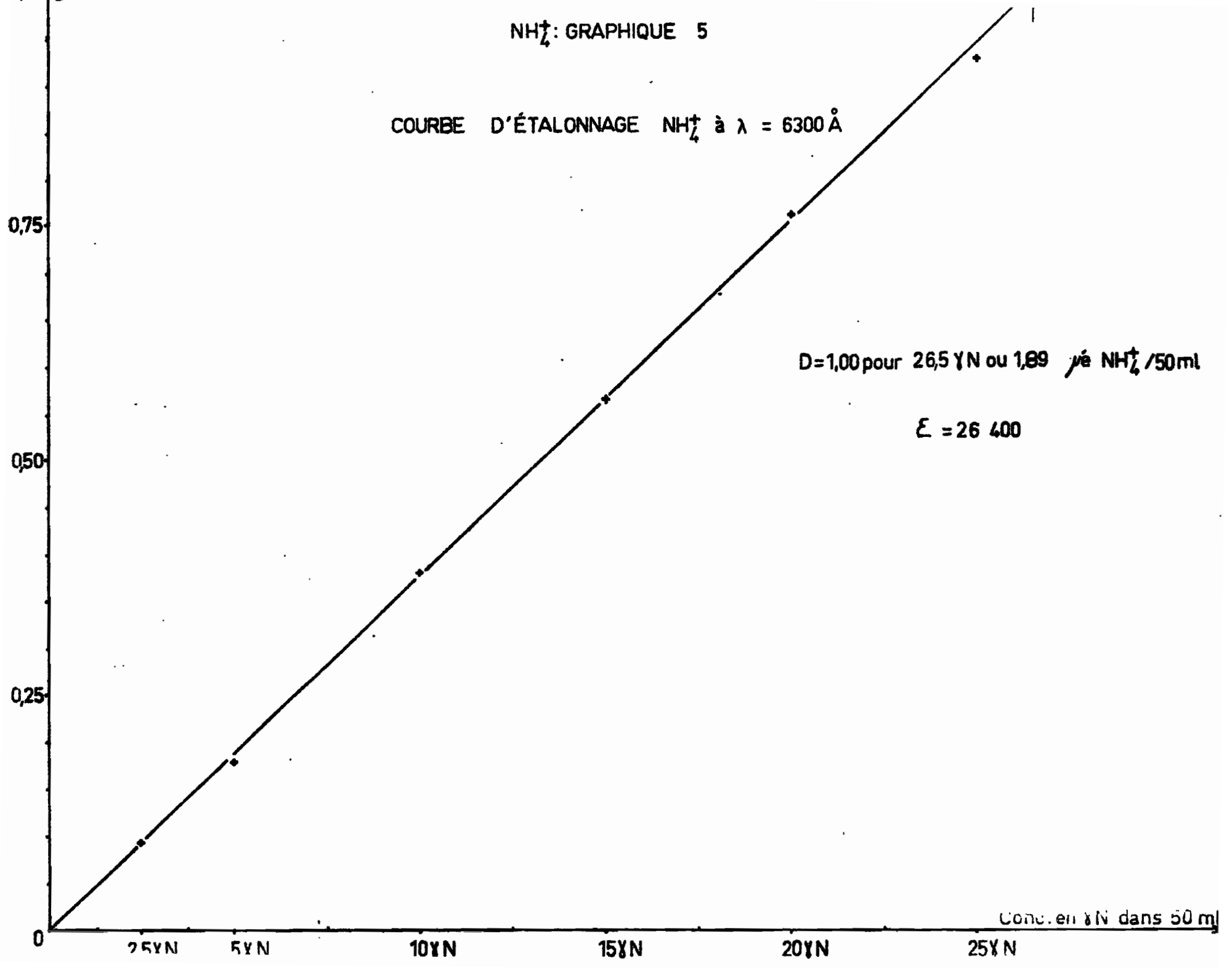
$\text{NH}_4^+$  : GRAPHIQUE 3





NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: GRAPHIQUE 5

COURBE D'ÉTALONNAGE NH<sub>4</sub><sup>+</sup> à  $\lambda = 6300 \text{ \AA}$



Conc. en γN dans 50 ml

placement du phénol ordinaire par quelques-uns de ses dérivés.

Potentiel rédox :

Un seul essai a été réalisé en ajoutant une soln d'acide ascorbique jusqu'à décoloration complète. Une nouvelle addition suffisante d'hypochlorite redonne la coloration initiale. La réduction de l'indophénate est donc réversible.

Force ionique :

Une diminution de la densité optique d'environ 6 % est constatée en incorporant 25 ml de Na Cl à 100g/l.

Acétone :

TETLOW et WILSON employent l'acétone comme catalyseur à la place du nitroprussiate (d'autres auteurs utilisent  $Mn^{2+}$ , des ions du fer ou du chrome).

Nous l'avons essayé en présence de nitroprussiate dans les conditions de la courbe d'étalonnage ci-dessus, en versant l'acétone avant la solution basique oxydante.

Avec 0,6 % d'acétone, on n'obtient plus que 40 % environ de la D prise en son absence.

Avec 20 % d'acétone, la coloration tombe à 4 % seulement.

On a des valeurs intermédiaires de D pour des concentrations comprises entre ces 2 extrêmes.

Son effet est donc néfaste ici, même en faible quantité.

Autres solvants organiques (cf note ci-dessous)

21 corps ont été essayés pour une extraction éventuelle de l'indophénate sans résultat. Comme ce sont tous des solvants moins dissociants que l'eau, ceci tend à confirmer que le composé bleu est bien sous forme ionique.

Dérivés du phénol :

Le tableau ci-dessous indique la D % à 630 nm obtenue avec quelques dérivés du phénol en soln à 50 g/l dans NaOH N/2, prise de 5 ml (soit mêmes concentrations pondérales dans la soln à colorimétrer que le phénol dans la technique adoptée ici).

	1 h		24 h	
	15 microg N avec nitro- prussiate	200 microg N sans nitro- prussiate	15 microg N avec nitro- prussiate	200 microg N sans nitro- prussiate
Phénol	56,5	7	56,5	57
o. crésol	37	8	39	145
m. crésol	17	4	18	28
o. chlorophénol	38	15	22	23

Nous constatons que :

- l'o. crésol et le m. crésol donnent un colorant relativement stable en présence de nitroprussiate, mais moins sensible qu'avec le phénol.
- l'o. chlorophénol donne un colorant instable et également moins sensible qu'avec le phénol.



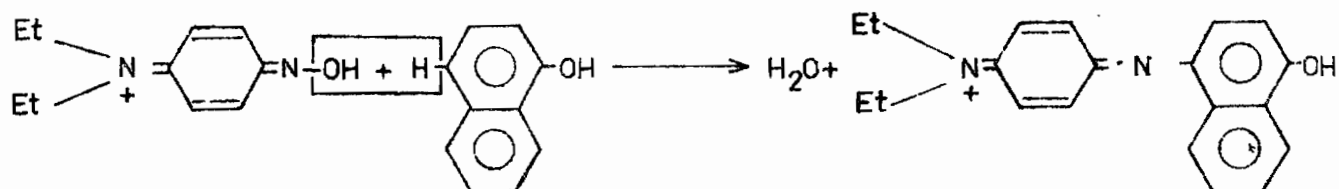
- dans chaque cas, l'effet du nitroprussiate est très important aussi bien sur la vitesse de formation des indophénates que sur l'intensité de la coloration.

Le p. crésol et l'hydroquinol : dérivés non azotés en para, ne donnent pas de coloration, ce qui est conforme à la formule de l'indophénate. Plusieurs autres dérivés avec au moins une position en para d'un OH libre ne forment pas non plus de colorant bleu :

dérivés hydroxylés ou nitrés ainsi que l'alpha naphтол.

Note :

Le bleu d'indophénol que l'on trouve chez certains fournisseurs de produits chimiques, est en réalité une indaniline obtenue par condensation d'une oxime sur l'alpha naphтол selon :



Et = éthyl CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>-

Ce produit est insoluble dans l'eau, dans la soude diluée seule ou contenant de l'hypochlorite - à l'inverse de l'indophénol ordinaire.

Il est très employé pratiquement dans l'industrie tinctoriale, car il est moins cher que l'indigo naturel, qu'il teint comme ce dernier en donnant la même nuance. Mais il présente l'inconvénient d'être instable vis-à-vis des acides qui provoquent une coupure de la molécule et donc la disparition de la couleur bleu-indigo.

L'indophénol ordinaire (qui est l'acide conjugué de l'indophénate bleu) est lui-même jaune. Dans les conditions adoptées ici, par acidification avec  $H_2SO_4$ , il y a passage par une teinte rose, puis décoloration complète en quelques heures, le témoin restant toujours incolore.

En plus des solvants organiques essayés ci-dessus, nous avons obtenu la formation d'une teinte rose par addition de dioxane, d'acétates d'isopropyle et d'isoamyle, et d'une teinte jaune avec l'acétylacétone, sans doute par une réaction d'échange acido-basique, les 4 solvants cédant  $1 H^+$  à l'indophénate. Pour ces 3 derniers solvants qui ne sont pas miscibles avec l'eau, la coloration indiquée est en phase organique, la phase aqueuse étant incolore. Il est donc possible d'extraire l'indophénol, à l'inverse de l'ion indophénate bleu.

#### CALCULS :

##### Coefficient d'extinction molaire (epsilon) :

Il représente l'extrapolation de la droite d'étalonnage à une solution molaire. C'est une valeur théorique aux fortes concentrations, où l'on a alors une courbe à dérivée seconde négative, mais qui donne une bonne indication de la sensibilité de la méthode. Le logarithme décimal de ce coefficient, qui est parfois utilisé dans la littérature, paraît moins évocateur à ce point de vue.

$D = 1,00$  pour  $1,89 \text{ micro } \epsilon \text{ NH}_4^+ / 50 \text{ ml}$

Pour  $1 \text{ NH}_4^+ / 1 = 1 \text{ } \epsilon$ , ou 1 million de micro  $\epsilon$ , on aurait :

$$\frac{1,00 \times 1\,000\,000 \times 50}{1,89 \times 1\,000} = 26\,400$$

##### Concentration de la solution finale :

De laquelle on a pipeté  $V$  ml dans la fiole jaugée où l'on forme l'indophénate, sans considération des éventuelles dilutions ou concentrations antérieures.

$$\text{NH}_4^+ \text{ en m } \acute{\text{e}}/\text{l} = \frac{0,0189d}{V} \text{ avec } d = D/100$$

Limite inférieure :

Obtenu pour  $V = 25 \text{ ml}$  et  $d = 1$ , soit  $0,8 \text{ micro } \acute{\text{e}}/\text{l}$ .

Pour une précision d'environ 2 %, il faut avoir dans la prise d'essai  $V$  entre 5 et 22 microg de N.

Applications :

Dosages de :

- L'ion  $\text{NH}_4^+$  des eaux thermales et de rivières.
- La capacité d'échange cationique de l'argile granulométrique et de la terre totale (après élimination des cailloux et graviers) par la méthode utilisant l'acétate d'ammonium, l'éthanol et le chlorure de sodium.

Pour l'azote organique, nous avons d'abord essayé d'adapter à la colorimétrie manuelle la méthode décrite par B. DABIN, avant l'étude faite ci-dessus. N'ayant pu tracer une courbe d'étalonnage par suite de l'existence d'un vrai nuage de points, nous avons abandonné. Nous prévoyons d'essayer la méthode décrite ici, en ajoutant un ou plusieurs complexants pour éviter la précipitation des hydroxydes d'aluminium, fer, magnésium, titane, manganèse ...

"BIBLIOGRAPHIE SPECIALISEE "

- Cahier ORSTOM, série Pédologie, 1965, III, n° 4, B. DABIN.
- Contribution au dosage de l'azote minéral par microdiffusion et colorimétrie, J. SUSINI, C. N'GANDJUI, rapport IRCAM n° P 137, 1964.

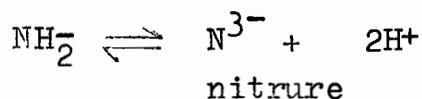
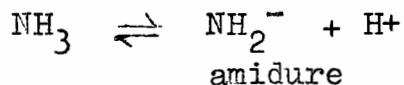
- Determination of Ammonia by the Indophenol method, J.R. ROSSUM, P.A. VILLARUZ, Journal AWWA.
- Spectrophotometric Determination of Ammonia as Indophenol, W.T. BOLLETER, C.J. BUSHMAN, P.W. TIDWELL, Anal. Chem. 33, 3-1961, p. 592.
- Nonspecificity of Hypochlorite - Phenol Estimation of Ammonium in Biological Material, J.T. WEARNE, Anal. Chem. 35, 3-1963, p. 327.
- Spectrophotometric Determination of Nitrogen in Total Micro-Kjeldahl Digests, L.T. Mann Jr, Anal. Chem. 35, 12-1963, p. 2179.
- An Absorptiometric Method for Determining Ammonia in Boiler Feed-water, J.A. TETLOW, A.L. WILSON, Analyst 89, 7-1964, p. 453.
- Phenol-Hypochlorite Reaction for Determination of Ammonia, M.W. WEATHERBURN, Anal. Chem. 39, 7-1967, p. 971.

Plus de 60 références existent sur cette méthode à l'heure actuelle, rien qu'en anglais et français.

Note :

Autres réactions importantes de  $\text{NH}_3$  :

a) Il est un acide dans les équilibres :



Les amidures et nitruures sont détruits par les  $\text{H}^+$  de l'eau en donnant  $\text{NH}_3$ .

b) Certaines bactéries oxydent N(III-) en nitrite puis nitrate.

c) Il forme de nombreux complexes nommés amines - dont les plus stables sont ceux du mercure mercurique :  $\text{Hg}(\text{NH}_3)^{2+}$  à  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

comparables aux ions hydratés. Les molécules qui contiennent ces amines sont appelées ammoniacates, correspondant aux hydrates.

d) Il réagit sur les alcools et les dérivés halogénés des hydrocarbures pour donner des amines  $\text{RNH}_2$ .

e)  $\text{NH}_3$  (PEb :  $-33^\circ\text{C}$ ) est chassé complètement de ses solutions par ébullition ou par barbotage d'un gaz inactif.

N I T R I T E      NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

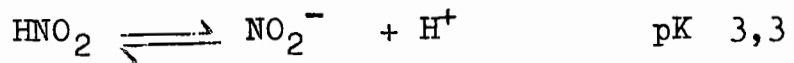
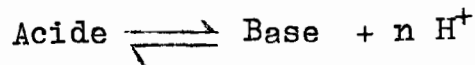
( Azote au degré rédox + 3 )

Choix de la méthode :

Les réactions de l'ion nitrite sont :

1° Protonation :

Baso-acidité de Brönsted-Lowry (1922-1923) ou échange<sup>r</sup> de proton(s) H<sup>+</sup> ou p<sup>+</sup>



Aux pH neutres, on aura donc beaucoup plus d'anion jouant le rôle de base, que d'acide. Exemple : à pH 6,9, on aura

$$10^{6,9-3,3} = 10^{3,6} = 4\ 000 \text{ fois plus de NO}_2^- \text{ que de HNO}_2.$$

L'acide est instable (il n'a jamais pu être obtenu à l'état pur), mais l'anion est relativement stable.

Cependant, dans la nature, il n'est qu'une étape (entre le nitrate et l'ammonium par exemple) et ne se rencontre donc en général qu'à l'état de traces.

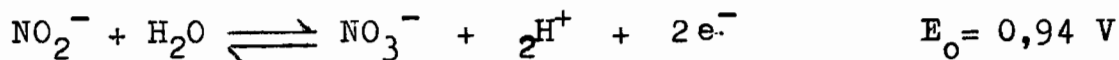
2° Electronation :

Oxydo-réduction de Pissarjevskii (1910-1914) ou échange d'électron(s) e<sup>-</sup>

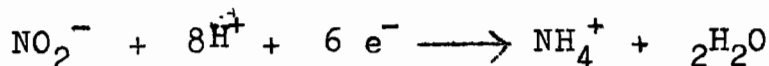


L'ion  $\text{NO}_2^-$  est amphotère au point de vue électrochimie.

La réaction d'oxydation en phase aqueuse s'écrit :



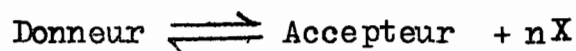
Une réaction de réduction, irréversible, s'écrit :



Il est donc possible de transformer l'ion nitrite en nitrate ou en ammonium et ensuite doser l'un de ces ions obtenus.

Il existe également d'autres réactions rédox avec parfois dégagement gazeux (de NO ou  $\text{N}_2$ ), dont la dismutation de  $\text{HNO}_2$ , peu facilement utilisables en analyse.

### 3° Complexation :



X : particule différente de  $\text{H}^+$  et  $\text{e}^-$

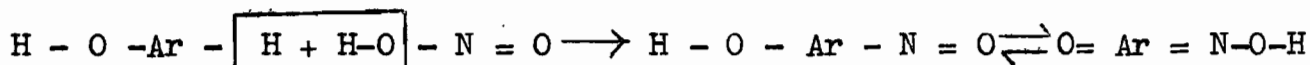
$\text{NO}_2^-$  donne des complexes colorés, dont certains sont très stables, comme ceux de Co(III) ou Pt(II).

Celui d'Ag(I) est peu soluble.

### 4° Nitrosation :

L'acide nitreux réagit sur les phénols, les amines secondaires ou tertiaires aromatiques, les amines aliphatiques secondaires, les composés méthyléniques et l'acide thioglycolique pour donner des composés nitrosés tautomères d'oximes.

Exemple :



Les nitrosophénols sont peu colorés, les nitrosonaphtols et surtout les amines nitrosées sont fortement colorées en jaune ou en vert.

Mais ils sont tous relativement instables au point de vue oxydo-réduction, se transformant facilement en amines par réduction ou en dérivés nitrés par oxydation.

D'autre part, les produits où le groupe - OH est voisin du groupe - NO sont susceptibles de former des laques métalliques, grâce à la formation d'un cycle de chélation. Cette réaction est mise à profit dans le dosage du fer par l'alpha-nitrosobêta-naphtol par exemple. Cependant, les laques obtenues sont des suspensions.

Remarque :

Il existe quelques composés nitrosés minéraux (non carbonés), dont le ferrinitrosopentacyanure de sodium dihydraté appelé improprement nitroprussiate, utilisé pour le dosage de l'ammonium.

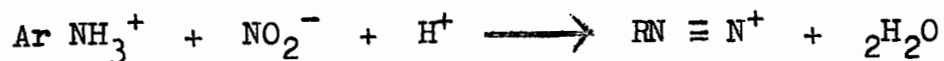
5° Diazotation :

C'est la réaction que donne  $\text{HNO}_2$  sur tous les corps contenant le groupement -  $\text{NH}_2$  comme l'ammoniac, les amines primaires, les amides, l'hydroxylamine, l'acide sulfamique, l'urée, la thiourée.

L'étude du mécanisme indique une substitution électrophile sur l'azote.

La classe de corps la plus intéressante pour la fabrication industrielle de colorants aussi bien que pour l'analyse du nitrite, est celle des amines primaires aromatiques et hétérocycliques, ou leurs acides conjugués.

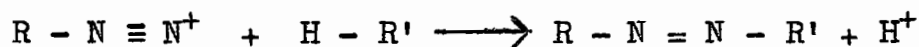




En effet, les diazoïques ou diazoniums sont susceptibles de donner des réactions très variées, en particulier les réactions de copulation.

### Copulation

Les diazoniums se fixent sur un atome de C, N, O ou S, avec substitution, à un atome d'H, d'un reste azoïque R-N = N- selon :



Les composés formés sont respectivement des azoïques, des diazoaminés ou triazènes, des diazoéthers et des diazosulfures.

Les azoïques sont de loin les plus importants, formant la classe de colorants synthétiques la plus nombreuse.

Pour que la copulation soit réalisable, il faut que R'-H possède au moins un atome d'hydrogène acide remplaçable par un cation diazonium, elle se range donc parmi les réactions de substitution électrophile sur le carbone. Les H en question sont ceux en position para d'un OH ou d'un NH<sub>2</sub>, d'un groupe CH<sub>2</sub> voisin de 2 CO, ou compris entre 1 CO et 1 CO<sub>2</sub>H, d'un groupe CH<sub>3</sub> réactif de certains composés éthyléniques ou polycycliques (comme l'azulène), enfin d'un groupe CH<sub>3</sub> activé par des groupes NO<sub>2</sub> en ortho et para. Si plusieurs H sont activés, des copulations simultanées ou successives sont possibles avec formation de polysazoïques.

Alors que les diazoniums sont peu colorés, les colorants azoïques ont des colorations souvent très stables, supérieures aux composés nitrosés ou autres corps examinés plus haut.

Le choix de l'acide para sulfanilique comme amine à diazoter est basé sur la rapidité de cette réaction, sa quantitativité, la stabilité du corps formé à 20°C alors que la plupart des diazoniums sont préparés vers 0°C et se décomposent à la température ambiante. D'autre part, comme la position en para du -NH<sub>2</sub> n'est pas libre, la copulation avec l'amine non diazotée est impossible.

Parmi les composés copulants, le plus employé est l'alpha-naphtylamine, c'est la fameuse réaction de GRIESS. Cependant, le colorant formé est assez peu stable. D'autres amines sont également utilisées, ainsi que des phénols. Avec le résorcinol (1,3 dihydroxy benzène), on obtient un colorant industriel : la tropéoline O ou chrysoïne. Nous avons essayé, puis adopté, le phénol ordinaire (hydroxy benzène).

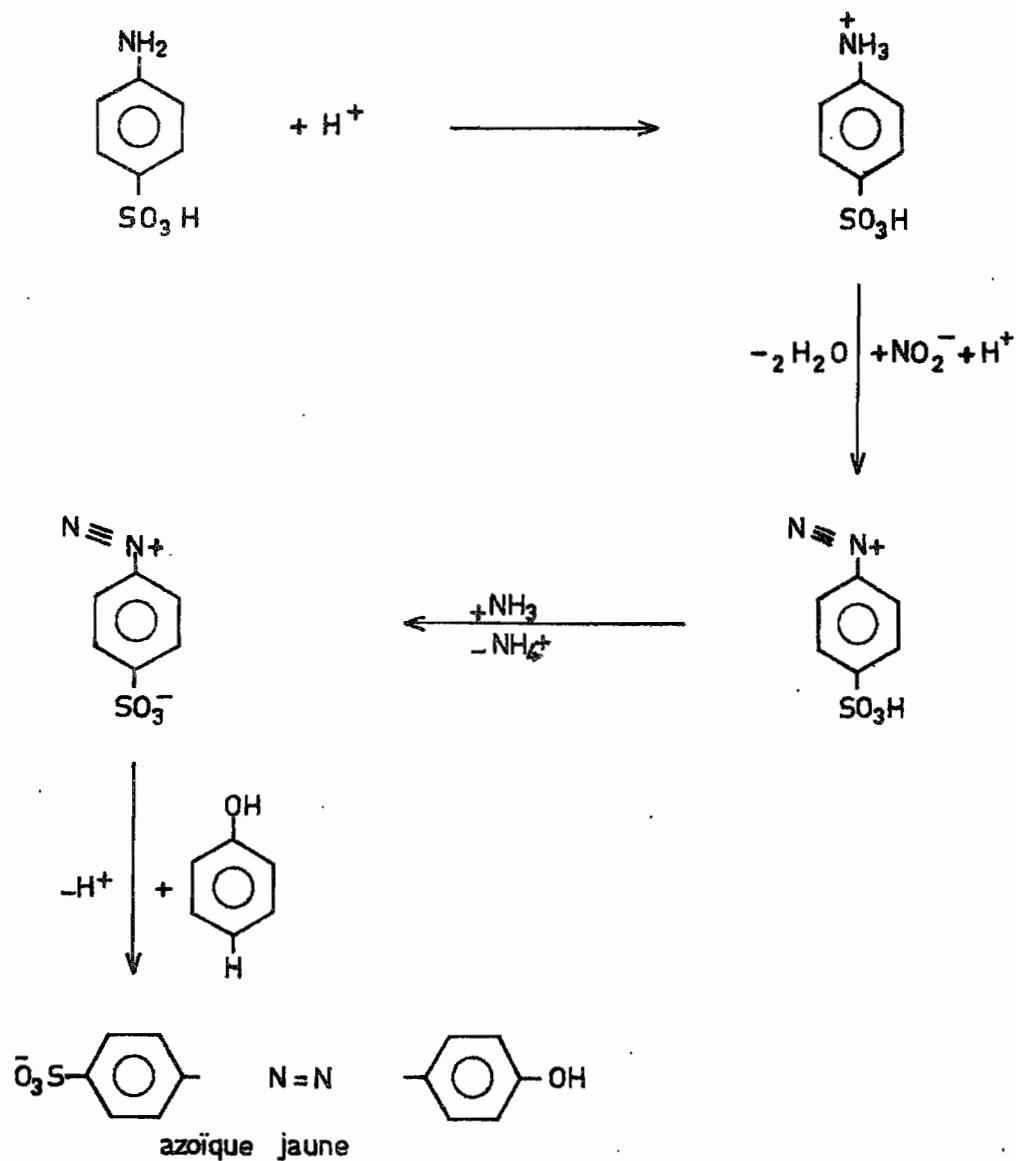
Principe de la méthode :

Les grandes lignes ont été développées ci-dessus.

La diazotation s'effectue à pH 0,6 - 0,7 et la copulation en tampon NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> à pH 9,4.

Le colorant formé est un azoïque jaune.

Les réactions successives s'écrivent :



### Réactifs :

- Ammoniaque  $\text{NH}_3$  2,3 M : diluer au 1/5 l'ammoniaque 11,4M (d = 0,925) p.a.

- Réactif de Zambelli :

Dans un becher de 2 l, verser :

260 ml acide chlorhydrique HCl 12M (d = 1,18) p.a.

5,00 g acide para sulfanilique ou paraaminosulfonique  $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  p.a.

7,50 g phénol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  pur cristallisé

135 g chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a.

625 ml eau chaude

Dissoudre ; après refroidissement, filtrer dans une fiole de 2 l et ajuster.

- Solution étalon mère d'ions  $\text{NO}_2^-$  :

Dissoudre 345 mg de nitrite de sodium  $\text{Na NO}_2$  dans de l'eau fraîchement bouillie, ajouter 1 ml de chloroforme  $\text{CH}_3\text{Cl}$  pour la conservation, filtrer et diluer à 1 l.

Cette solution contient 5 micro é  $\text{NO}_2^-/\text{ml}$ .

- Solution étalon diluée d'ions  $\text{NO}_2^-$  :

Diluer la solution mère au 1/50. A refaire chaque jour.  
Cette solution contient 0,1 micro é  $\text{NO}_2^-/\text{ml}$ .

Courbe d'absorption :

- a) Globale : Inutile, car  $d=0$  pour  $\geq 550$  nm.
- b) Détaillée :  $\text{NO}_2^-$  graphique 1

Dans une fiole jaugée de 50 ml, verser :

- 10 ml de la soln étalon diluée, soit 1 micro é  $\text{NO}_2^-$
- 15 ml d'eau (pour amener le volume à 25 ml)
- 5 ml de réactif de Zambelli.

Agiter. Attendre 10 mn pour que la diazotation soit complète, puis rendre basique avec

10 ml de  $\text{NH}_3$  2,3M

Ajuster. Coloriméter au bout de 10 mn.  
Le maximum est atteint à 450 nm.

Cinétique :

La coloration est stable au moins 10 jours.

Courbe d'étalonnage :  $\text{NO}_2^-$  graphique 2

On a une droite correcte jusqu'à  $D = 1,00$

Influence d'autres corps :

Non étudiée, car seuls des corps susceptibles d'être diazotés ou copulés peuvent gêner.

Calculs :

Coefficient d'extinction molaire :

$D = 1,00$  pour 1,72 micro  $\text{é NO}_2^-/50$  ml

$$\frac{1,00 \times 1\,000\,000 \times 50}{1,72 \times 1\,000} = 29\,100 \text{ environ } 29\,000$$

Concentration de la solution finale :

$$\text{NO}_2^- \text{ en m } \text{é/l} = \frac{0,0172d}{V}$$

Limite inférieure :

Obtenue pour  $V = 25$  ml et  $d = 1$ , soit 0,7 micro  $\text{é/l}$

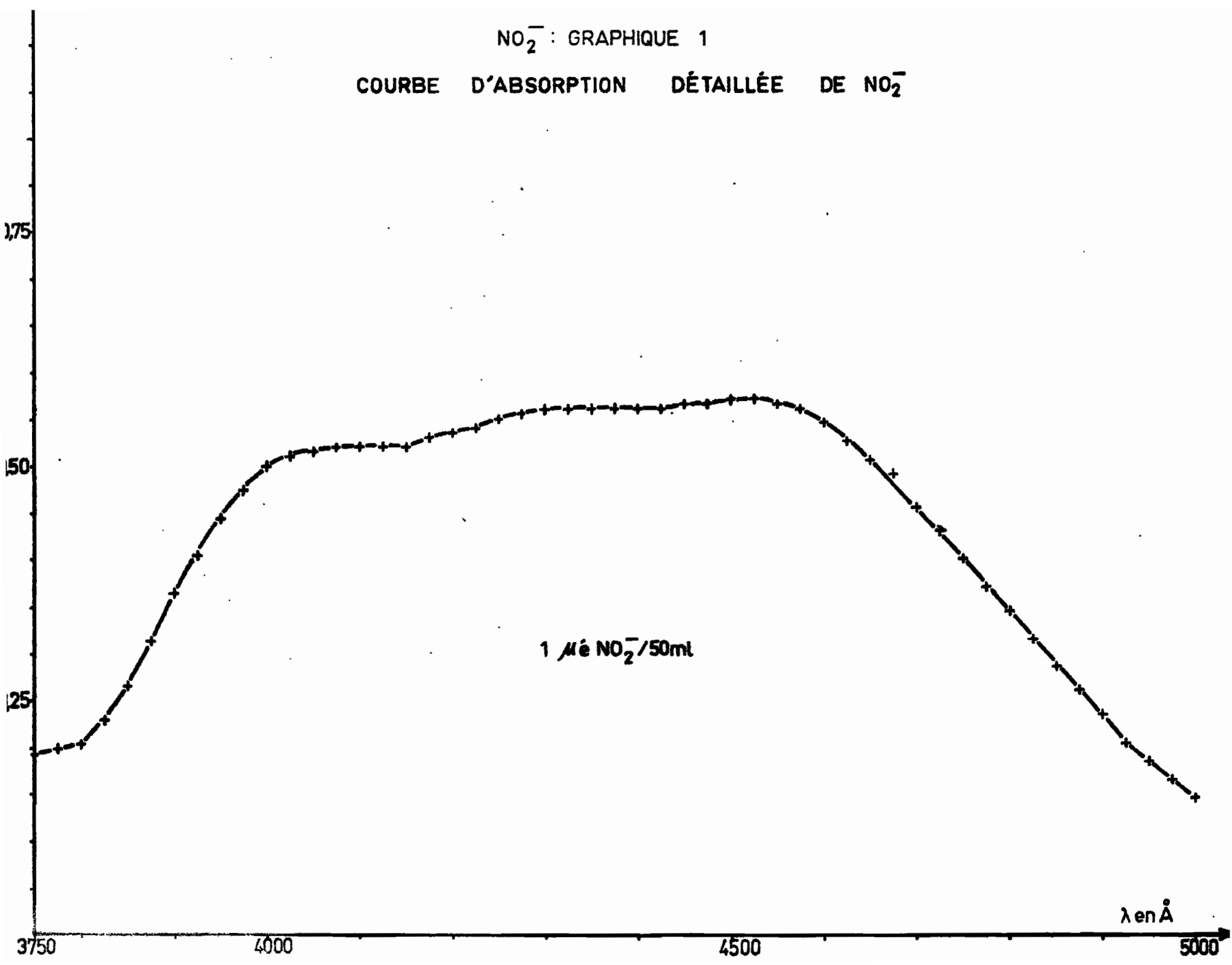
Pour une précision de 3 à 4%, il faut avoir dans la prise d'essai de 3 à 20 microg en N.

Applications :

Dosage de  $\text{NO}_2^-$  dans les eaux thermales et de rivières.

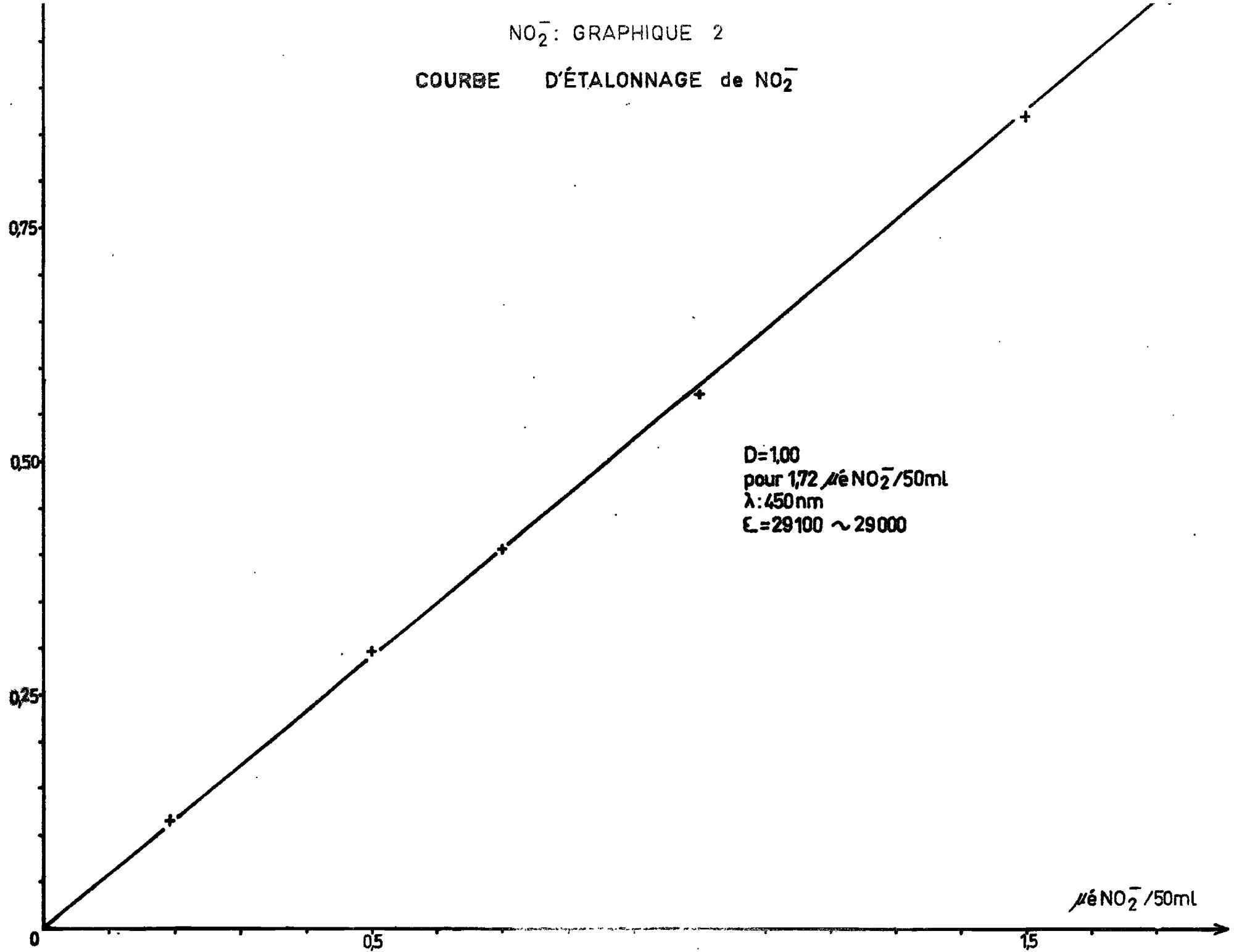
NO<sub>2</sub><sup>-</sup> : GRAPHIQUE 1

COURBE D'ABSORPTION DÉTAILLÉE DE NO<sub>2</sub><sup>-</sup>



NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: GRAPHIQUE 2

COURBE D'ÉTALONNAGE de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>



Conclusion :

Les coefficients d'extinction molaire trouvés dans la bibliographie ne dépassent pas 40 000 : pour les méthodes utilisant soit l'acide para sulfanilique et l'alpha-naphtylamine ou la diméthyl alpha naphtylamine, soit la sulfanilamide et le dichlorure de N naphtyl 1 éthylène diamine (le dérivé nitrosé de l'acide thioglycolique donne un epsilon de 670, soit 60 fois moins).

Les sensibilités correspondantes sont environ 1/3 plus grandes seulement que celle de la méthode employant l'acide para sulfanilique et le phénol. La reproductibilité de cette dernière étant satisfaisante, il n'y a pas grand intérêt à changer (cf "Protocoles d'analyses des eaux ..." de P. BONFILS dans la bibliographie générale).

Note : une référence récente indique un coefficient d'extinction molaire de 52 000 :

- Détermination of Nitrite Ion Using the Reaction with p- Nitroaniline and Azulène. E.E. Garcia. Anal. Chem. 39, 11-1967, p. 1605.



N I T R A T E

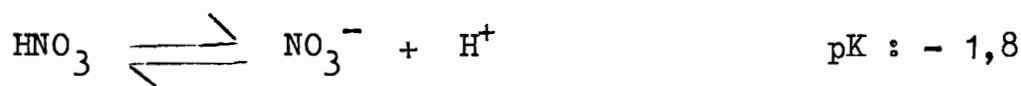


( Azote au degré rédox +5 )

Choix et principe de la méthode essayée :

Les réactions de l'ion nitrate sont :

1° Protonation :



Le pK est négatif, ce qui signifie que l'acide nitrique est un acide fort, c'est-à-dire qu'il est complètement ionisé en phase aqueuse.

Le pK a été déterminé dans l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

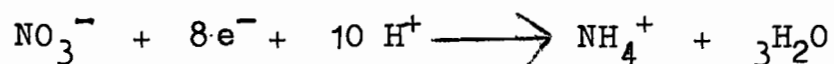
2° Electronation :

$\text{NO}_3^-$  est un oxydant énergétique, même à froid et aux faibles concentrations, soit jusqu'à environ pH 4 en partant de l'acide nitrique. Une exception cependant : en milieu acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré.

$\text{NO}_3^-$  se réduit alors, en général, en  $\text{NO}^\uparrow$ ,  $\text{NO}_2^-$  ou  $\text{NH}_4^+$ .

La réduction en  $\text{NO}_2^-$  est l'inverse de l'oxydation correspondante décrite au chapitre Nitrite.

La réduction en  $\text{NH}_4^+$  s'écrit :



On peut donc transformer  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NO}_2^-$  ou  $\text{NH}_4^+$  et doser l'un de ces ions obtenus.

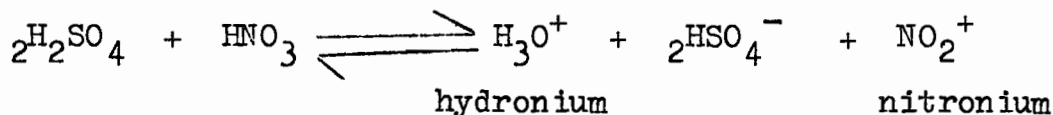
### 3° Complexation :

$\text{NO}_3^-$  ne donne que des complexes peu stables, par exemple avec  $\text{Ce}^{4+}$  ou  $\text{Ag}^{2+}$ .

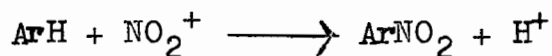
Quelques nitrates basiques, comme ceux de mercure et de bismuth, et quelques nitrates organiques - dont le plus utilisé en gravimétrie est celui de nitron - sont très peu solubles dans l'eau.

### 4° Nitration :

En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, on a la réaction :



L'ion nitronium réagit sur les hydrocarbures aromatiques et la plupart de leurs dérivés pour donner des dérivés nitrés contenant le groupe  $-\text{NO}_2$  fixé soit sur un atome d'azote : nitramines, ou plus généralement sur un atome de carbone : dérivés nitrés proprement dits, selon :



C'est une réaction de substitution électrophile sur le carbone.

Pour que la réaction soit quantitative par rapport aux ions  $\text{NO}_3^-$  de départ, il faut que la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à la fin de la réaction soit supérieure à un certain seuil, variable selon le corps à nitrer.

En l'absence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la nitration n'a lieu qu'en milieu  $\text{HNO}_3$  presque pur (des réactions d'oxydation se produisent presque de

suite après le début de la nitration) ou en utilisant des esters nitriques ou des anhydrides mixtes de  $\text{HNO}_3$  et d'acides carboxyliques ( $\text{R CO}_2\text{H}$ ).

A part la réduction en  $\text{NO}_2^-$  ou  $\text{NH}_4^+$  et le dosage de l'un de ces ions (indiquée plus haut), un composé coloré peut se former par :

- oxydation de certains composés organiques (exemple : pentachlorophénol  $\rightarrow$  chloranile) ;
- oxydation, suivie de complexation avec  $\text{FeSO}_4$  en milieu sulfurique concentré : il se forme  $\text{Fe SO}_4 \cdot \text{NO}$  brun.
- nitration en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré : c'est la réaction la plus générale. Beaucoup de corps sont employés dans ce but : acide chromotrope, 4-méthyl umbelliférone, diphenylamine sulfonate (de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ..), 3,3' diméthyl naphthidine, acide 1 phénol 2,4 disulfonique, brucine, acide benzène 2,4 disulfonique, acide 1,5 naphtol sulfonique, acide sulfosalicylique, 2,4 xylénol, 2,6 xylénol, 3,4 xylénol, nitrobenzène, 1 aminopyrène, diamino 2,4 pyrène ... (cf. Traité de Microanalyse Minérale, C. DUVAL, et autres auteurs).

D'ordinaire, le dosage est fait en milieu sulfurique concentré, ce qui est très dangereux avec les cuves rectangulaires utilisées avec notre spectrophotomètre : D.W.W. ANDREWS indique avec le 2,6 xylénol un coefficient d'extinction molaire assez élevé : 16 000, alors que l'on obtient avec l'acide 1 phénol 2,4 disulfonique : 9 400, avec le 3,4 xylénol : 3 300 (ces 2 derniers étant nitrés en ortho du OH) et avec la brucine 1 500 (dans l'ultra-violet).

Par contre, J.J. SKUJINS avec le 4 méthyl umbelliférone, ajoute après la nitration de l'ammoniaque, ce qui facilite la manipulation. Il se forme alors un tampon de pH 5,5 environ :

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+ \quad \text{pK} = 4,0, \text{ déterminé dans}$$
 l'acide formique  $\text{HCO}_2\text{H}$ . L'acide sulfurique est donc un acide plus fort que  $\text{HNO}_3$ .

$$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad \text{pK} 1,9$$

$$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+ \quad \text{" } 9,2$$
 } moyenne arithmétique : 5,55

L'epsilonn est de 190.

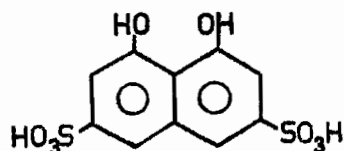
P.W. WEST et G.L. LYLES, ainsi que J.J. BATTEN emploient l'acide chromotropique en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  environ 12 M, soit un rapport  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$  de 2 en volume.

Nous avons ajouté de l'ammoniaque aux composés nitrés - obtenus dans l'acide sulfurique - de l'acide chromotropique, de la diphenylamine sulfonate de baryum et de la 3,3' diméthylnaphtidine. Avec ces 2 derniers, il y a décoloration (teintes identiques aux témoins correspondants). Avec l'acide chromotropique, la couleur passe du jaune orangé au rouge.

Des essais quantitatifs ont ensuite été faits.

Réactifs :

- Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré 18 M p.a. ( $d = 1,83$ )
- Ammoniaque  $\text{NH}_3$  concentrée 11,4 M p.a. ( $d = 0,925$ )
- Acide chromotropique :  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2$  :



Solution à 50 g / l (filtrer avant d'ajuster).

- Solution étalon mère de  $\text{NO}_3^-$  :

326 mg nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  p.a. dans 1 l, soit  
200 microg  $\text{NO}_3^-$  / ml.

- Solution étalon diluée de  $\text{NO}_3^-$  :

Diluer la soln mère 20 fois, soit 10 microg  $\text{NO}_3^-$ /ml.

Courbe d'absorption :

a) Globale :  $\text{NO}_3^-$  graphique 1 :

Dans un becher de 100 ml forme haute, pipeter 20 ml de soln étalon diluée. Aller à sec sur plaque chauffante (chauffage très doux, surtout à la fin, pour éviter les projections).

Après refroidissement, verser "goutte à goutte" le long des parois (à l'aide d'une propipette) :

4 ml d'acide sulfurique 18 M  
1 ml de soln d'acide chromotropique

Porter au bain-marie à 60°C pendant 15 mn.  
Refroidir dans un bain de glace (ou à défaut sous un courant d'eau).

Dès que la solution acide est à 20°C maximum, ajouter "goutte à goutte" (également le long des parois et avec une propipette) :

14 ml d'ammoniaque 11,4 M  
soit un léger excès de 10 % environ.

Attendre le refroidissement complet, verser un fiole jaugée de 25 ml et ajuster avec  $\text{H}_2\text{O}$  distillée.

Colorimétriser d'après un témoin au bout de 10 mm.

b) Courbe détaillée :  $\text{NO}_3^-$  graphique 2 :

Opérer dans les mêmes conditions.

On a pratiquement un palier de 400 à 430 nm, avec (peut-être) un très léger maximum à 427,5 nm, employé pour tracer la courbe d'étalonnage.

Courbe d'étalonnage :  $\text{NO}_3^-$  graphique 3

Faite plusieurs fois, avec toujours au moins un point aberrant.

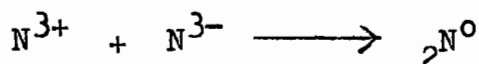
Ions gênants :

Beaucoup de corps interfèrent dans les dosages par formation de dérivés nitrés. Nous n'avons examiné que l'effet des 2 plus courants:  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{Cl}^-$ .

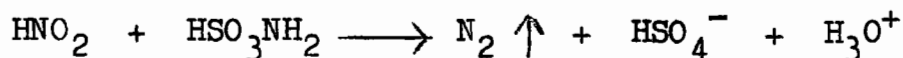
0,1 mé de  $\text{NO}_2^-$ , soit 4,6 mg donne, seul, une  $D > 2$ .

1 mé de  $\text{Cl}^-$  en présence de 500 microg  $\text{NO}_3^-$  divise la densité optique par 6 (0,12 au lieu de 0,72 sans  $\text{Cl}^-$ ).

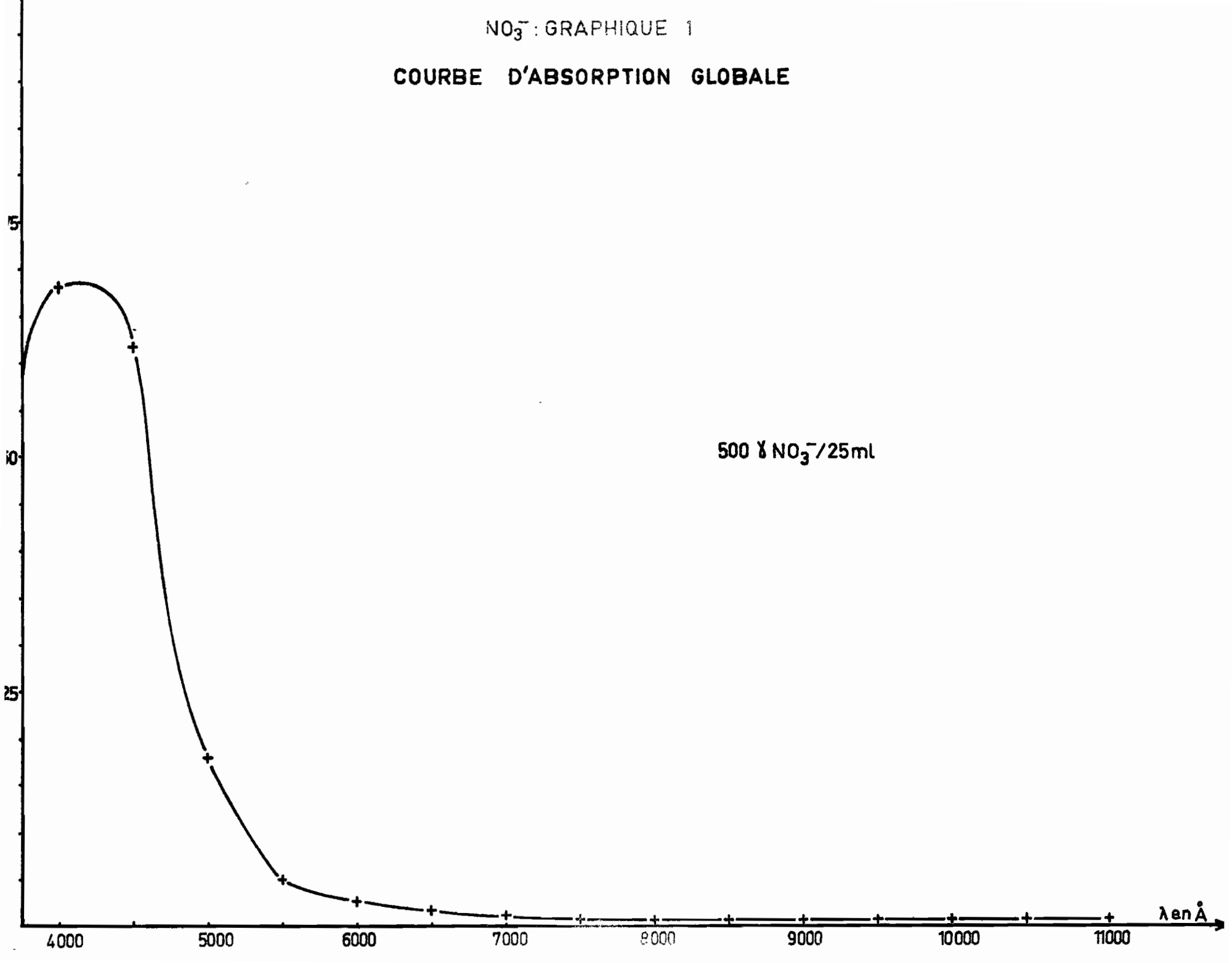
SKUJINS et ANDREWS utilisent l'acide sulfamique pour détruire le nitrite selon la réaction de commutation canonique :



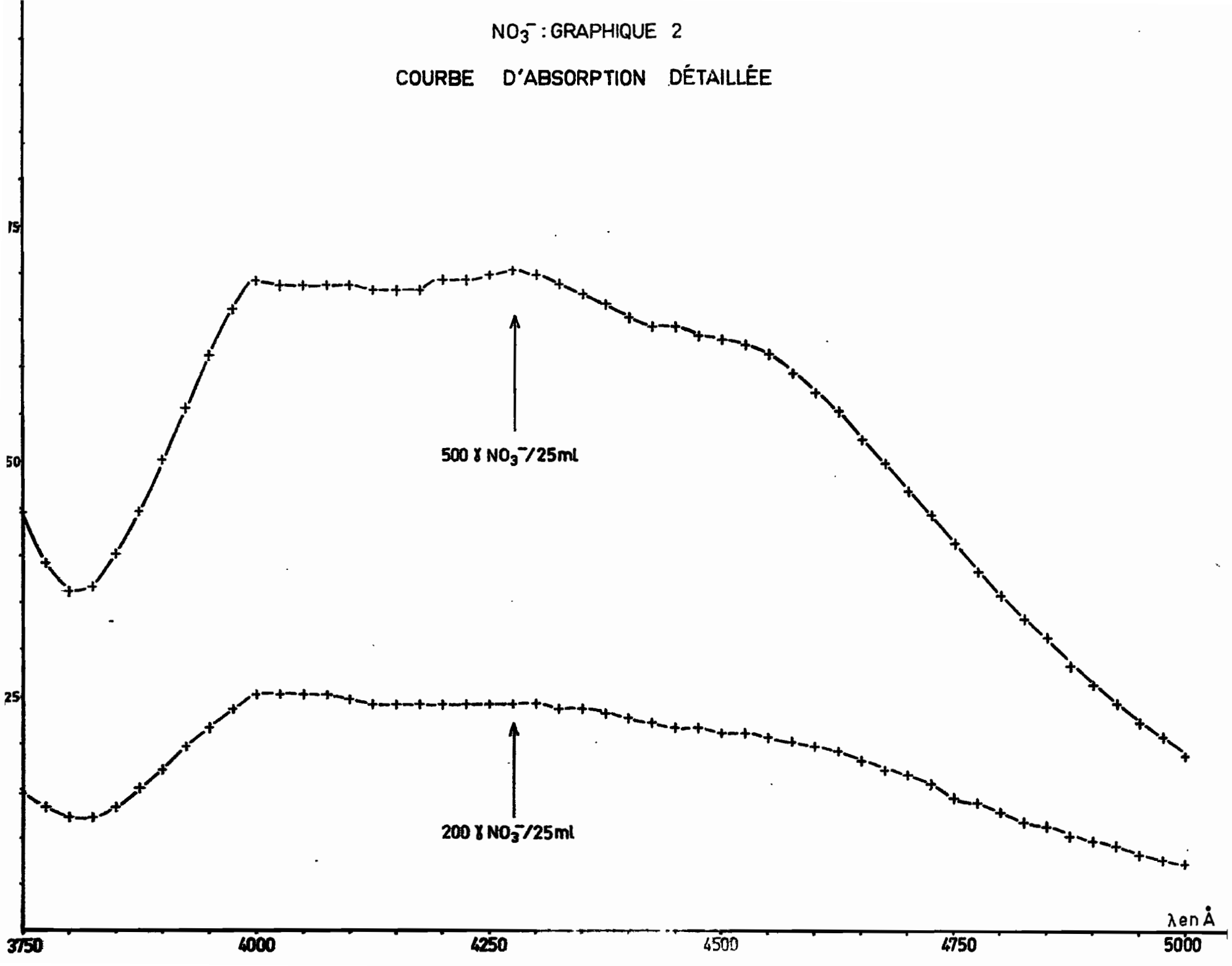
soit : réaction réelle globale à  $\text{pH} < 1,9$  :



NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: GRAPHIQUE 1  
COURBE D'ABSORPTION GLOBALE

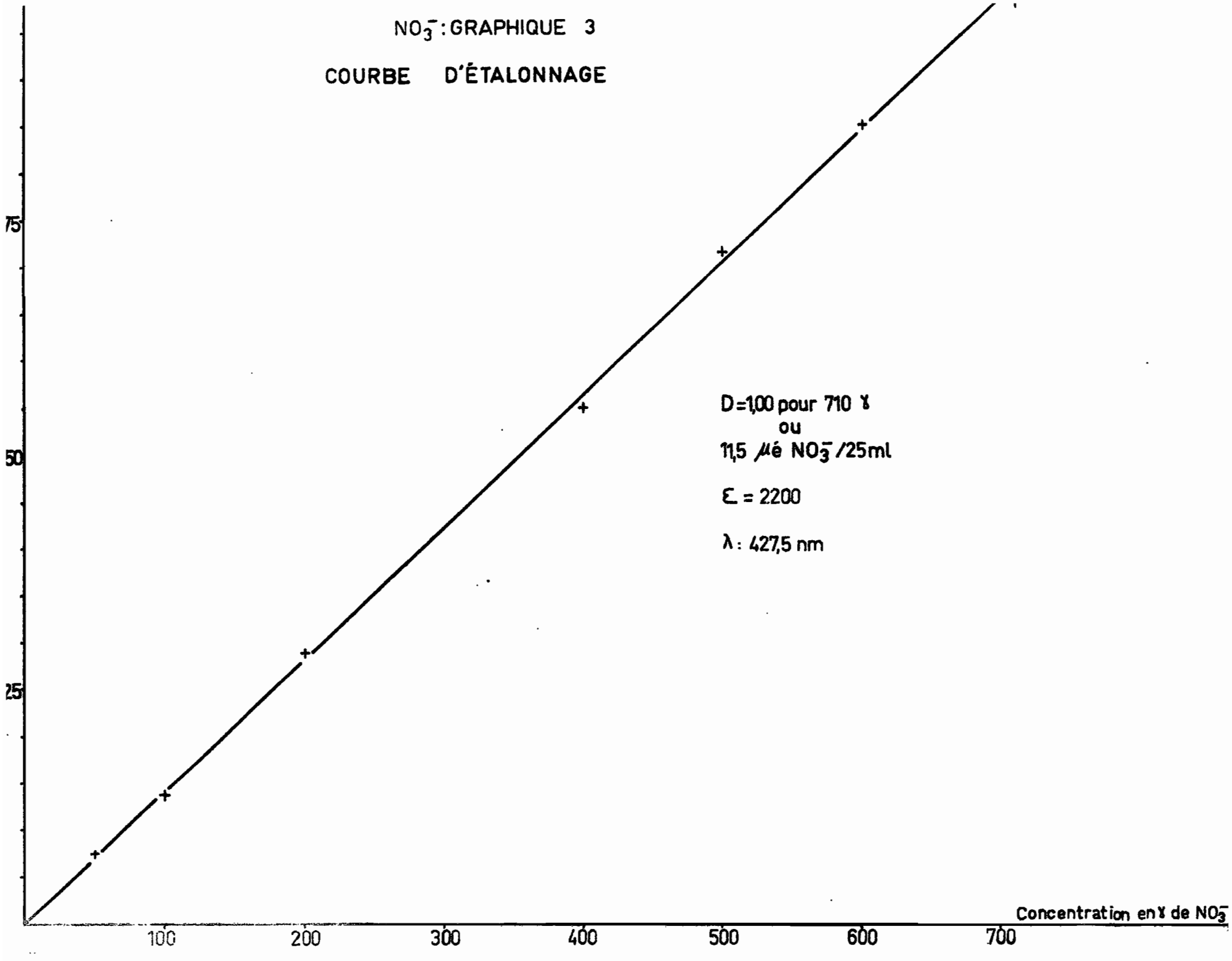


NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : GRAPHIQUE 2  
COURBE D'ABSORPTION DÉTAILLÉE





NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: GRAPHIQUE 3  
COURBE D'ÉTALONNAGE



D=1,00 pour 710 %  
ou  
11,5 µé NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /25ml  
E = 2200  
λ : 427,5 nm

ANDREWS emploie de plus le sulfate mercurique  $\text{Hg SO}_4$  pour supprimer l'interférence des  $\text{Cl}^-$  par formation du complexe le plus stable de  $\text{Hg}^{2+}$ , soit  $\text{Hg Cl}_2$ , mais on ne peut ainsi complexer une grande quantité d'ions chlorures, surtout quand le rapport  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  est faible, ce qui est le cas le plus fréquent dans les eaux naturelles.

Calcul :

$$D = 1,00 \text{ pour } 710 \text{ } \gamma \text{ ou } \frac{710}{62} = 11,5 \text{ micro e}^- \text{ NO}_3^- / 25 \text{ ml.}$$

$$= \frac{1,00 \times 1\,000\,000 \times 25}{11,5 \times 1\,000} = 2\,200$$

Réduction de  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NO}_2^-$  et conclusion :

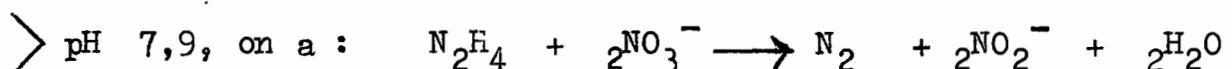
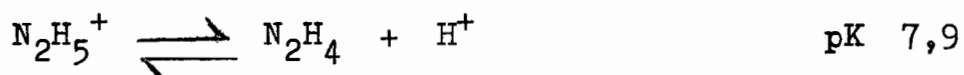
Nous avons vu, avec le nitrite, que les azoïques sont souvent très colorés et très stables.

Mais, la réduction du nitrate se fait en général par le zinc, et une centrifugation, ou un passage lent en colonne avec de l'amalgame de cadmium, est alors nécessaire. En milieu ammoniacal, avec du dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  comme catalyseur, on a :



Ces 2 derniers modes opératoires sont assez longs.

Cependant, il existe une réduction se faisant en milieu aqueux homogène, grâce au sulfate d'hydrazinium.



Cette réaction se produit en présence de traces de Cu II comme catalyseur. C'est la méthode de réduction employée à Bondy au laboratoire de Pédologie. Nous venons de recevoir le mode opératoire détaillé et le sulfate d'hydrazinium, et pensons adapter cette technique avec le dosage du nitrite à l'acide parasulfanilique et au phénol. En effet, le dosage ci-dessus utilisant l'acide chromotrope est dangereux par la manipulation d'acide sulfurique concentré chaud et par le grand dégagement de chaleur produit par addition d'ammoniacque, et d'autre part est peu précis.

Bibliographie spécialisée :

1) Nitration de l'acide chromotrope :

- A new method for the determination of nitrates. P.W. West and G.L. Lyles. Anal. Chim. Acta, 23 (1960) 227.
- Spectrophotometric Microdetermination of Nitrate with Chromotropic Acid Reagent. A.O. Niedermayer. Anal. Chem., 4-1964, p. 939.

2) Autres nitrations :

- Determination of Nitrate or Nitrate Plus Nitrite with 1-Aminopyrène E. Sawicki, H. Johnson, T.W. Stanley. Anal. Chem., 11-1963, p.1934.
- Spectrophotometric Determination of Nitrate with 4 - Methylumbelliferone. J.J. Skujins. Anal. Chem., 1-1964, p. 240.
- Brucine Method for Determination of Nitrate in Ocean, Estuarine, and Fresh Waters. D. Jenkins, L.L. Medsker, Anal. Chem., 3-1964, p. 610.
- A Sensitive Method for Determining Nitrate in Water with 2,6-Xylé-nol. D.W.W. Andrews, Analyst, 89, 11-1964, p. 730.

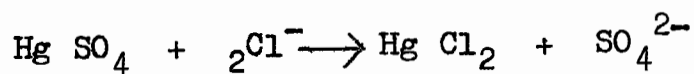
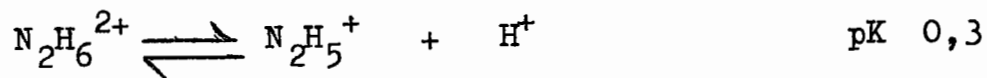
3) Réduction en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (et dosage par formation d'azoïque) :

- Determination of nitrate in sea water. T.J. Chow and M.S. JOHNSTONE. Anal. Chim. Acta, 27 (1962) 441.
- The determination of nitrate in sea water. A.W. Morris and J.P. RILEY. Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 272.

4) Divers :

- Spectrophotometric Determination of Inorganic Nitrate in Propellants. G. Norwitz. Anal. Chem., 2-1962, p. 227
- A new colorimetric determination of Nitrate ions by solvent extraction with crystal violet. Y. YAMAMOTO, S. UCHIKAWA and K. AKABORI. Bull. Chem. Soc. JAPAN, 37 (1964) 1718.
- Spectrophotometric Determination of Nitrate Ion Using Rhenium and  $\alpha$ -Furildoxime. R.A. BLOOMFIELD, J.C. GUYON, R. KENT MURMANN, Anal. Chem., 37-2-1965, p. 248. (Méthode indirecte).

Note :



- A L U M I N I U M -

L'aluminium constitue entre le 1/12 et le 1/13 en poids de la lithosphère, couche supérieure de la Terre - comprenant l'hydrosphère et l'atmosphère - et dont la limite inférieure, selon Clarke, se situe à 10 miles, soit environ 16 km au-dessous du niveau de l'Océan; la biosphère y est donc incluse complètement. L'aluminium donne son nom à la sous-couche solide supérieure ou Sial; il est le 3e élément de la lithosphère après l'oxygène et le silicium, où il se présente uniquement au degré rédox 3+.

Avec  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  et  $Na^+$ , il est l'un des principaux cations échangeables dans les sols très acides, comme  $Fe^{2+}$  dans les sols hydromorphes et  $NH_4^+$  dans les sols humifères (le cation trace le plus important généralement est  $Mn^{2+}$ ).

Réactions de Al(III) :

1) Baso-acidité :

Al(III) précipite sous forme d'hydroxyde  $Al(OH)_3$  blanc nommé souvent alumine hydratée :



à pH 3,9, il reste en solution aqueuse  $10^{-2}M$  de  $Al^{3+}$

" 4,9 " "  $10^{-5}M$  "

" 5,9 " "  $10^{-8}M$  "

Cet hydroxyde, facilement colloïdal, se redissout de pH 9 à 12, suivant la façon dont il a évolué, en donnant l'anion aluminate  $AlO_2^-$  contenant 2 oxygènes (cf. Complexation) incolore (comme  $Al^{3+}$ ) selon :



2) Oxydo-réduction :

Al(II) ne peut exister qu'à haute température dans AlO, très instable.

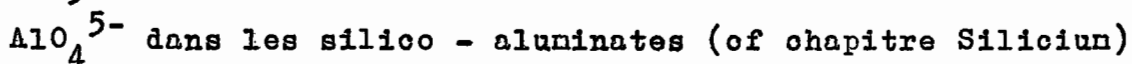
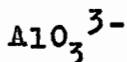
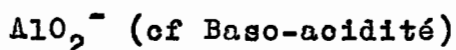
Le métal est très réducteur, mais il se recouvre d'une pellicule protectrice d'oxyde entre les pH 5 et 11.



3) Complexation :

a) Avec O (II-) :

Certains cations peuvent donner une série de complexes avec l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$ . Avec l'aluminium (III), on a la gamme complète, les 3 anions étant nommés aluminates :



b) Autres complexes incolores :

Avec les ions fluorure  $\text{F}^-$  et oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (qui ont de nombreuses réactions communes), Al(III) donne des complexes très stables.  $\text{F}^-$ , ainsi que les ions oxhydrilés organiques, l'oxalate, le tartrate, l'E D T A (éthylène diamine tétraacétate) sont utilisés pour le "masquage" de Al(III) ou pour éviter la précipitation de l'hydroxyde aux pH moyens (4 à 12). Le complexe acétate est peu stable. L'E D T A est employé comme réactif de Al(III) dans la méthode volumétrique la plus importante.

c) Complexes colorés :

Il s'agit également ici de composés donnant dans  $\text{H}_2\text{O}$  des solutions vraies.

Le seul réactif utilisé pratiquement en colorimétrie est l'ériochrome cyanine R.

#### 4) Précipitation :

Les composés très peu solubles de Al(III) sont peu nombreux.

L'aluminium peut être séparé (gravimétrie) à l'état d'hydroxyde, phosphate, benzoate, oxinate, cupferrate.

#### 5) Extraction :

La solubilité de l'oxinate et du cupferrate dans certains solvants organiques est parfois mise à profit en absorptionmétrie moléculaire. Par exemple l'oxinate d'Al(III) dans le chloroforme  $\text{CHCl}_3$ , le tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$  ou le benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$ , donne une coloration très sensible dans l'ultra-violet, maximale vers 260 nm.

#### 6) Adsorption :

- L'alumine hydratée sous forme de gel est employée, comme la silice, en chromatographie en couche mince.

- Un grand nombre de colorants (en particulier les colorants "chromatables") sont adsorbés ou donnent des composés adsorbés par  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Il s'ensuit une variation de coloration : comme par exemple le jaune thiazole avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Les principaux réactifs proposés sont les dérivés oxhydrilés de l'anthraquinone, les colorants hydroxyazoïques, la cochenille, le morin, l'aluninon, l'hématoxyline.

Les réactions ne sont pas spécifiques; les autres cations du groupe de l'ammoniaque, dont Si(IV), Fe(III), Ti(IV), Mn(III) et Mn(IV) donnent des colorations parasites.

- La fluorescence a parfois un caractère beaucoup plus sélectif que les réactions colorées ci-dessus. Ainsi le "bleu au chrome" donne une fluorescence qu'avec Al(III) et gallium Ga(III).

#### Choix et principe de la méthode :

Nous avons vu que Al(III) donne 2 sortes de composés colorés :

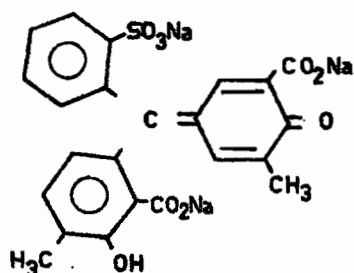
a) - Les composés d'adsorption ou laques : les méthodes qui les utilisent sont peu précises et non spécifiques.

b) - Les composés définis où l'on a affaire à des solutions vraies :

Parmi ces derniers, 2 sont principalement employés en colorimétrie quantitative :

- L'oxinate d'aluminium déjà vu au paragraphe Extraction.

- Le complexe formé avec l'ériochrome cyanine R, qui est un colorant dérivé du triphénylméthane et qui a pour formule brute :  $C_{23}H_{15}Na_3O_9S$ , et développée :



La coloration obtenue est rouge-violet.

Les 2 méthodes ci-dessus sont très sensibles - celle à l'oxinate l'est environ 2 fois plus - mais nous avons cependant adopté la méthode à l'ériochrome cyanine R, car le maximum d'absorption est dans le visible et elle permet d'éviter l'extraction liquide - liquide.

De nombreux ions gênent : un grand nombre d'éléments donnant la même réaction, mais le choix de la concentration du réactif, la fixation du pH vers 6, 0, l'addition d'acide thioglycolique comme réducteur et complexant permettent de doser 5 microg d'Al (III) en présence d'au moins 150 fois plus de W, Th, Ni, Co, Ce, Sb, Cu, Mo, Sn, Cd, Bi, Pb, Nb, Ta, Ti, Fe, U, Mn.

Seuls gênent alors : V, Zr et Be, qui sont à l'état de traces dans les sols.

Nous avons adapté à la colorimétrie manuelle le mode opératoire utilisé au laboratoire de pédologie de Bondy, qui est une variante de celui décrit par Charlot.



Réactifs :

Solution d'ériochrome cyanine R :

0,375g colorant dans 200ml H<sub>2</sub>O. Ajouter :  
1 ml acide nitrique HNO<sub>3</sub> 14 M p.a.  
12,5 g chlorure de sodium Na Cl p.a.  
12,5 g nitrate d'ammonium NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> p.a.  
Amener à 500 ml.

Cette solution se conserve une semaine en réfrigérateur.

Solution compensatrice d'ions ferriques :

Nous utilisons la solution étalon (cf chapitre Fer) qui contient  
0,1 mg Fe<sup>3+</sup>/ml.

Solution de thioglycolate de sodium :

0,5g thioglycolate de sodium HS CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> Na.

Dissoudre dans 100ml d'éthanol à 50% (en volume).

Cette solution ne se conserve que 3 jours vers 20°C. La garder en réfrigérateur.

Solution tampon pH 5,9 - 6,0 :

320 g acétate d'ammonium NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> CO<sub>2</sub> p. a.

25 ml acide acétique HCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> p.a.

Amener à 1 l. Vérifier le pH.

Solution étalon d'Al (III) :

0,176 g d'alum d'aluminium et de potassium KAl (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 H<sub>2</sub>O p.a.  
non séché (ni étuve ni dessiccateur). Verser dans le mélange :

900 ml H<sub>2</sub>O

5ml HNO<sub>3</sub> 14 M (d = 1,38) p.a.

Ajuster le pH à 2,1 avec de l'ammoniaque, soit environ 60ml NH<sub>3</sub>  
1,14 M (d = 0,925 p.a. au 1/10).

Volumer à 1 litre.

Cette solution contient 10 microg  $\text{Al}^{3+}$ /ml.

Courbe d'absorption :

a) Globales  $\text{Al}^{3+}$  graphique 1

Dans une fiole jaugée de 100 ml, verser, dans l'ordre :

8 ml de solution étalon, soit 80 microg Al (III)

1 ml " compensatrice de Fe (III), soit 100 microg.

5 ml " de thioglycolate

Amener vers 55 ml avec  $\text{H}_2\text{O}$ .

5 ml de solution d'ériochrome cyanine R.

Agiter rapidement, puis ajouter de suite :

30 ml de solution tampon.

Ajuster.

Colorimétriser après 15 minutes d'après un témoin. Le pH est de 5,9.

b) Détaillée :  $\text{Al}^{3+}$  graphique 2

Avec la même quantité d'Al (III), soit 80 microg, mais sur un autre essai. Les valeurs obtenues concordent.

Nous avons un pic très aigu à 535 nm, mais le spectrophotomètre employé est suffisamment monochromatique.

Cinétique :

2 graphiques sont tracés :  $\text{Al}^{3+}$  graphiques 3 et 4

Concentrations des essais : 40 microg  $\text{Al}^{3+}$ /100 ml.

a) Exposition à l'air : Courbe inférieure du graphique 3

C'est-à-dire en laissant les mêmes portions de solutions dans les cuves (témoin et essai).

La coloration commence à décroître avant même d'atteindre le maximum de l'autre courbe. La partie droite obtenue à partir de 30 minutes semble indiquer, par extrapolation, une disparition totale de la coloration au bout de 4h 1/2 environ.

b) Abri de l'air : Courbe supérieure du graphique 3 et courbe du graphique 4

Les cuves remplies d'une nouvelle portion de solution à chaque mesure, provenant des 2 mêmes fioles jaugées.

Nous obtenons un palier de 15 à 90 minutes environ, puis la coloration diminue de plus en plus rapidement, puis de moins en moins, un point d'inflexion I paraissant se trouver vers 3 heures après le versement des réactifs.

#### Conclusion :

Le complexe  $Al^{3+}$  - ériochrome cyanine R est détruit assez rapidement à l'air : au bout de 2 h, on n'a plus que les 5/9 environ de la densité optique maximale, alors qu'en récipient bouché, il faut 3 fois plus de temps pour obtenir la même diminution.

Cependant, la stabilité relativement longue au maximum de la coloration permet (à l'inverse du complexe  $Ca^{2+}$  - GBHA, cf chapitre Calcium) le dosage manuel de séries assez importantes de solutions d'Al (III) de concentrations inconnues.

Il faut donc colorimétrer entre 15 et 90 minutes après versement de la solution tampon.

Courbe d'étalonnage et calculs :  $Al^{3+}$  graphique 5

Une droite correcte est obtenue.

$D = 1,00$  pour 85 microg ou 9,44 micro é  $Al^{3+}/100$  ml

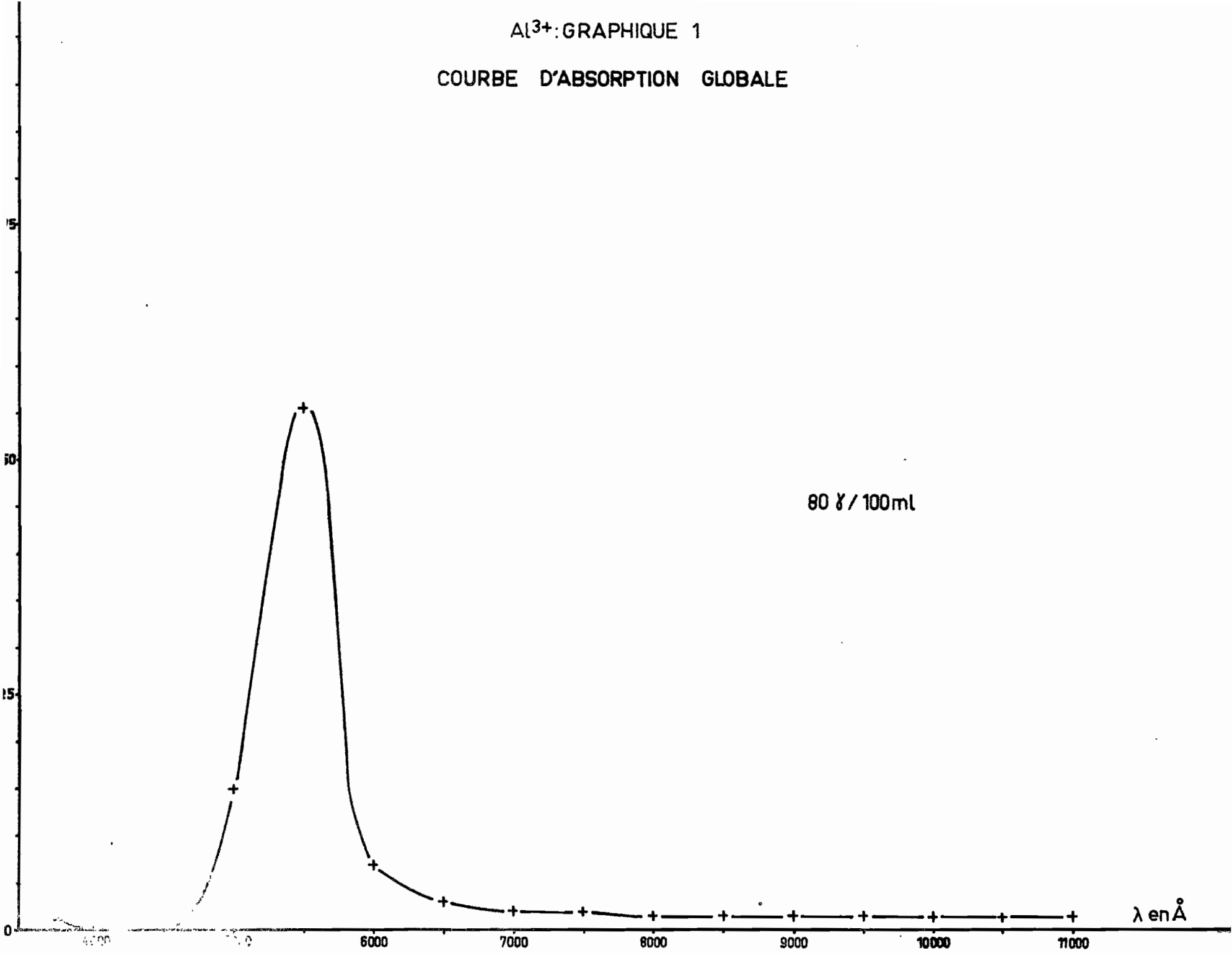
Masse atomique de l'aluminium : 26,97  $\approx$  27,0

Coefficient d'extinction molaire :

$$\epsilon = \frac{27\ 000\ 000 \times 100}{85 \times 1\ 000} = 32\ 000 \pm 1\ 000$$

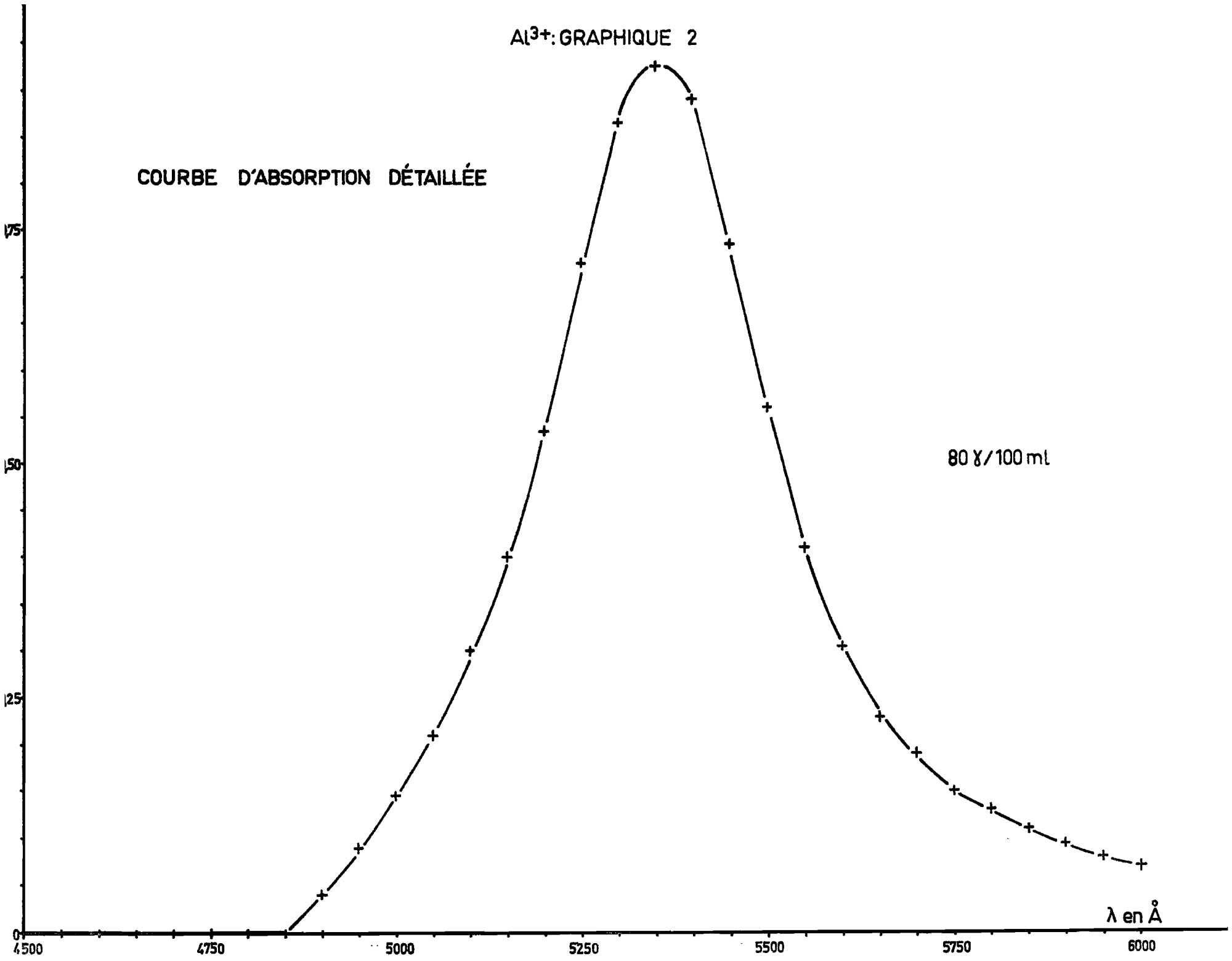
Al<sup>3+</sup>: GRAPHIQUE 1

COURBE D'ABSORPTION GLOBALE



Al<sup>3+</sup>: GRAPHIQUE 2

COURBE D'ABSORPTION DÉTAILLÉE

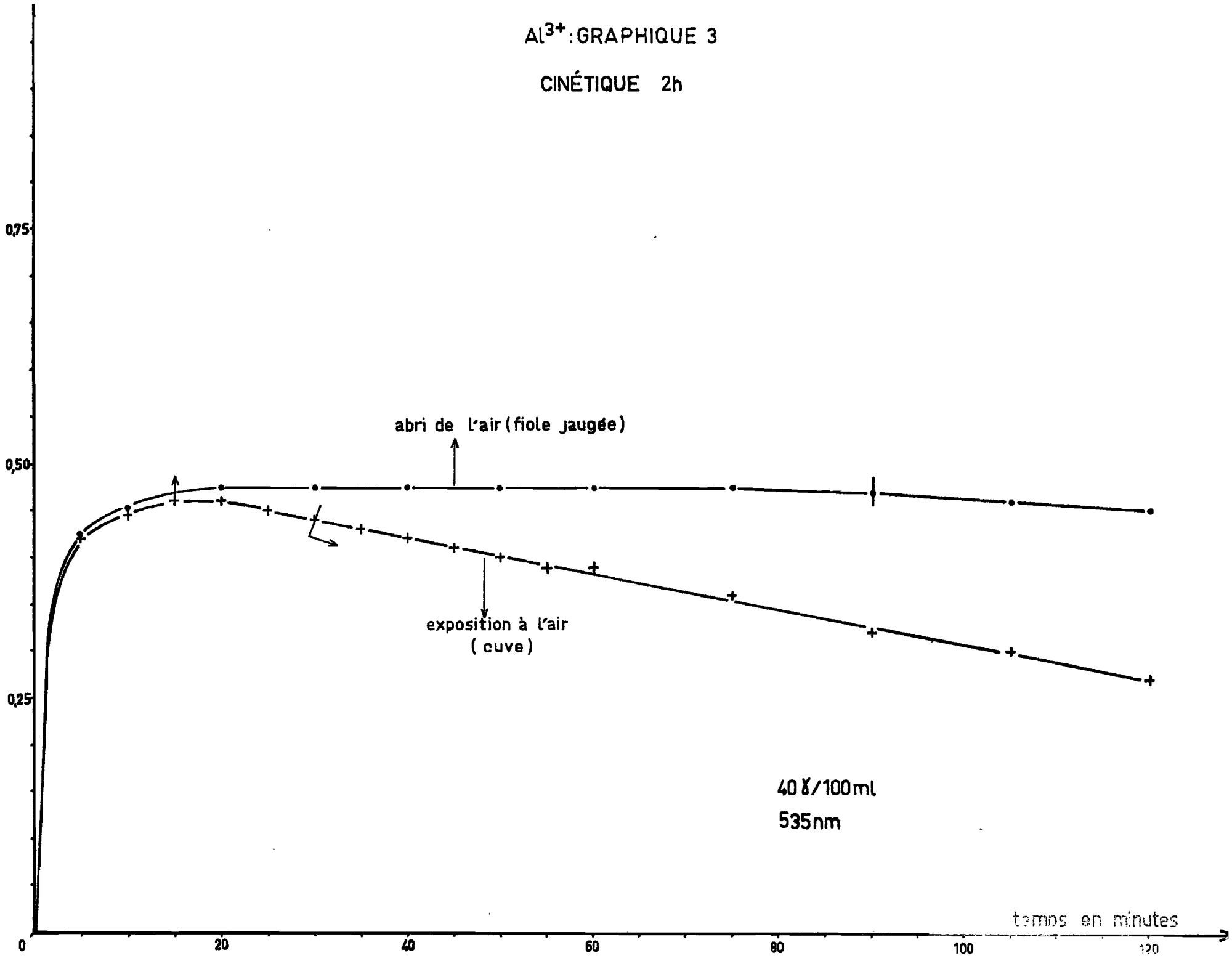


80 μg/100 ml

λ en Å

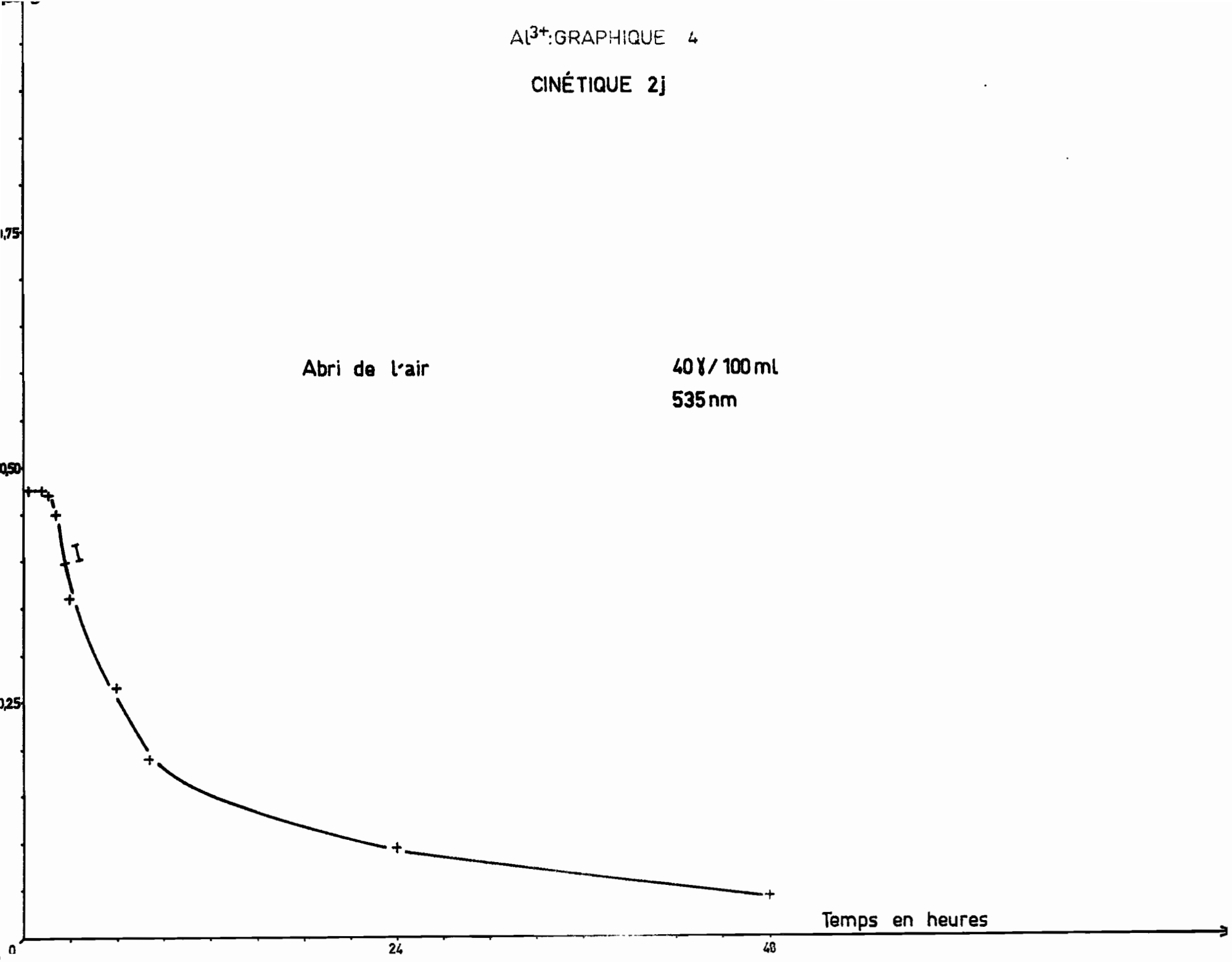
Al<sup>3+</sup>: GRAPHIQUE 3

CINÉTIQUE 2h

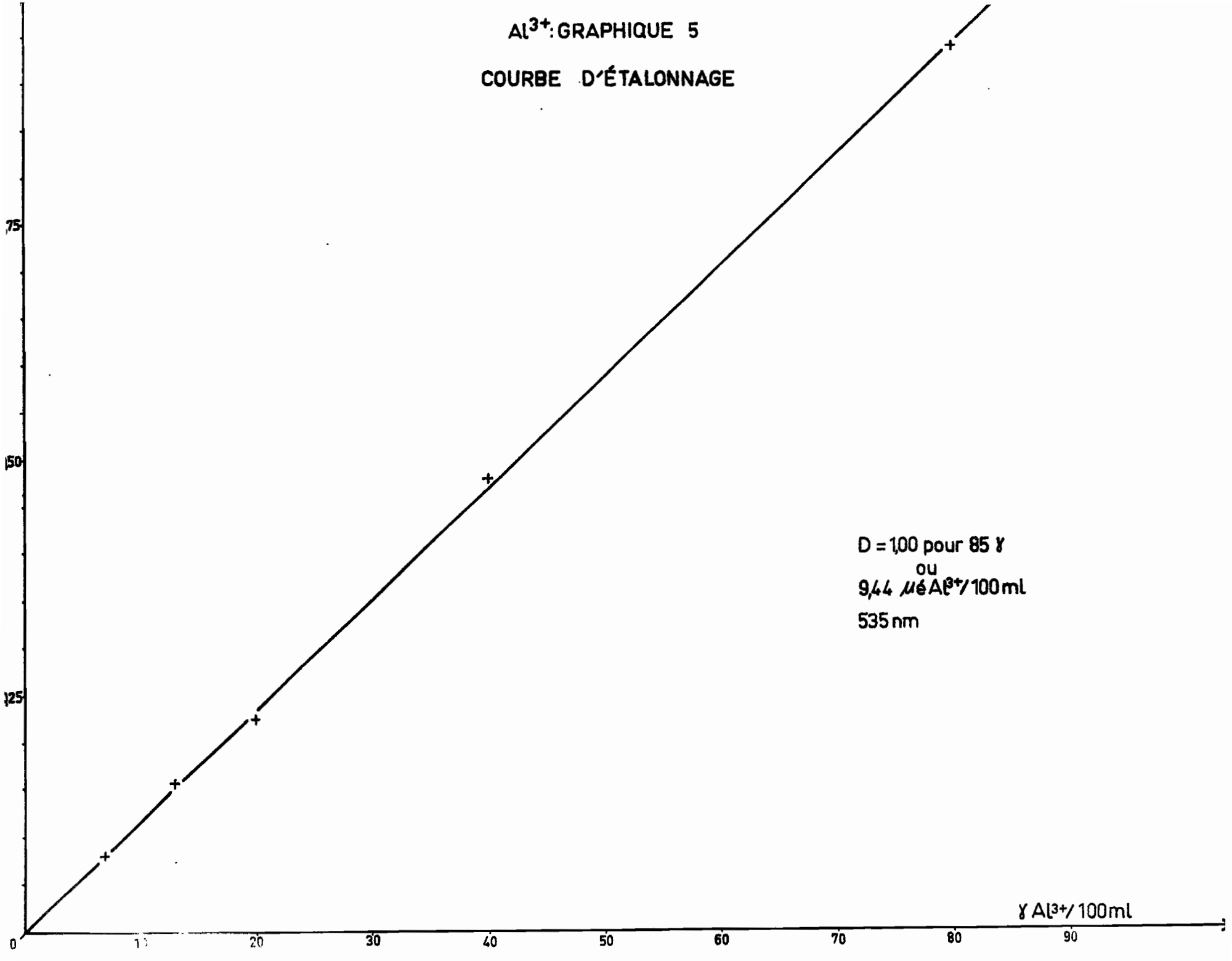


Al<sup>3+</sup>: GRAPHIQUE 4

CINÉTIQUE 2j



Al<sup>3+</sup>: GRAPHIQUE 5  
COURBE D'ÉTALONNAGE





Concentration de la solution finale :

$$\text{Al}^{3+} \text{ mé/l} = \frac{0,0944d}{V}$$

Limite inférieure :

Obtenu pour  $d = 1$  et  $V = 50$  ml, soit 2 micro é/l.

Pour une précision d'environ 4 %, il faut avoir dans la prise d'essai entre 10 et 80 microg d'Al(III).

Applications :

Sols : dosage après attaque triacide.

Solutions de sols.

Eaux thermales et de rivières.

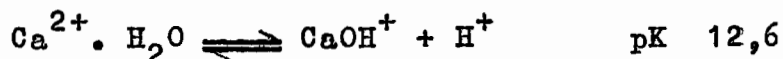
- C A L C I U M -

Le calcium constitue environ 1e,1/27 en poids de la lithosphère, dont il est le 5e élément par ordre d'importance (après O, Si, Al et Fe).

Son seul degré d'oxydation stable en présence d'eau ou d'air est 2+ (en-dehors du métal qui a le degré 0, il n'existe en outre qu'un seul composé où l'on a Ca(I) : soit CaCl très instable et qui est une curiosité de laboratoire).

Réactions du Ca(II) :

1) Protonation :



L'hydroxyde  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  précipite totalement en milieu de sonde  $\text{N}$ , soit dès pH 13,8 environ (en tenant compte du coefficient d'activité).

On a donc, en solution aqueuse :  $\text{Ca}^{2+}$  aux pH inférieurs à 12,6, puis  $\text{CaOH}^+$  entre les pH 12,6 et 13,8.

2) Electronation :

Le potentiel normal  $\text{Ca}^0/\text{Ca}^{2+}$  est très bas : - 2,7 V.

Le métal, extrêmement réducteur, réagit sur les ions  $\text{H}^+$  (de l'eau par exemple) selon :



$\text{Ca}^{2+}$  n'est réductible que par électrolyse.

3) Complexation :

Ca(II) forme quelques complexes assez peu stables, dont quelques-uns sont colorés.

4) Précipitation :

Les phosphates et l'oxalate sont très peu solubles. Ce dernier est utilisé en analyse gravimétrique.

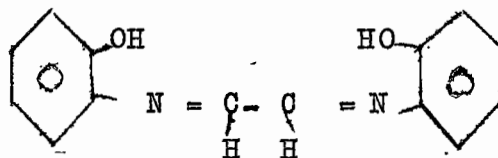
Choix de la méthode :

Parmi les 14 réactifs que nous avons trouvés dans la bibliographie, le plus-grand nombre de références se rapporte au glyoxal-bis (2- hydroxyanil) ou G.B.H.A. Beaucoup des autres réactifs ci-dessus donnent des complexes colorés également avec le magnésium Mg(II) et les autres alcalino-terreux. Rouchenko note que Bayer indique le G.B.H.A. comme spécifique du calcium et de l'uranium, et l'utilise comme indicateur dans le dosage volumétrique à l'acide éthylène diamine tétracétique (E D T A). Lindstrom et Milligan ont fabriqué des dérivés méthylés du G.B.H.A., dont certains donnent une sensibilité légèrement plus élevée (mais ils sont encore introuvables).

Kerr a étudié les conditions de milieu : tampon de pH, solvants organiques miscibles à l'eau, temps de développement de la coloration, que nous avons adoptées.

Principe de la méthode :

Le glyoxal-bis (2- hydroxyanil) ou di (O- hydroxyphénylimino) éthane de formule :



donne un complexe rouge avec les ions  $Ca^{2+}$ , assez labile.

La stabilité est augmentée dans une assez forte proportion par l'utilisation d'un milieu hydro-organique contenant environ 40 % en volume d'un mélange de 2 alcools.

Réactifs :

- Solution de G.B.H.A. :

0,5g glyoxal bis (2 hydroxyanil) dans 100 ml éthanol  $CH_3CH_2OH$ . Bien boucher le flacon.

- Solution tampon pH 12,6 :

10g hydroxyde de sodium (soude) NaOH p.a. et  
10g tétraborate de sodium  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$   
Dans 1 l.

- Mélange de solvants :

A volumes égaux : éthanol et butanol 1 :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \text{OH}$ .

- Solution étalon mère de Ca(II) :

Peser 10,01g  $\text{Ca CO}_3$  p.a.

Ajouter 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ; puis peu à peu 16 ml  $\text{HNO}_3$  14 M p.a.

Ajuster à 1 l.

Cette solution contient 50 micro é Ca(II)/ml.

- Solution étalon diluée de  $\text{Ca}^{2+}$  :

Diluer la solution mère 100 fois.

Cette solution contient 0,5 micro é/ml.

Courbe d'absorption :

a) Globale :

Dans une fiole jaugée de 50 ml, verser, dans l'ordre :

10 ml de soln étalon diluée de Ca(II), soit 5 micro é  $\text{Ca}^{2+}$

5 ml de solution tampon (borax-sonde)

20 ml de mélange de solvants (alcools)

1 ml de solution de G.B.H.A.

Amener à volume. Colorimétrer après 30 minutes d'après un témoin.

d = 0 à 650 nanomètres et au-dessus.

b) Détaillée :  $\text{Ca}^{2+}$  graphique 1

Le maximum est atteint à 525 nm.

Cinétique :  $\text{Ca}^{2+}$  graphique 2.

a) Sur la même portion de solution : courbe inférieure :

C'est-à-dire dans les mêmes conditions que la courbe d'absorption, sans sortir les cuves de leur logement. La solution du complexe G.B.H.A.- Ca(II) est ainsi exposée à l'air.

b) En changeant de portion de solution à chaque mesure : courbe supérieure :

Chaque portion de solution provenant de la même fiole jaugée, qui est rebouchée après chaque prise.

Nous nous trouvons ainsi dans les conditions d'un dosage d'une solution de concentration inconnue.

Nous voyons qu'il n'y a pas de palier, donc qu'il y aura toujours une erreur due au temps dans les analyses de série.

L'écart ne dépasse pas 3 % : courbe supérieure entre 20 et 60 minutes après le versement du G.B.H.A., soit une erreur inférieure à  $\pm 2$  %.

Nous constatons également que l'exposition à l'air favorise la décomposition du complexe coloré : les parties droites des 2 courbes obtenues à partir de 80 mn environ, semblant indiquer une disparition totale de la coloration dès 3 h pour la solution laissée à l'air libre, et de 8 h seulement pour la solution conservée en récipient bouché.

Courbe d'étalonnage :  $\text{Ca}^{2+}$  graphique 3.

Les points s'alignent bien pour chaque série d'essais. La droite représente la moyenne des D obtenues pour chaque concentration. Les points individuels s'éloignent au maximum de 8 %, soit une erreur sur la courbe d'étalonnage de  $\pm 4$  % environ.

Calculs :

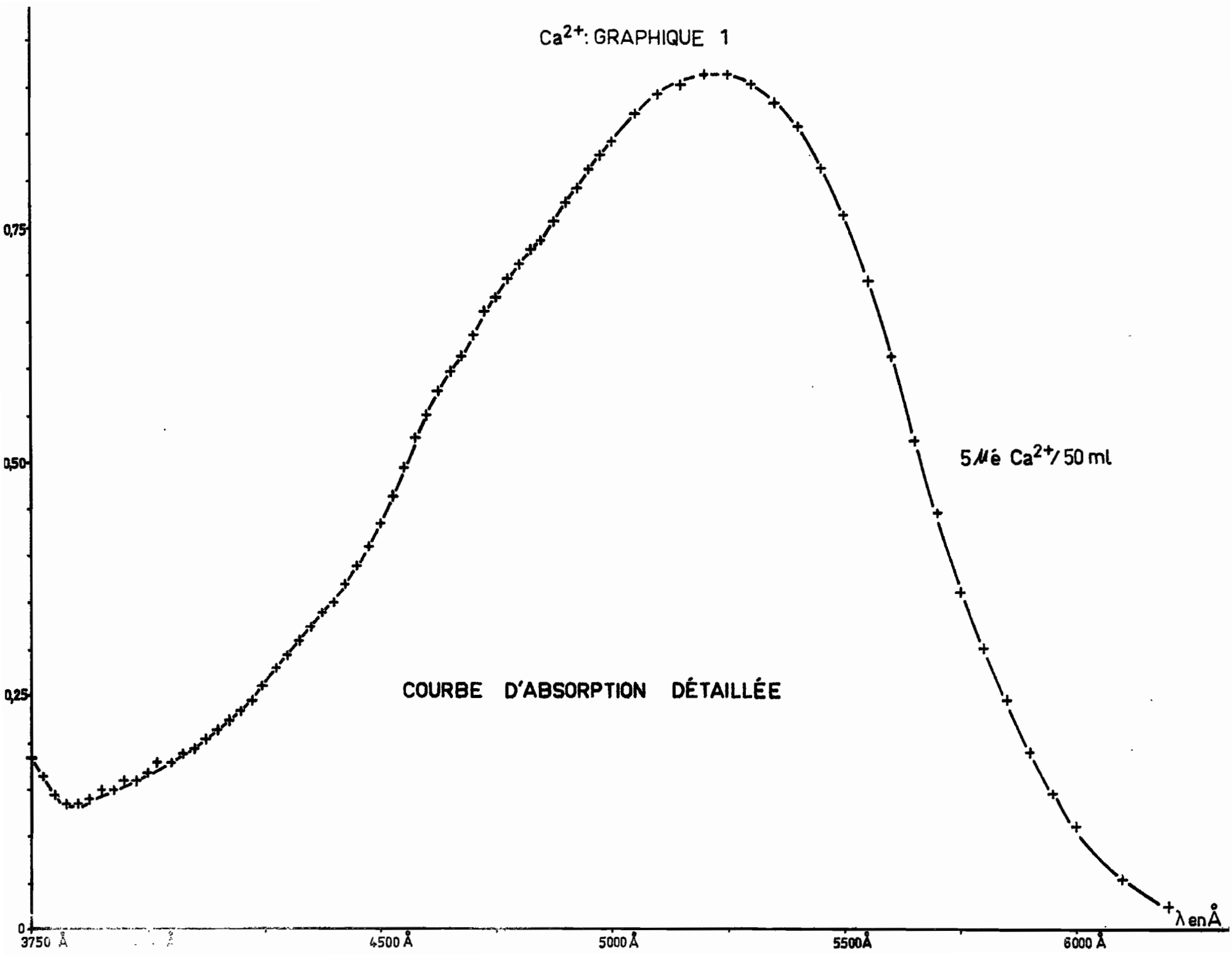
Coefficient d'extinction molaire :

$$D = 1,00 \text{ pour } 5,22 \text{ micro } \epsilon \text{ Ca(II)}/50 \text{ ml.}$$

$$\epsilon = \frac{2\,000\,000 \times 50}{5,22 \times 1\,000} = 19\,000.$$

La sensibilité est inférieure à celle du composé formé avec l'O. crésolphtaléine complexant (dont l'épsilon est voisin de 30 000), mais ce dernier réactif complexe également Mg(II), le strontium Sr(II) et le baryum Ba(II).

Ca<sup>2+</sup>: GRAPHIQUE 1

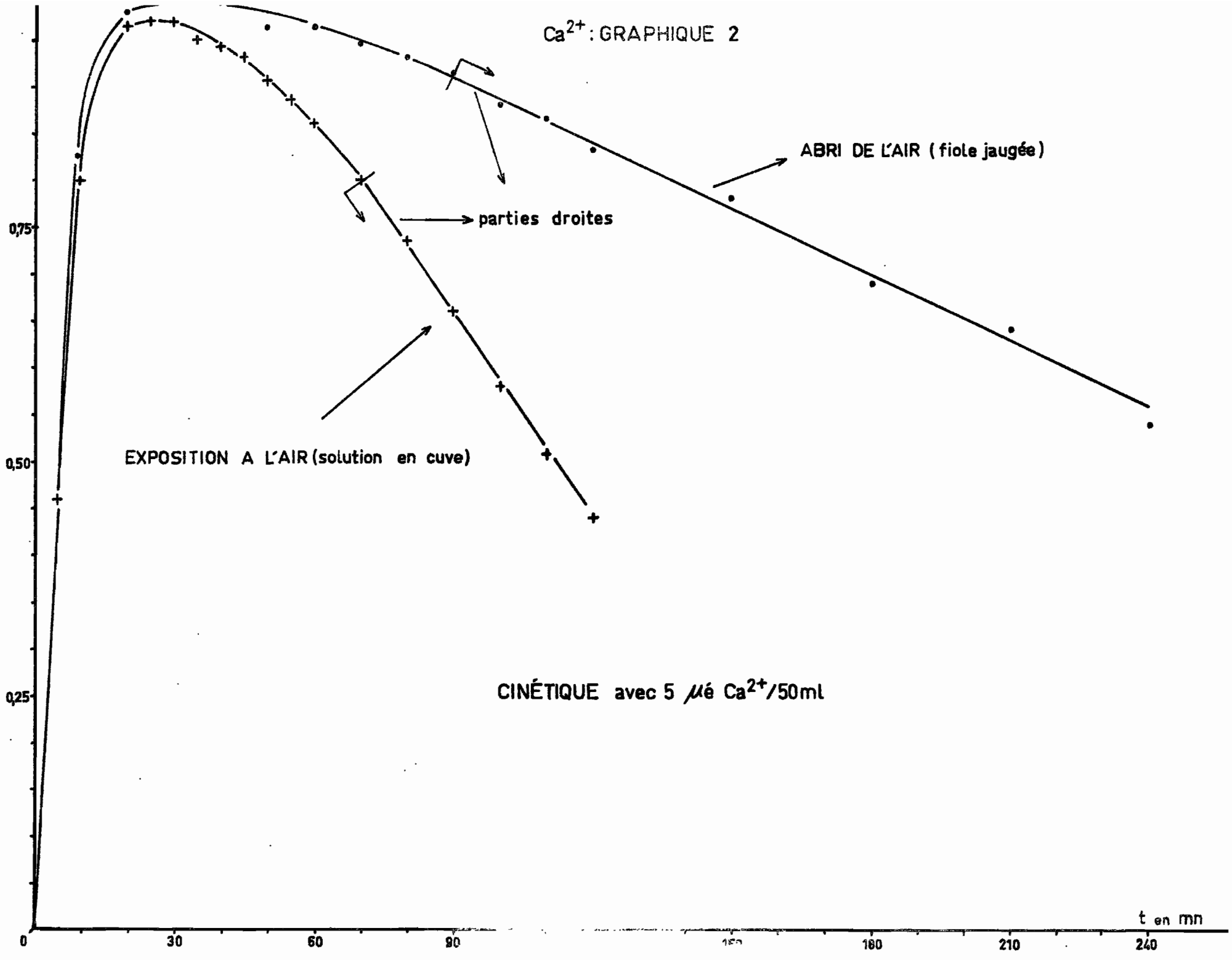


COURBE D'ABSORPTION DÉTAILLÉE

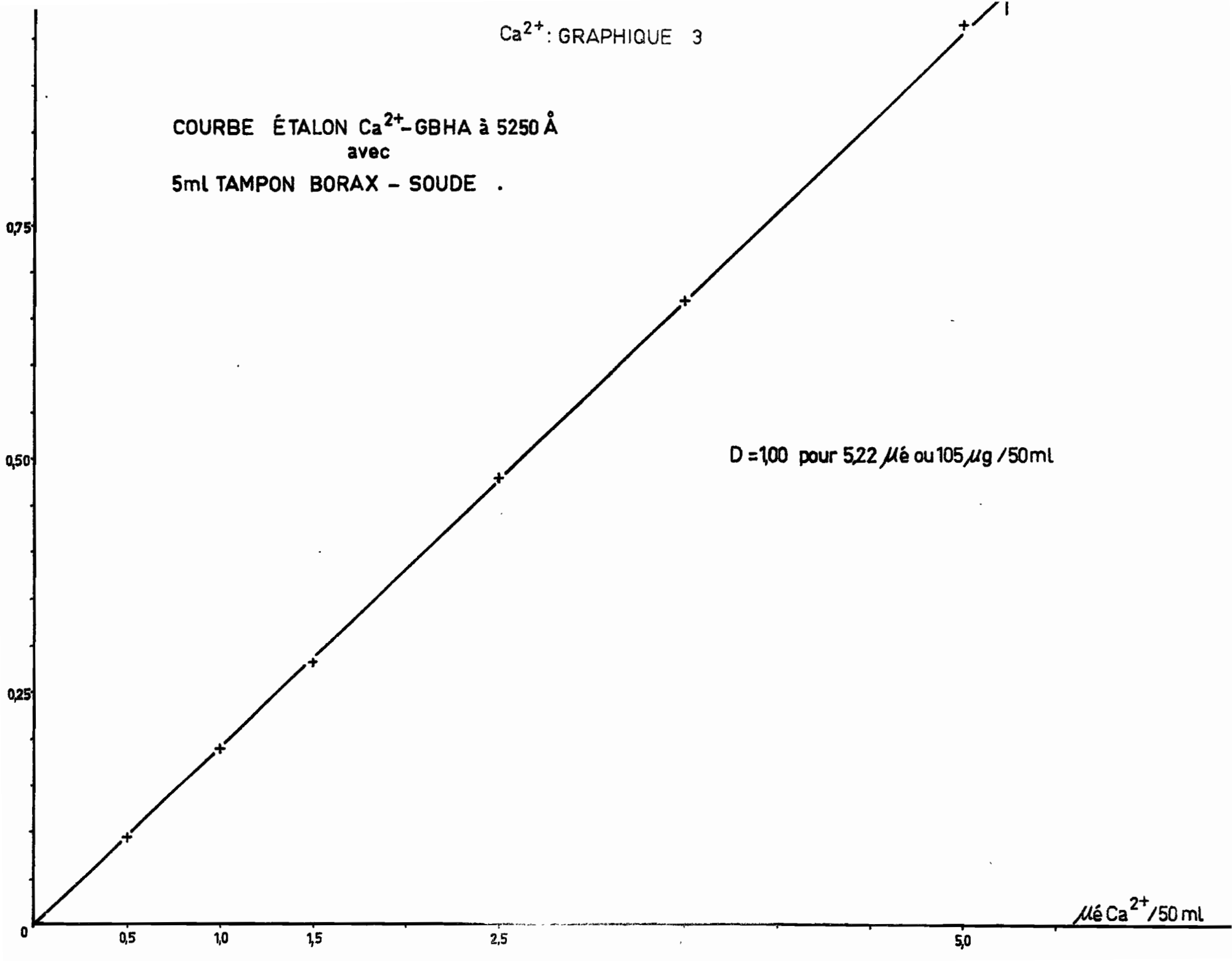
5 μé Ca<sup>2+</sup>/50 ml

λ en Å

Ca<sup>2+</sup> : GRAPHIQUE 2



COURBE ÉTALON Ca<sup>2+</sup>-GBHA à 5250 Å  
avec  
5ml TAMPON BORAX - SOUDE .





La précision que l'on obtient avec les concentrations correspondant aux points de la courbe d'étalonnage est de  $\pm 6\%$  environ (somme des erreurs sur le temps et l'écart à la droite).

Interférences des ions étrangers :

- Kerr indique qu'une quantité suffisante d'ions cyanure  $\text{CN}^-$  masque Fe(II) jusqu'à une concentration de 50 mg/l.

Nous avons examiné l'interférence des autres cations importants du groupe IIa, soit Mg(II) et Ba(II), ainsi que de l'hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonate).

Mg(II) ne gêne pratiquement pas jusqu'à 50 micro é ou 0,6 mg dans la prise d'essai (amenée avec les réactifs à 50 ml). Aux concentrations supérieures, la densité optique décroît (de 20 % environ pour 250 micro é ou 3 mg).

Sr(II) donne un complexe de même couleur que le calcium mais d'intensité moindre : 40 % environ de celle du Ca(II)- G.B.H.A.

Ba(II) ne donne qu'une faible coloration : au moins 30 fois moins que le calcium, les concentrations étant en micro équivalents, comme pour le strontium.

$\text{HCO}_3^-$  ne gêne pas (dans les limites de la précision de la méthode) jusqu'à au moins 75 micro é ou 4,6 mg.

Conclusion :

La meilleure méthode à l'heure actuelle aux points de vue précision et sensibilité pour le dosage des 4 principaux cations échangeables des sols,  $\text{H}^+$  excepté (qui forment un carré dans la classification périodique des éléments) est l'absorptiométrie atomique.

Ayant de nombreuses analyses de ces 4 cations à effectuer, nous avons jugé plus pratique de continuer la méthode volumétrique avec l'E.D.T.A. comme réactif, en adoptant le G.B.H.A. comme indicateur, méthode qui permet de manipuler de grandes séries d'échantillons à la suite.

Nous envisageons de faire des essais avec un spectrophotomètre de flamme moderne (non encore à notre disposition) pour comparer la rapidité et la précision.

La méthode colorimétrique décrite dans ce chapitre peut s'avérer très utilisable avec un appareil de dosage automatique.

Bibliographie spécialisée :

- The Spectrophotometric Determination of Microgram Amounts of Calcium. J.R.W.Kerr. Analyst, 85, 12- 1960, p. 867.
- Colorimetric Determination of Ultramicro Quantities of Calcium Using Glyoxal bis (2- hydroxyanil). K.T. Williams, J.R. Wilson. Anal.Chem., 33, 2- 1961, p. 244.
- Derivates of Glyoxal Bis (2- hydroxyanil) as Direct Calcium Reagents. F. Lindstrom, C.W. Milligan. Anal.Chem., 36, 6- 1964, p. 1334.
- Spectrophotometric Determination of Calcium in Milk Using 2,2'-(Ethanediylidenedithio)diphenol or Glyoxal Bis (2-hydroxyanil). T.A. Nickerson, E.E. Moore, A.A. Zimmer. Anal. Chem. 36, 7- 1964, p. 1676.
- Spectrophotometric Determination of Calcium in Uranium Using Glyoxal Bis -(2- Hydroxyanil). A. Abrão. Anal.Chem. 37, 3- 1965, p. 437.
- Spectrophotometric Determination of Ultramicro Quantities of Calcium in KCl. A. Glasner, S. Skurnik. Israël Journal of Chemistry 2, 1964. p. 363.
- Mechanism of Color Fading in the Direct Spectrophotometric Method for Calcium Using Glyoxal Bis (2- Hydroxyanil). F. Lindstrom, C.W. Milligan. Anal.Chem. 39, 1- 1967, p. 132.
- Appréciations des conditions de la nutrition minérale des plantes basée sur l'analyse des sucres extraits des tissus conducteurs. W. Routchenko. Ann.Agron. 18, 4, p. 361. Dosage du calcium : p. 379.

- C H L O R U R E -

Le chlore constitue environ le 1/2000 en poids de la lithosphère, où il se présente uniquement au degré d'oxydation 1-, c'est-à-dire à l'état de chlorure.

Comme le sodium, le magnésium, le brome..., le chlore est généralement extrait de l'eau de mer, où il constitue un peu moins de la 1/50e partie pondérale (il est ici le 3e élément après l'oxygène et l'hydrogène).

Réactions du Cl (I-) :

1) Baso - acidité :

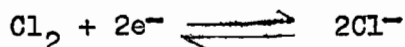
$$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}^+ \quad \text{pK} = 3,7 \text{ (déterminé dans l'éthanol).}$$

La solution aqueuse de HCl est donc celle d'un acide fort (ou complètement ionisé).

HCl pur est un gaz : le chlorure d'hydrogène, de P<sub>EB</sub> : -112°C, très soluble dans l'eau avec laquelle il forme un mélange azéotropique bouillant à 107, 47°C, de concentration 5,5 N.

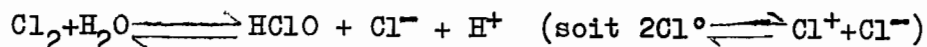
2) Oxydo - réduction :

Tous les degrés rédox de 1- à 7+ existent pour le chlore, sauf 2+



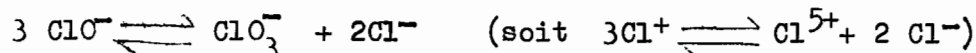
La réaction (dans le sens de droite à gauche) peut être utilisée en colorimétrie, le chlore élément donnant un composé coloré avec l'orthotolidine, et d'autre part décolorant le méthyl orange ; dans ce dernier cas, c'est une diminution de densité optique qui est alors mesurée.

$\text{Cl}_2$  n'existe qu'en milieu acide ; en milieu neutre ou basique, il se dismute selon :

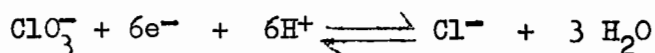


(HClO : acide hypochloreux, est dissocié > pH 7,5 en  $\text{ClO}^-$  : hypochlorite, et  $\text{H}^+$ ).

A chaud,  $\text{ClO}^-$  se dismute à son tour :



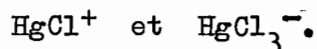
En milieu très acide, le chlorate  $\text{ClO}_3^-$  peut être réduit (par  $\text{HNO}_2$  par exemple) :



### 3) Complexation :

$\text{Cl}^-$  donne de nombreux complexes, en général peu stables. Ceux formés avec le Fe (III) ou le palladium Pd (II), ainsi qu'avec la brucine (corps toxique, déjà vu à Nitrate) ou la diphénylamine  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  plus  $\text{NO}_3^-$ , sont utilisés en colorimétrie directe, mais leur sensibilité est faible.

Un certain nombre de chlorures solubles sont peu dissociés : ceux de cadmium  $\text{Cd Cl}_2$ , plomb  $\text{Pb Cl}_2$ , thalliques  $\text{Tl Cl}_3$  et surtout mercuriques  $\text{Hg Cl}_2$ . Ce fait est mis à profit dans la colorimétrie indirecte dans laquelle  $\text{Cl}^-$  déplace un anion lié à  $\text{Hg}^{2+}$  (moins solidement que dans  $\text{HgCl}_2$ ). Trois composés mercuriques sont ainsi utilisés : le diphénylcarbazonate, le chloranilate et le thiocyanate  $\text{SCN}^-$ . Un excès d'ions chlorure aboutit au complexe  $\text{Hg Cl}_4^{2-}$ , il existe aussi les intermédiaires :



### 4) Précipitation :

Après le chlorure mercurique  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , c'est le chlorure d'argent  $\text{AgCl}$  qui est le chlorure le moins soluble. Ce dernier est très employé, non seulement en gravimétrie, en volumétrie, mais également en colorimétrie indirecte, toujours par déplacement d'un anion lié à  $\text{Ag}^+$  : iodate  $\text{IO}_3^-$ , chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  ou dithizonate.

N o t e :

AgCl, comme le bromure d'argent AgBr (à l'inverse de l'iodure AgI), se redissolvent dans  $\text{NH}_3$  quand celui-ci est en concentration supérieure à un seuil donné, par formation de complexes  $\text{Ag NH}_3^+$  et  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

5) Extraction :

De nombreux chlorures sont solubles dans des solvants organiques très peu ou non dissociants, en milieu HCl assez concentré, par exemple Fe(III) à l'état d'acide chloroferrique  $\text{HFeCl}_4$ . Ceci est mis à profit dans la séparation d'ions gênants. On peut extraire aussi, puis doser colorimétriquement, les paires d'ions formés des anions chlorométalliques avec des cations - acides conjugués de colorants basiques, la sensibilité est alors souvent très élevée, mais les modes opératoires sont assez délicats.

Principe de la méthode colorimétrique :

Nous avons essayé la méthode la plus utilisée, c'est-à-dire le déplacement de  $\text{SCN}^-$  dans  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  incolore par  $\text{Cl}^-$ . Il y aura autant de micro é d'ions  $\text{SCN}^-$  dans la solution que l'on y a versé de  $\text{Cl}^-$ , car la réaction est pratiquement quantitative.

Ensuite, l'addition d'ions Fe(III) en milieu acide (cf. chapitre Fer) donne une coloration rouge par formation de complexes ferrithiocyaniques; les 6 complexes possibles ont des intensités variables : de  $\text{Fe SCN}^{2+}$  à  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ . Le grand excès d'ions ferriques déplacera les équilibres vers les complexes peu "ligandés", spécialement  $\text{Fe SCN}^{2+}$ .

Rowe et Huang - Johns utilisent une solution saturée de thiocyanate mercurique dans l'éthanol. En effet, ce composé est très peu soluble dans l'eau, environ 0,7 g/l à 25°C, mais il l'est davantage dans certains solvants organiques, dont les alcools. Nous avons agité à l'aide d'un agitateur magnétique vers 25°C pendant  $1\text{h}\frac{1}{2}$  : 1 g de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  avec 100 ml d'éthanol dans un bécher recouvert d'un verre de montre, puis filtré sur verre fritté n° 4 préalablement taré. La quantité de thiocyanate mercurique dissoute correspond à une solubilité d'environ 4,5g/l, soit près de 7 fois plus que dans l'eau.

Nous avons adapté à la colorimétrie manuelle le mode opératoire employé au laboratoire de pédologie de Bondy.

Comme dans de nombreuses autres méthodes colorimétriques vues ci-dessus, le bromure  $\text{Br}^-$ , l'iodure  $\text{I}^-$  et le cyanure  $\text{CN}^-$  donnent la même réaction, c'est-à-dire que ces ions déplacent aussi  $\text{SCN}^-$  du thiocyanate mercurique.

Dans les sols et les eaux naturelles, les ions  $\text{CN}^-$  et  $\text{SCN}^-$  étant inexistantes, c'est donc la somme des halogénures ( $\text{F}^-$  excepté) qui est ainsi obtenue. Comme  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$  sont à l'état de traces, ils ne gênent donc pratiquement pas.

Réactifs:

Thiocyanate mercurique solution 1 :

Cf ci-dessus.

Thiocyanate mercurique solution 2 :

Idem en partant de 0,35g  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  p.a., toujours dans 100ml d'éthanol, puis élimination de la phase solide restante.

Solution d'ions ferriques :

60g. alun de fer et d'ammonium  $\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  dans  $\text{HNO}_3$  environ 6 N ( $d=1,33$  ou 11,4 M p.a. au 1/2).

Ne pas sécher l'alun, même en dessiccateur.

Filtrer sur verre fritté n°4, car  $\text{HNO}_3$  attaque la cellulose.

Solution étalon mère de  $\text{Cl}^-$  :

Peser 2,984g. de chlorure de potassium  $\text{KCl}$  p.a. préalablement séché une nuit à  $105^\circ\text{C}$ . Amener à 1 l.

Cette solution contient 40 micro é  $\text{Cl}^-/\text{ml}$ .

Solution étalon diluée de  $\text{Cl}^-$ :

Diluer la solution mère 10 fois.

Cette solution contient 4 micro é  $\text{Cl}^-$ /ml.

Courbe d'absorption :

a) Globale :  $\text{Cl}^-$  graphique 1

Dans une fiole jaugée de 50 ml, verser, dans l'ordre :

10 ml de solution étalon diluée, soit 40 micro é  $\text{Cl}^-$

Compléter à 25 ml avec  $\text{H}_2\text{O}$

2 ml solution thiocyanate mercurique n°1

Agiter une minute

5 ml de solution ferrique.

Amener à 50 ml.

Colorimétrer après 10 minutes d'après un témoin.

b) Détaillée :  $\text{Cl}^-$  graphique 2

Avec également 40 micro é  $\text{Cl}^-$  et 2 ml solution  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  n°1.

Le maximum est atteint à 460 nm.

Cinétique :  $\text{Cl}^-$  graphique 3

Avec 15 ml de solution étalon diluée, soit 60 micro é  $\text{Cl}^-$  et 2 ml solution de thiocyanate mercurique n°2.

La coloration est pratiquement stable de 10 minutes à près d'une journée, puis décroît assez et de plus en plus lentement. Au bout de 9 jours, il ne reste qu'1/6 de la densité optique de départ.

Charlot indique que  $\text{Fe}^{3+}$  est réduit peu à peu par  $\text{SCN}^-$ , ce qui entraîne la destruction lente de la coloration, surtout à la lumière solaire.

Courbes d'étalonnage :

Les points des courbes supérieures représentent une gamme faite avec la solution de thiocyanate mercurique n°1.

Les croix + (courbes intermédiaires) sont obtenues avec la solution de Hg (SCN)<sub>2</sub> n°2, le jour même de sa préparation.

Les croix X (courbes inférieures) représentent la même gamme avec la solution de thiocyanate mercurique n°2, mais 39 jours après. Cette solution a donc diminué de titre, et, même au départ, devait être moins concentrée que la n°1.

Courbes n°I : Cl<sup>-</sup> graphique 4.

Elles sont tracées en coordonnées arithmétiques, comme celles des autres éléments.

Nous voyons qu'elles croissent de moins en moins, ce qui nous a fait songer à transformer les unités des abscisses.

Courbes n°II : Cl<sup>-</sup> graphique 5

Elles sont tracées sur du papier semi-logarithmique.

Leur forme est grossièrement symétrique (par rapport à des droites) à celles obtenues sur le graphique précédent. Nous ne pouvons pas non plus apporter de déduction satisfaisante.

Courbes n°III : Cl<sup>-</sup> graphique 6

Nous n'avons tracés que 2 courbes : une pour chaque solution de thiocyanate mercurique.

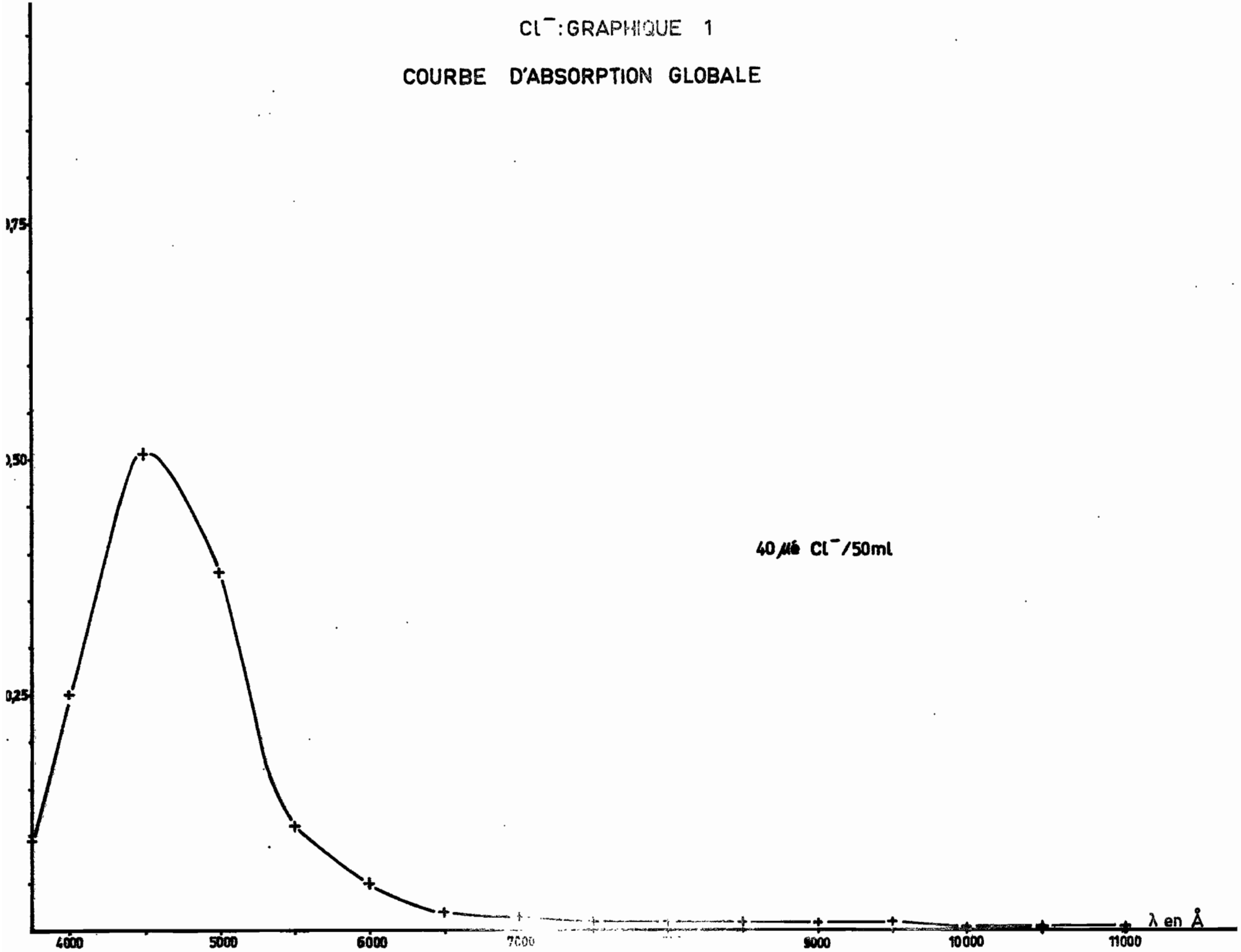
Dans les 2 cas (pour chacune des courbes) il semble que l'on ait 2 droites se coupant vers 40 micro équivalents SCN<sup>-</sup> dans 50 ml, la 2e de pente inférieure à la 1ère.

Nous pouvons alors suggérer une hypothèse : nous avons peut-être affaire, dans les limites des concentrations étudiées, à 2 équilibres successifs, par exemple :

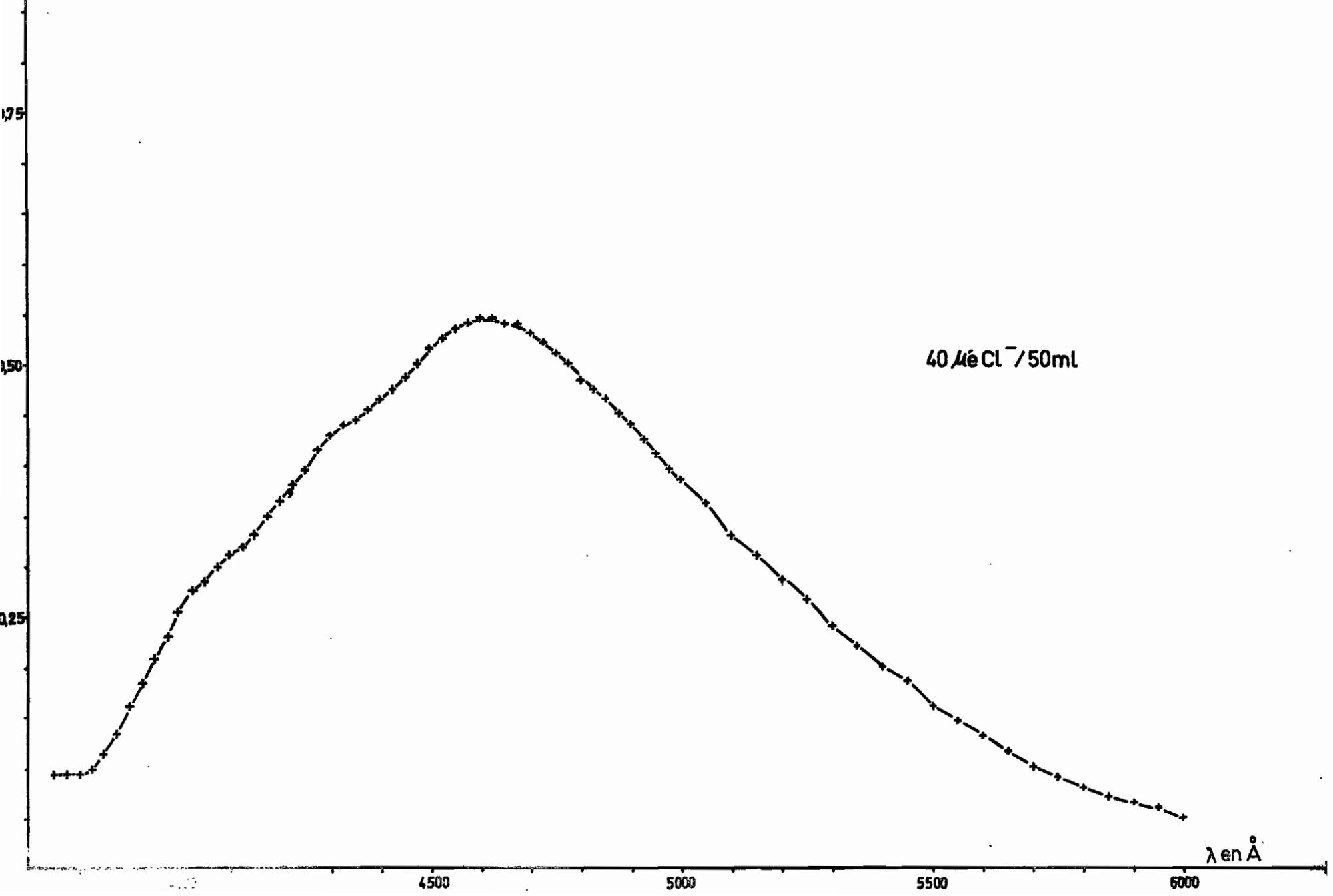


Cl<sup>-</sup>: GRAPHIQUE 1

COURBE D'ABSORPTION GLOBALE

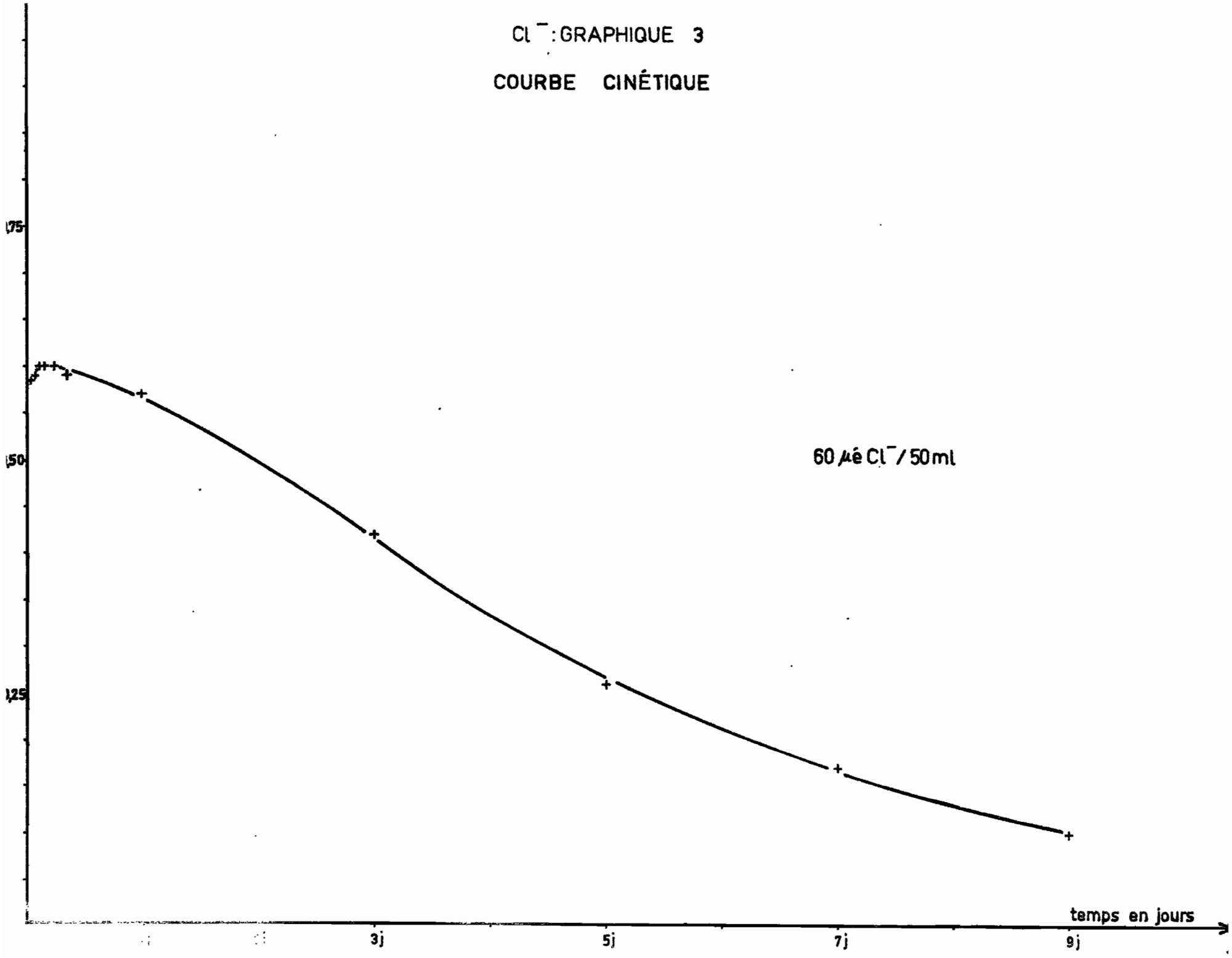


Cl<sup>-</sup>: GRAPHIQUE 2  
COURBE D'ABSORPTION DÉTAILLÉE

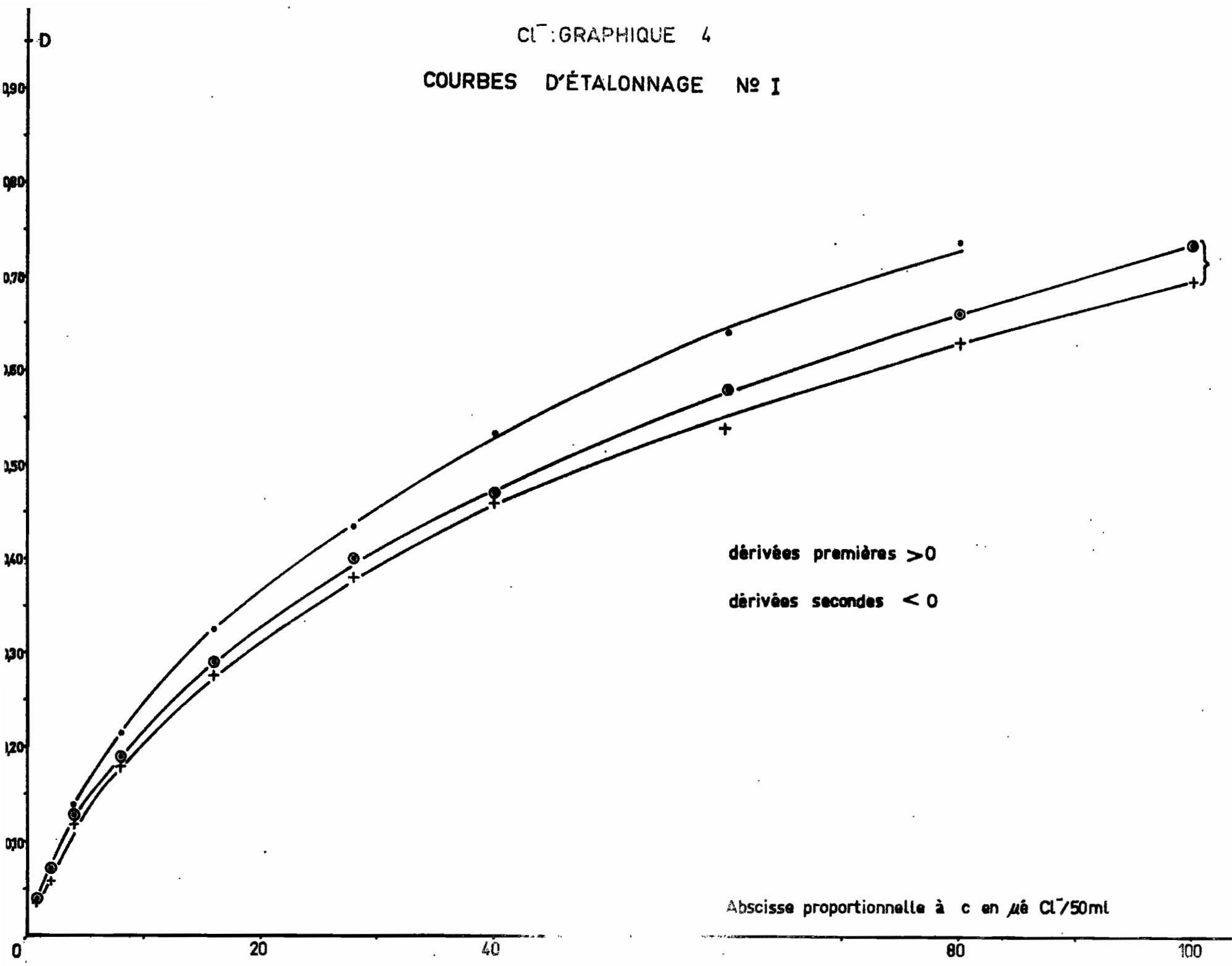


Cl<sup>-</sup>: GRAPHIQUE 3

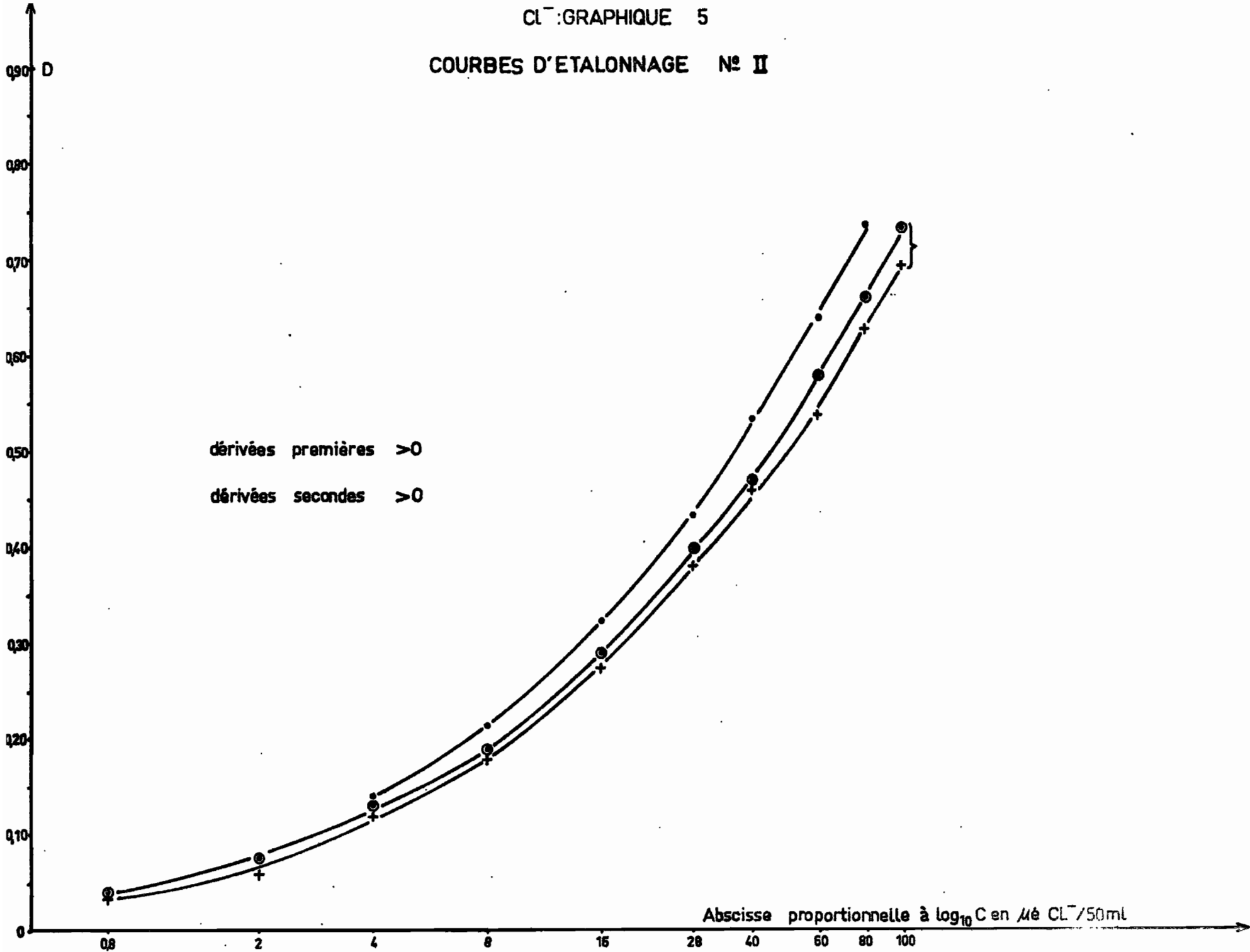
COURBE CINÉTIQUE



## COURBES D'ÉTALONNAGE N° I

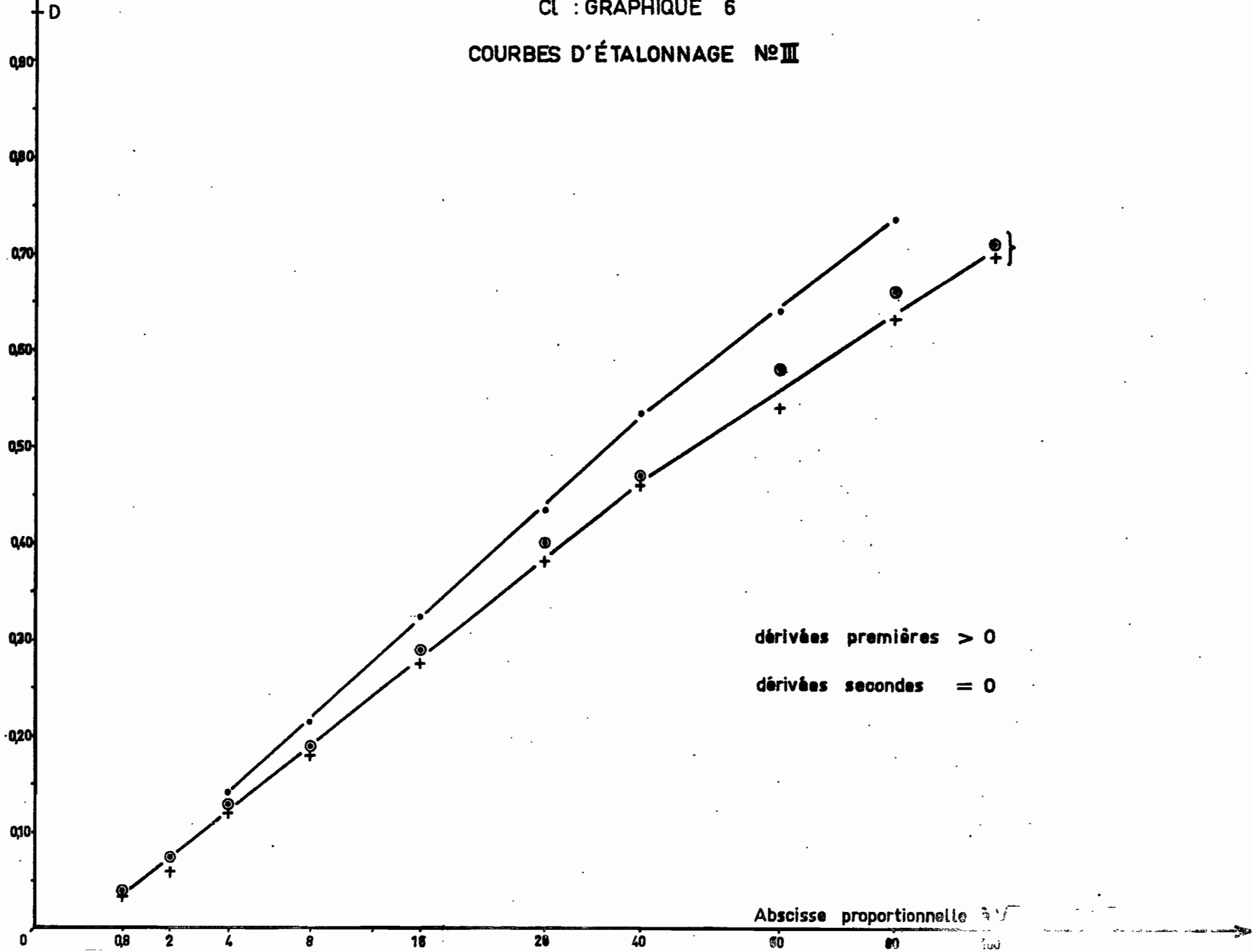


## COURBES D'ETALONNAGE N° II

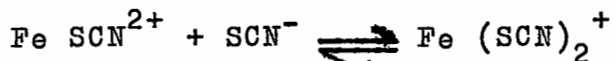


Cl<sup>-</sup>: GRAPHIQUE 6

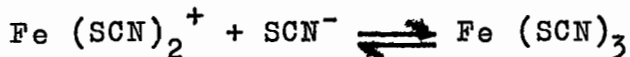
COURBES D'ÉTALONNAGE N° III



- Pour la 1ère droite, de pente la plus forte, c'est-à-dire entre 0,8 et 40 micro é SCN<sup>-</sup> (provenant de la même quantité - en équivalent-de Cl<sup>-</sup>) dans 50 ml :



- Pour la 2ème droite, entre 40 et 100 micro é SCN<sup>-</sup>/50 ml :



- - A 40 micro é SCN<sup>-</sup>/50 ml : Fe (SCN)<sub>2</sub><sup>+</sup> serait probablement la forme prédominante, et l'on aurait égalité de concentrations des complexes avec 1 ligand de plus et 1 de moins, soit (Fe (SCN)<sup>2+</sup>) = (Fe (SCN)<sub>3</sub>).

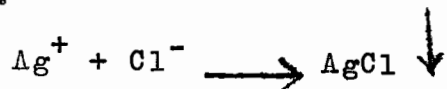
- On pourrait avoir, si cette hypothèse est exacte, 6 droites consécutives (une par ligand SCN<sup>-</sup>) correspondant aux 6 équilibres possibles (cf paragraphe Principe ci-dessus).

Conclusion :

La méthode décrite ci-dessus donne des résultats variant avec chaque solution éthanolique de Hg (SCN)<sub>2</sub>, ce qui, avec la forme des courbes en coordonnées arithmétiques, oblige à repasser à chaque série de dosages de nombreuses solutions d'étalonnage. D'autre part, le calcul en découlant est également long, puisqu'il faut obligatoirement se référer à la courbe pour chaque solution de concentration inconnue.

Ne disposant pas actuellement de colorimètre automatique, nous dosons la somme des 3 halogénures - considérée comme uniquement en Cl<sup>-</sup> par volumétrie avec des ions Ag<sup>+</sup> en présence de chromate : méthode de Mohr :

AgCl précipite en premier lieu (car plus insoluble) et Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ensuite selon :



rouge

L'addition de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> permet de mieux voir

le virage et de tamponner le milieu réactionnel vers pH 8, le chromate d'argent étant soluble vers les milieux acides.

Le dosage doit être effectué à la lumière diffuse. Le virage peut être observé plus facilement si l'on empêche la floculation du précipité. Pour cela, ajouter 2 ml de dextrine à 2%, et utiliser du nitrate d'argent de concentration au plus égale à N/50.

Bibliographie spécialisée :

- Wickbold Combustion and Spectrophotometric Analysis Procedure for Trace Amounts of Organic Chlorine in Viscous Polybutene Polymers. R.D. Rowe. Anal. Chem., 3 - 1965, p. 368.
- Simultaneous determination of fluorine and chlorine in silicate rocks by a rapid spectrophotometric method. W.H. Huang, W.D. Johns. Anal. Chim. Acta, 4 - 1967, p. 508.



### Ferreux Fe (II) et ferrique Fe (III).

Le fer constitue environ le 1/20 en poids de la lithosphère, un peu plus à l'état ferreux que ferrique.

Dans les sols, il est presque toujours à l'état ferrique, seul stable à l'air. On rencontre dans les roches un oxyde mixte, la magnétite:  $Fe_3O_4$ .

Dans les eaux naturelles par contre, qui ont un pH proche de la neutralité, le fer est presque entièrement à l'état d'ions ferreux.

Dans les météorites ferreuses, et nous supposons aussi, au centre de la Terre, le fer est l'élément prédominant (avant même l'oxygène), ici à l'état métallique, c'est-à-dire au degré rédox 0.

#### Réactions du fer :

##### 1° Baso-acidité :

Fe (II) précipite à l'état d'hydroxyde  $Fe(OH)_2$  blanc :

à pH 7,5, il reste  $10^{-2}M$  de Fe (II) en solution aqueuse

" 8,5, il n'en reste donc que  $10^{-4}M$ .

" 10,5 " " "  $10^{-8}M$ , soit < 1 microg/l.

Fe (III) précipite à l'état d'hydroxyde  $Fe(OH)_3$  rouille :

à pH 2, il reste  $10^{-2}M$  de Fe (III) en solution aqueuse

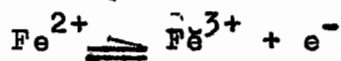
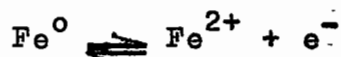
" 3, il n'en reste donc que  $10^{-5}M$

" 4, " " "  $10^{-8}M$

Le mélange de Fe (II) et de Fe (III) donne des précipités mixtes verts  $Fe_3(OH)_8$  ou noirs  $Fe_4(OH)_{10}$ .

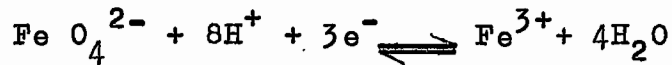
##### 2° Oxydo-réduction :

Il est très facile de passer du métal au fer ferreux, ainsi que de ce dernier à l'ion ferrique, et vice-versa.



Cette dernière réaction est très souvent utilisée en analyse, volumétrique ou colorimétrique.

Le fer présente de plus le degré rédox 6+ dans les ferrates, très oxydants et donc instables.



### 3) Complexation :

Certains corps donnent des complexes avec Fe (II) et Fe (III), comme l'oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , le cyanure  $\text{CN}^-$  et les composés oxhydrilés organiques.

D'autres ne forment de complexes qu'avec l'un des 2 ions seulement, soit :

- Avec  $\text{Fe}^{2+}$  : l'ammoniac  $\text{NH}_3$  et la 1,10 phénanthroline par exemple, ce dernier étant très coloré.
- Avec  $\text{Fe}^{3+}$  : les ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$  (cf. chapitre Chlorure), fluorure  $\text{F}^-$  (ce dernier donnant une série de complexes incolores, est très utilisé pour le "masquage" du fer ferrique),

En plus des hydroxydes, de nombreux composés (oxalates, phosphates) sont très peu solubles dans l'eau.

### Choix des méthodes.

Des nombreux complexes sont colorés, et il est possible de doser l'un des 2 degrés rédox seulement, par exemple Fe(II), sans toucher au Fe (III).

Une grande variété de corps ont été utilisés pour le dosage colorimétrique du fer.

L'une des méthodes les plus connues emploie la 1,10 phénanthroline (ou ortho phénanthroline); c'est celle que nous adoptons couramment. Nous avons cependant essayé le complexe formé avec la 2, 4, 6 tripyridyl -s- triazine ou T P T Z, qui donne une sensibilité environ 2 fois plus grande.

---

### I Méthode à l'orthophénanthroline.

#### Principe

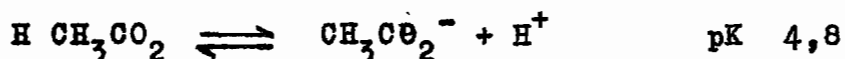
L'orthophénanthroline - en abréviation oph - donne avec le Fe (II) un chelate rouge contenant 3 molécules d'oph. pour 1 ion ferreux.  $\text{Fe}^{2+}$  occupe le centre de l'octaèdre régulier, les 6 atomes N constituant les 6 sommets et fournissant par leurs doublets libres d'électrons (1 par atome d'azote) les liaisons de coordination assurant la cohésion de l'ensemble.

Les 2N d'une même molécule d'oph. sont évidemment contigus.

On ne peut avoir de représentation plane qui soit correcte et simple en même temps.

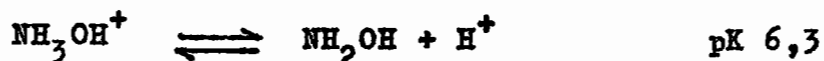
Le complexe formé est stable entre les pH 2 et 9. Vers pH 3,5, qui est le milieu utilisé habituellement, la coloration atteint son équilibre au bout d'1 h. environ.

Nous avons essayé un autre tampon, acétique, employé pour le dosage de l'aluminium, de pH plus élevé : 5,9 à 6,0. Comme nous sommes donc au-dessus du pK de l'équilibre.

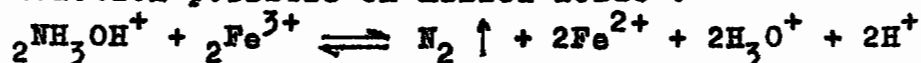


l'effet tampon sera meilleur si nous partons d'un milieu très acide. Or, c'est toujours le cas pour la mise en solution du fer ferrique, et donc pour le dosage du fer dans les sols. D'autre part, nous verrons que nous obtenons alors le maximum de densité optique au bout de 10mm seulement.

Le corps employé pour réduire Fe (III) en Fe (II) est le chlorure d'hydroxylaminium.



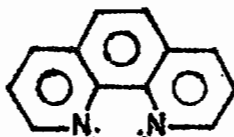
Réaction possible en milieu acide :



Remarques : Certains auteurs utilisent l'hydroquinone comme réducteur.

La 1-10 phénanthroline est parfois remplacée par certains de ses dérivés

Formule de l'oph. :



Les points près des N représentent les électrons des doublets libres.

Réactifs :

Solution de chlorure d'orthophénanthroline :

$C_{12}H_9N_2Cl \cdot H_2O$  à 5g/l.

Solution de chlorure d'hydroxylamine (réductrice) :

$NH_2OH \cdot Cl$  à 100g/l.

Solution tampon de pH 5,9 - 6,0 :

320g acétate d'ammonium  $NH_4CH_3CO_2$  p.a.

25 ml acide acétique p.a.

Dans 1 litre

Solution étalon d'ions ferriques :

0,8635g d'alun de fer et d'ammonium  $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$   
non séché (perte de poids d'environ 10 % et coloration  
brune après 2 j. en dessiccateur).

Ajouter 5 ml  $H_2SO_4$  pur p.a. et 400 ml d'eau.

Dissoudre. Filtrer sur filtre à bande bleue et compléter à  
à 1l. 1 ml de cette soln contient 100 microg Fe (III).

Courbe d'absorption :

a) Globale :

Dans une fiole jaugée de 100ml, verser, dans l'ordre :

4 ml de soln. étalon de  $Fe^{3+}$

1 ml soln. réductrice.

30 ml tampon.

1 ml soln d'oph.

Ajuster. Homogénéiser.

Colorimétrer au bout de 10 mn.

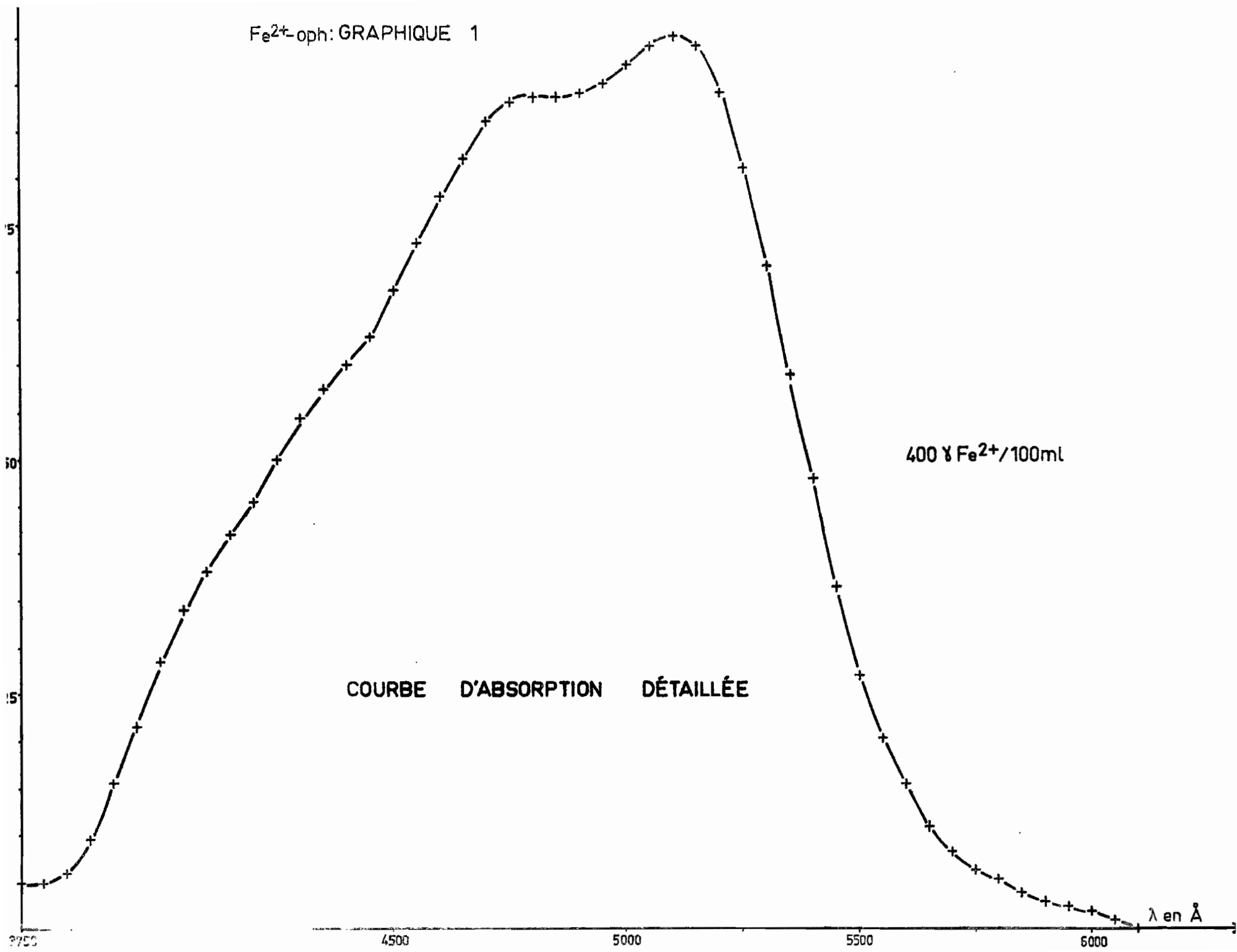
$d = 0$  de 610 à 1100 nm.

b) Détaillée : Fe - oph. : graphique 1

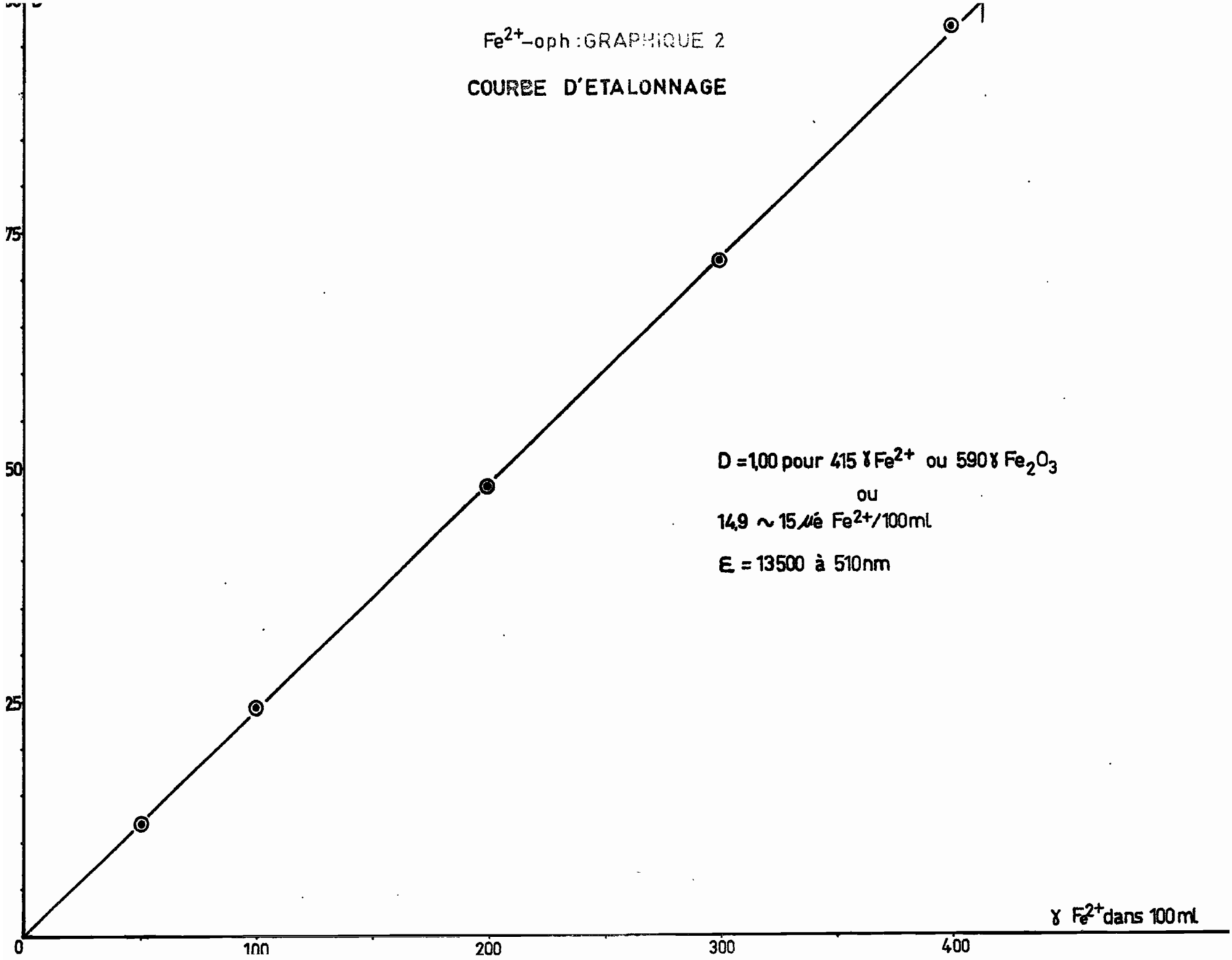
Le maximum est atteint à 510 nm.

Cinétique :

La coloration est stable de 10 minutes à au moins 4 jours.



Fe<sup>2+</sup>-oph : GRAPHIQUE 2  
COURBE D'ETALONNAGE



γ Fe<sup>2+</sup> dans 100 ml

Courbe d'étalonnage : Fe - oph. graphique 2.

Nous obtenons une très bonne droite

Influence du fer ferrique :

En l'absence de réducteur, c'est-à-dire avec Fe (III) au lieu de Fe (II), on n'obtient aucune coloration (comme le témoin).

Calculs :

Coefficient d'extinction molaire :

$$D = 1,00 \text{ pour } 415 \text{ microg ou } 14,9 \text{ micro } \epsilon \text{ Fe}^{2+} \\ \text{ou } 22,3 \text{ micro } \epsilon \text{ Fe}^{3+} \text{ ou } 590 \text{ microg Fe}_2\text{O}_3/100 \text{ ml.} \\ \xi = \frac{2\,000\,000 \times 100}{14,9 \times 1\,000} = 13\,500$$

Concentration dans la solu. finale :

$$\text{Fe}^{2+} \text{ méq/l} = \frac{0,149 d}{V}$$

Limite inférieure :

Obtenue pour  $d = 1$  et  $V = 50$  ml, soit 3 micro  $\epsilon$ /l

Pour une précision de 1 % environ, il faut avoir dans la prise d'essai entre 40 et 400 microg de  $\text{Fe}^{3+}$  (ou  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Applications :

Sols : fer total; fer libre, analyse triacide; solutions de sols. Eaux thermales et de rivières.

-----0-----

## II - Méthode au T P T Z

Principe :

Fe (II) donne avec le 2, 4, 6 - tri - (2 -pyridyl) - s - triazine un complexe bleu stable vers pH 3,5.

Réactifs :

Solution réductrice ( $\text{NH}_3\text{OHCl}$ ) :

La même que pour la méthode à l'oph.

Solution tampon de pH 3,5 :

Peser 250g d'acétate de sodium  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
ter environ 500 ml d' $\text{H}_2\text{O}$  distillée; dissoudre; puis ajouter  
145 ml d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  12N p.a. ( $d = 1,19$ ). Ajuster à  
1 litre.

Solution de T P T Z :

Peser 0,5g de 2, 4, 6 - tri - (2 - pyridyl) - s - triazine  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$ .

Dissoudre dans  $\text{HCl}$  N/10 et amener à 1 l également avec  
 $\text{HCl}$  N/10.

Solution étalon diluée de Fe (III) :

Partir de la soln mère à 100 microg Fe (III)/ml.

La diluer 20 fois, soit 5 microg Fe (III)/ml.

Courbe d'absorption

a) Globale :  $\text{Fe}^{2+}$  - T P T Z graphique 1.

Dans une fiole jaugée de 100 ml, verser, dans l'ordre :  
30 ml de solution étalon diluée de Fe (III), soit 150  
microg.

2 ml de solution réductrice.

25 ml de solution tampon pH 3,5

Agiter, attendre 5 mn.

Ajouter 10 ml solu. T P T Z

Ajuster. Bien mélanger.

Colorimétriser d'après un témoin après 20 mn d'attente.

b) Détaillée :  $\text{Fe}^{2+}$  - T P T Z graphique 2.

Le maximum est atteint à 600 nm.

Cinétique :

La coloration est stable de 20 mn à au moins 7 semaines.

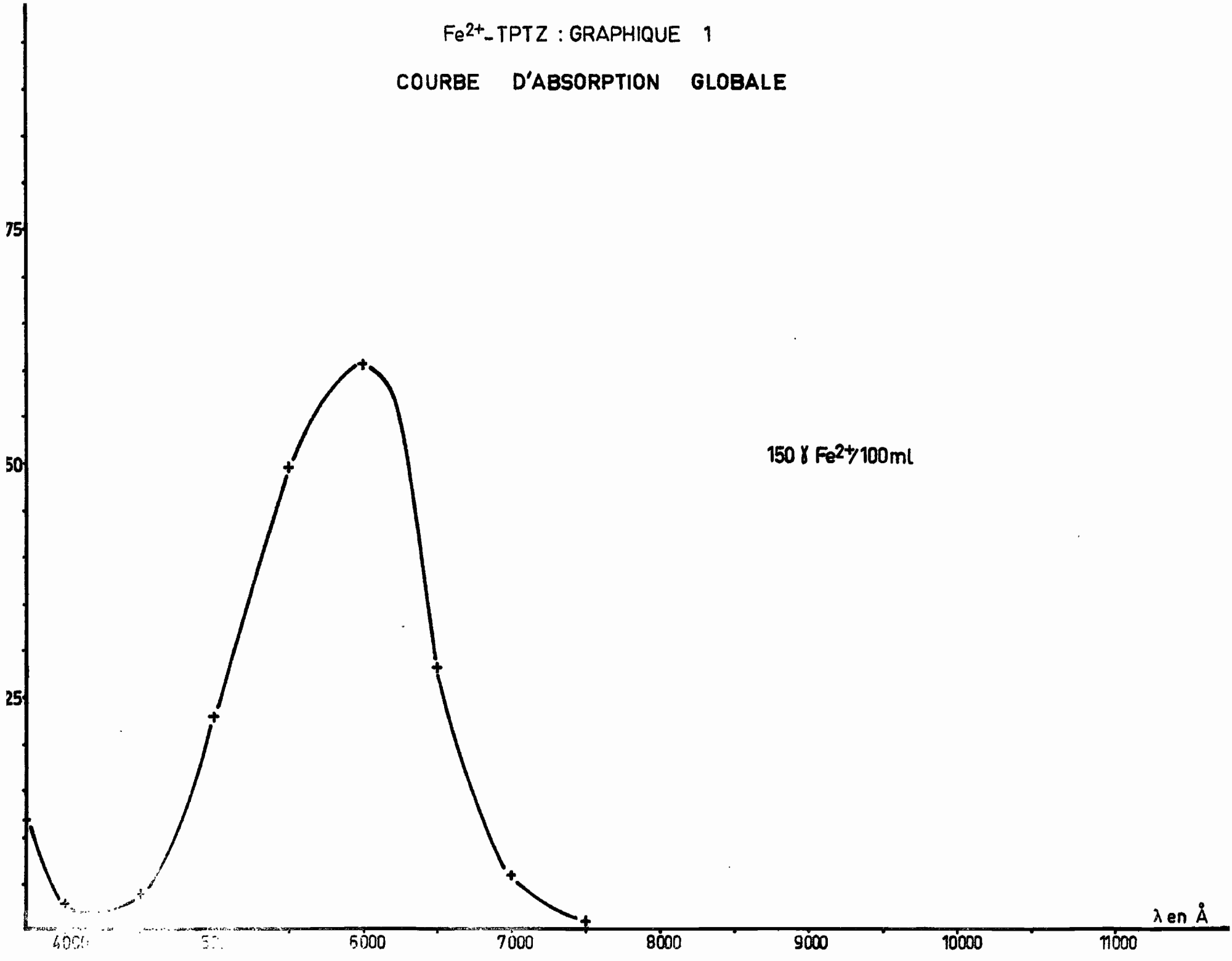
Courbe d'étalonnage :  $\text{Fe}^{2+}$  - T P T Z graphique 3.

Une droite correcte est obtenue.



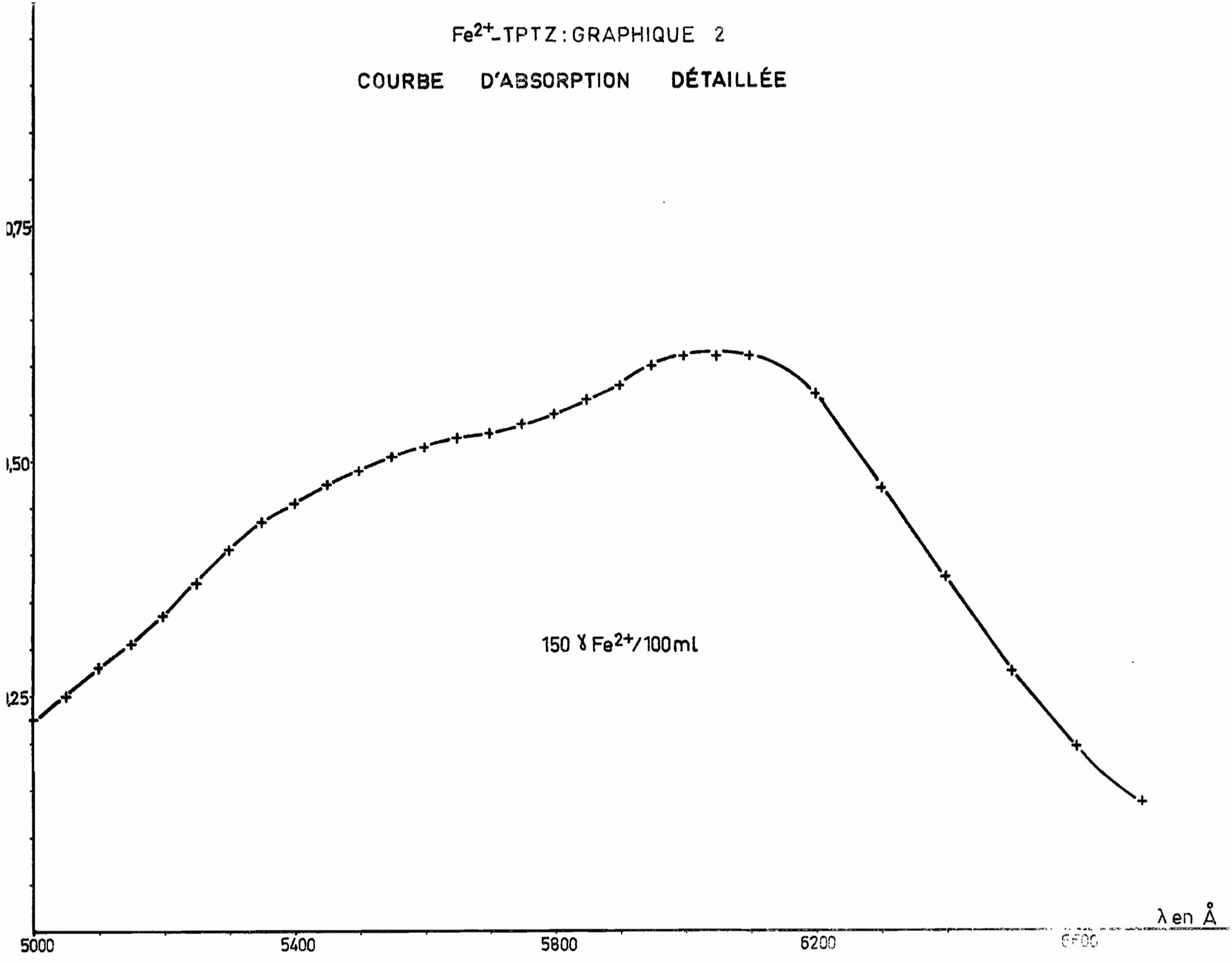
Fe<sup>2+</sup>-TPTZ : GRAPHIQUE 1

COURBE D'ABSORPTION GLOBALE



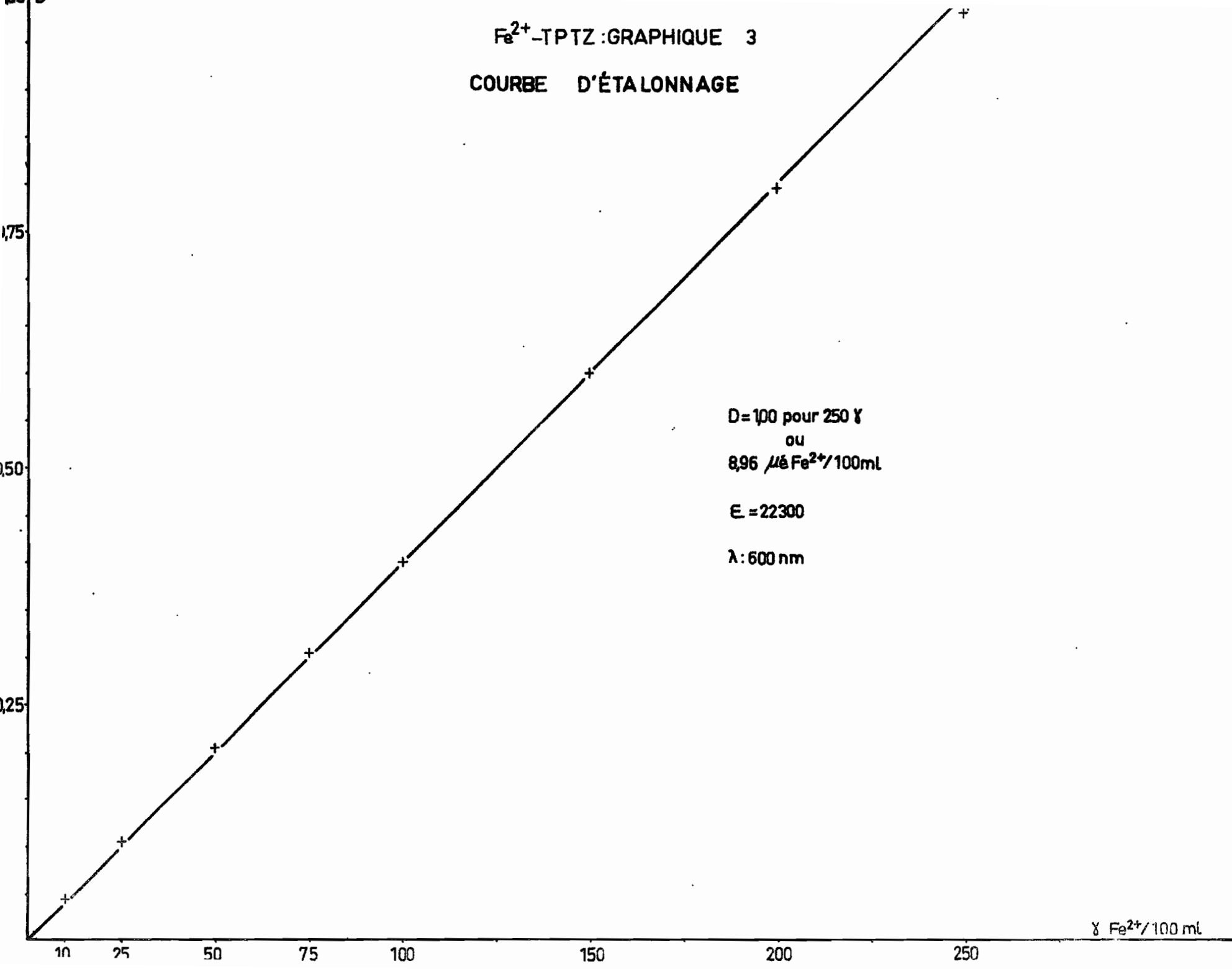
Fe<sup>2+</sup>-TPTZ: GRAPHIQUE 2

COURBE D'ABSORPTION DÉTAILLÉE



λ en Å

$\text{Fe}^{2+}$ -TPTZ: GRAPHIQUE 3  
COURBE D'ÉTALONNAGE



Influence d'autres corps :

250 microg de Ti (IV) ou 1 mg Al (III) n'interfèrent pas.

Par contre, sans réducteur, soit : avec 150 microg de Fe (III) au lieu de la même quantité de Fe (II), on obtient une coloration également bleue, avec  $D = 0,13$ , après 20 mn, et augmentant avec le temps:  $D = 0,30$  au bout de 24 h; ensuite : stabilité.

Fe (II) donne ici  $D = 0,60$ .

Après 20 mn : 4 à 5 Fe (III) = 1 Fe (II)

De 1 à 28 j. (minimum) : 2 Fe (III) = 1 Fe (II).

Calculs : Fe = 55,85

Coefficient d'extinction molaire :

$D = 1,00$  pour 250 microg ou 8,96 micro é  $Fe^{2+}/100$  ml

$$\epsilon = \frac{55\ 850\ 000 \times 100}{250 \times 1000} = 22\ 300$$

Conclusion :

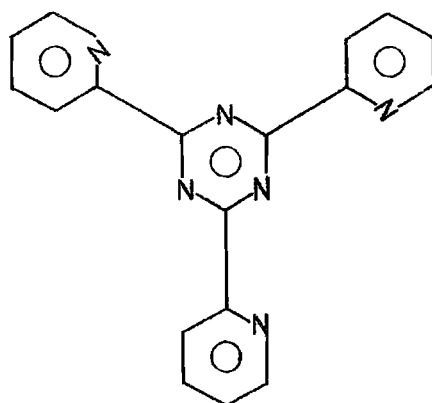
La méthode au TPTZ est plus sensible que celle à l'orthophénanthroline (environ les 5/3), mais on ne peut l'utiliser pour doser Fe (II) et Fe (III) en présence l'un de l'autre. Nous ne l'appliquons donc pas.

Bibliographie spécialisée :

- Le fer dans les sols. P. Ségalen. Publication ORSTOM.
- Extraction of the 1,10 - phenanthroline, 4,7 - diphenyl 1,10 phenanthroline, and 2, 4, 6 tripyridyl - sym - triazine complexes of iron (II) in propylene carbonate. Application to the determination of iron in sea water and aluminium alloy. B.G. Stephens, H.A. Suddeth. Anal.Chem., 10 - 1967, p. 1478.

Note :

Formule du B.P.P.Z. :

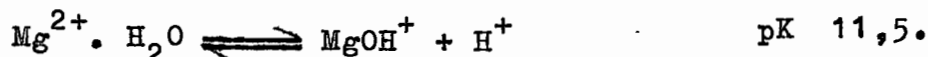


- M A G N E S I U M -

Le magnésium constitue environ le 1/50 en poids de la lithosphère, où il est le 8e élément. Il se présente alors uniquement, comme en solution, au seul degré d'oxydation 2+.

Réactions du Mg(II) :

1) Baso-acidité :



Au-dessus de pH 11,5, on a donc en solution aqueuse  $\text{MgOH}^+$ .

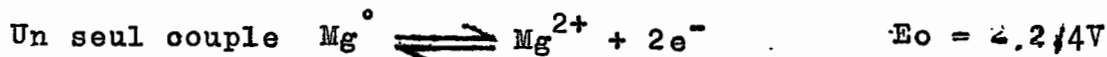
$\text{Mg(II)}$  précipite à l'état d'hydroxyde  $\text{Mg(OH)}_2$  blanc :

à pH 10,6, il ne reste en solution aqueuse que  $10^{-2}\text{M}$  de  $\text{Mg}^{2+}$

" 11,6, il ne reste donc que  $10^{-4}\text{M}$  de  $\text{MgOH}^+$

" 12,6,            "-             $10^{-6}$             "

2) Oxydo-réduction :



Le métal est extrêmement réducteur, il réduit  $\text{H}^+$  lentement dans l'eau, rapidement en milieu acide.

3) Complexation :

Quelques complexes stables : tartrate, métaphosphate, avec l'EDTA, ... tous incolores.

L'un des complexes colorés les moins instables est celui formé avec le noir ériochrome T, mais ce dernier réactif complexe également les alcalino-terreux  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$  et  $\text{Ba(II)}$ .

4) Précipitation :

2 composés sont particulièrement utilisés en analyse gravimétrique : l'orthophosphate de magnésium et d'ammonium  $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4$ , et l'oxinate : 8 hydroxyquinoléinate. Ils sont tous 2 moins solubles dans l'eau que  $\text{Mg(OH)}_2$ .

## 5 Extraction :

Nous venons de voir que l'oxinate de magnésium est très peu soluble dans l'eau. Cependant il est soluble dans certains solvants organiques. Ce composé est coloré en jaune verdâtre et une méthode colorimétrique consiste à l'extraire dans  $\text{CHCl}_3$  en présence de butylamine  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ .

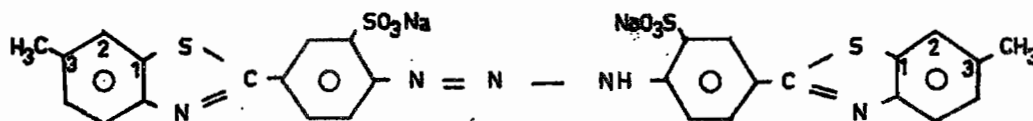
Nous n'avons pas essayé cette méthode, car l'extraction liquide-liquide est une opération longue pour des analyses en série, du moins avec le matériel que nous possédons.

## 6) Adsorption :

De nombreux colorants donnent des composés d'adsorption colorés avec  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Les méthodes d'analyse utilisant ces composés font intervenir la turbidimétrie en même temps que l'absorptionétrie moléculaire, et sont toutes peu précises. Elles sont pourtant très utilisées.

### Principe de la méthode et essais préliminaires :

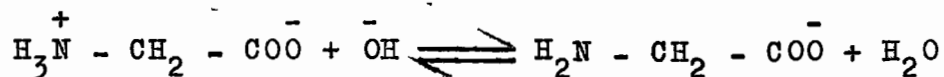
Le colorant le plus employé pour l'analyse colorimétrique du magnésium est le jaune thizole (encore appelé jaune titane) qui est le sodium disulfonate 2,2'- di (méthyl 3 benzthiazol) 4,4'- diazoaminobenzène :  $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_4$  de formule développée :



Ce corps donne un composé d'adsorption coloré en rose avec l'hydroxyde de magnésium qui est maintenu à l'état colloïdal grâce à un dispersant : gélatine, glycérine, amidon, gomme arabique, phosphates... Charlot recommande dans ce but l'alcool polyvinylique, ainsi que le chlorure d'hydroxylaminium pour stabiliser le composé formé, et le D - mannitol pour complexer Ca (II).

Nous avons d'abord utilisé le milieu de pH indiqué par Charlot, soit 0,7 N en soude (10 ml de NaOH 7N dans 100 ml). La coloration obtenue est alors instable, les mesures devant être faites entre 15 et 35 minutes environ après le versement du jaune thiazole. De plus, la reproductibilité des mesures est insuffisante, et aux faibles concentrations une exaltation importante de la coloration a lieu.

Hall, Gray et Flynn emploient un tampon de pH 12,5 contenant 7,5g glycoocolle dans 1 litre de soude N/15. L'équilibre de ce tampon s'écrit:



Nous avons alors fait une gamme d'étalonnage avec ce tampon, sans résultat, car le pH que nous obtenions était de 9,5, car notre solution étalon est acide.

Comme nous avons ordinairement à doser le magnésium dans des solutions acides, (cf. à Introduction au paragraphe Spectrographie de flamme), nous avons refait une solution tampon de même pH approximativement (puisque le rapport gly/soude ne change pas) mais 40 fois plus concentrée. Dans ces conditions, la stabilité du composé obtenu est remarquable : de 5 minutes à au moins 3 jours (ensuite, la solution devient trouble, D augmentant). Nous rencontrons ici, aux faibles concentrations, le phénomène inverse de celui que nous obtenions avec la soude 7N, c'est-à-dire une dépression de la densité optique, mais moins prononcée proportionnellement. D'autre part, la reproductibilité des résultats est également meilleure.

Réactifs :

Solution de D - mannitol :

20g de D - mannitol  $\text{HOCH}_2 (\text{CHOH})_4 \text{CH}_2\text{OH}$  dans 1 l.

Solution stabilisatrice :

50g chlorure d'hydroxylaminium  $\text{NH}_3\text{OHCl}$  dans 1 l.



Solution dispersante :

20g alcool polyvinylique. Ajouter environ 800 ml d'eau; chauffer à 90°C en agitant jusqu'à dissolution. Laisser refroidir; filtrer dans une fiole jaugée de 1 l., puis ajuster.

Conserver en réfrigérateur.

Solution tampon pH 12,5 (environ) :

100g glycoColle ou amino éthanique (encore appelé glycine ou-gly)  
 $H_2N - CH_2 - COOH$ .

109g hydroxyde de sodium NaOH p.a.

Dans 1 l.

Solution concentrée de jaune thiazole :

5g colorant dans 1 litre d'éthanol à 50 %.

Conserver en réfrigérateur.

Solution diluée de jaune thiazole :

2 ml solution concentrée.

5 ml solution d'alcool polyvinylique ci-dessus

Amener à 100 ml avec  $H_2O$ .

Se conserve 3 jours en réfrigérateur.

Solution étalon mère de Mg (II) :

10,54g carbonate de magnésium  $MgCO_3$  p.a.

300 ml  $H_2O$

Verser peu à peu 22 ml HCl 12 M

Amener à 500 ml.

Cette solution contient 500 micro é ou 6,08 mg/ml.

Solution étalon diluée de Mg(II) :

5 ml de la solution concentrée dans 500 ml.

Cette solution contient 5 micro é ou 60,8 microg/ml.

Courbe d'absorption :

a) Globale :

Dans une fiole de 100 ml, verser, dans l'ordre :

4 ml de solution étalon diluée de Mg(II), soit 20 micro é

10 ml " de D - mannitol

10 ml " de  $\text{NH}_3\text{OHCl}$

10 ml " d'alcool polyvinylique.

Amener à 75 ml avec  $\text{H}_2\text{O}$

10 ml de solution diluée de jaune thiazole

10 ml " tampon.

Ajuster.

Colorimétriser après 5 mn.

$d = 0 \leq 450$  et  $\geq 650$  nm.

b) Détaillée :  $\text{Mg}^{2+}$  : graphique 1

Le maximum est atteint à 545 nm.

Cinétique :

Nous avons vu que la coloration est stable de 5 minutes à au moins 3 jours.

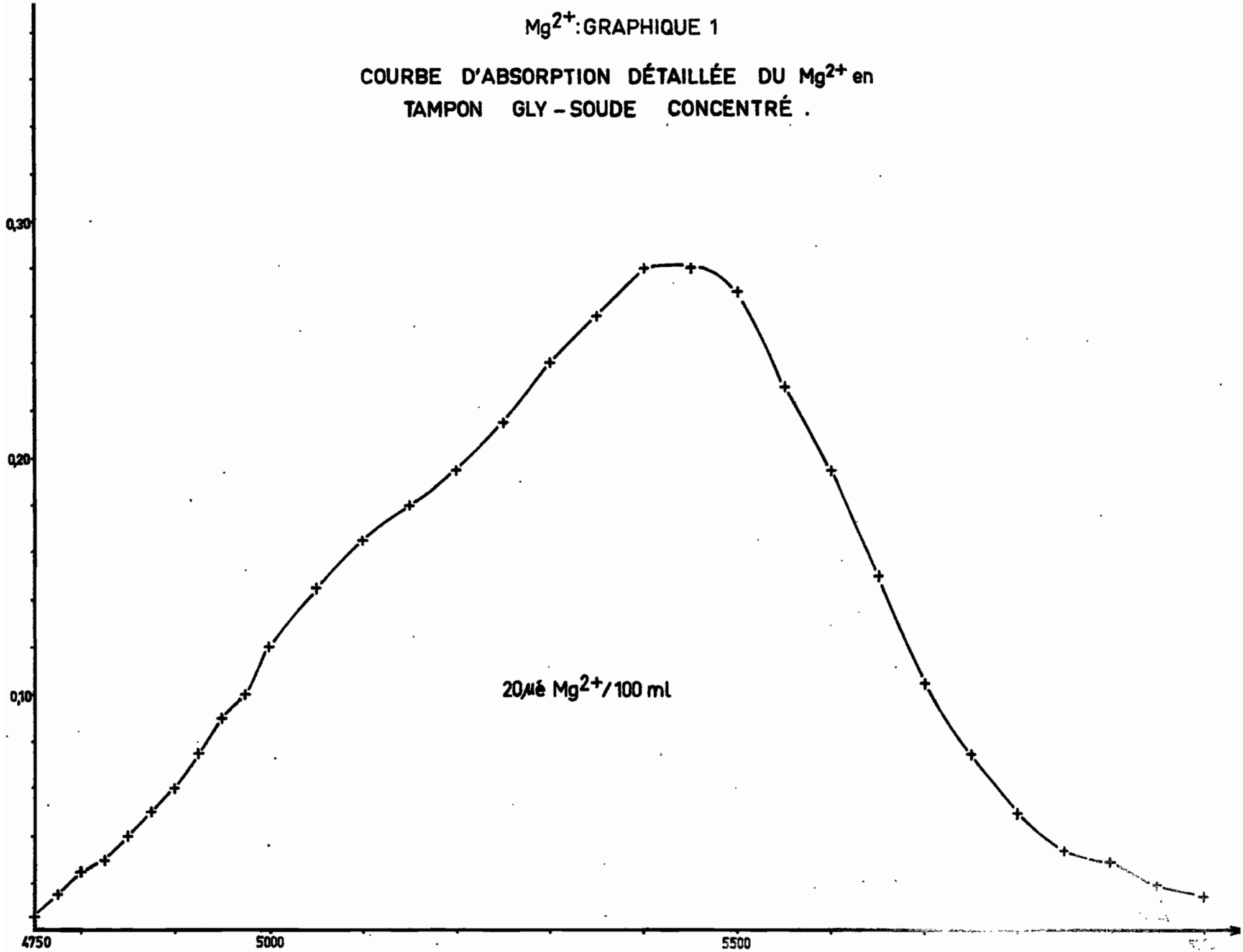
Courbe d'étalonnage :  $\text{Mg}^{2+}$  : graphique 2.

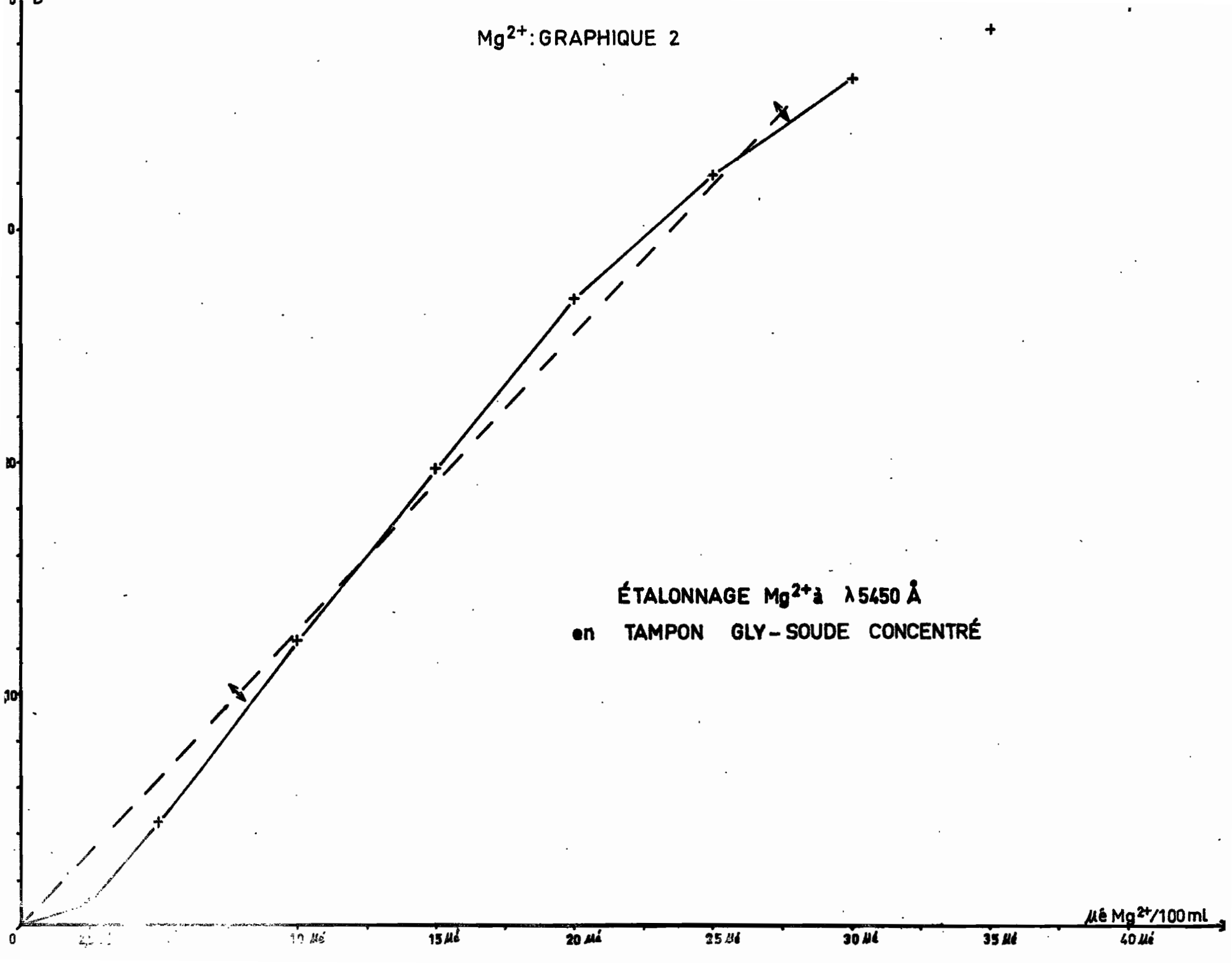
-Les points représentés sont la moyenne arithmétique d'un grand nombre d'essais.

- Comme Hall - Gray - Flynn, nous avons tracé une ligne brisée (en traits pleins sur le graphique). La précision est alors de  $\pm 6 \%$  entre 10 et 30 micro é environ.

Mg<sup>2+</sup>: GRAPHIQUE 1

COURBE D'ABSORPTION DÉTAILLÉE DU Mg<sup>2+</sup> en  
TAMPON GLY - SOUDE CONCENTRÉ .





Aux concentrations supérieures, l'augmentation de densité optique est trop faible pour être prise en considération, l'erreur possible sur chaque mesure correspondant à un rapport de concentrations élevé.

Si nous considérons la droite passant par l'origine (en pointillé), les calculs sont alors plus faciles, mais la précision, dans les mêmes limites de concentration, tombe alors à  $\pm 11\%$ .

D est alors de 0,32 pour 25 micro é  $Mg^{2+}$ /100 ml, le coefficient d'extinction molaire est donc :

$$\frac{0,32 \times 2 \times 1\ 000\ 000 \times 100}{25 \times 1\ 000} = 2\ 550 \pm 300$$

#### Interférence des corps étrangers :

De nombreux corps gênent :

-- soit par formation à ce pH élevé de précipités d'hydroxydes qui sont adsorbés également, ainsi que l'aluminate  $AlO_2^-$ .

- soit par réduction de la sensibilité.

- soit par effet tampon.

-- La séparation de tous ces corps s'avère nécessaire à partir d'une certaine concentration, souvent basse.

Nous n'avons examiné que l'effet de  $Ca^{2+}$  et de  $HCO_3^-$ .

--  $Ca(II)$  ne gêne pratiquement pas jusqu'à au moins 1,5 mé ou 30 mg: gamme de  $Ca(II)$  faite en présence de 15 micro é  $Mg(II)$ .

Il en est de même de  $HCO_3^-$  jusqu'à au moins 200 micro é ou 12 mg (avec 15 micro é  $Mg(II)$  également).

#### Conclusion :

Nous pouvons adopter la même conclusion qu'au chapitre Calcium. En effet, la coloration est ici stable, mais il est toutefois nécessaire, pour une analyse quantitative, de faire avec cette méthode plusieurs dosages sur un même échantillon, afin de réduire la marge d'erreur possible.

Dans l'attente d'un appareil perfectionné, nous dosons actuellement le magnésium par volumétrie avec l'E. D. T. A., en employant le noir ériochrome T comme indicateur, à pH 12,5. Le calcium est dosé en même temps, mais, à pH 10, avec le G.B.H.A., nous avons vu que nous dosons alors uniquement le calcium (Sr(II) et Ba(II) étant très peu concentrés par rapport aux 2 autres cations). Les erreurs sur les 2 dosages s'additionnent donc dans le calcul du magnésium, et quand le rapport Ca(II)/Mg(II) est très élevé, tout le magnésium est compris dans la marge d'erreur du dosage du calcium ! Ceci est un désavantage important, mais comme ce dernier cas est assez rare dans les sols et les eaux naturelles, et que la méthode volumétrique n'implique pas la référence à une courbe d'étalonnage (référence obligatoire à chaque mesure si l'on n'a pas une droite unique), nous conservons actuellement cette dernière méthode.

Remarque : Comme le tampon de pH 12,5 déprime la coloration et que la soude 7 N l'exalte, il serait peut-être intéressant d'essayer un tampon de pH plus élevé que 12,5, par exemple 13,0

Bibliographie spécialisée récente :

- Observations of the Use of Titan Yellow for the Determination of Magnesium with Special Reference to Soil Extracts. R.J. Hall, G.A. Gray, L.R. Flynn. Analyst 91, 2 - 1966, p. 102.

Note : Le magnésium donne son nom au Sima, couche de la croûte terrestre se trouvant sous le Sial.

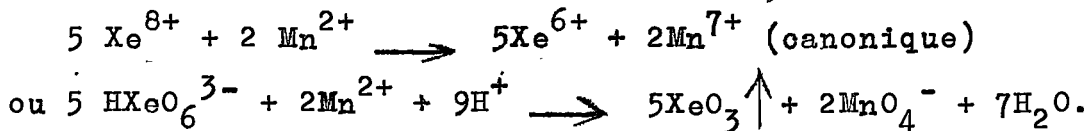


Parmi les oxydants utilisés dans le dosage du manganèse par colorimétrie de  $MnO_4^-$ , 2 seulement donnent une coloration très stable. Ce sont :

a) - Le xénon Xe au degré rédox(VIII) : utilisé par Bane à l'état de perxénate de sodium  $Na_4XeO_6 \cdot 0,5 H_2O$  qui donne dans l'eau en milieu acide l'ion hydrogénéperxénate selon :



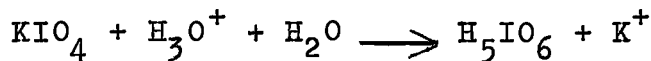
La réaction d'oxydation du Mn(II) par le perxénate qui se fait même à la température ambiante, s'écrit :



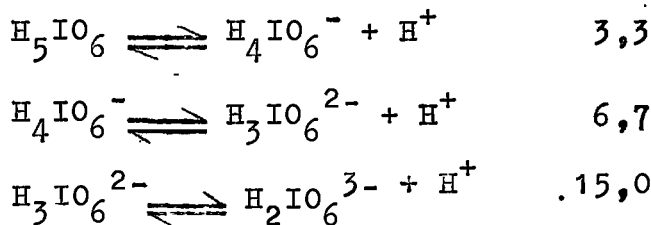
Le potentiel du couple Xe(VIII) / Xe(VI) en milieu aqueux acide est le plus élevé connu à l'heure actuelle : 3,0V, dépassant même celui du couple F(O) / F(I-) qui est de 2,87 V.

Le xénon (ainsi que le krypton) ne peut plus être considéré comme un gaz "inerte". Il serait préférable de désigner le groupe des gaz nobles (sauf l'hélium He) par : VIII b au lieu de 0.

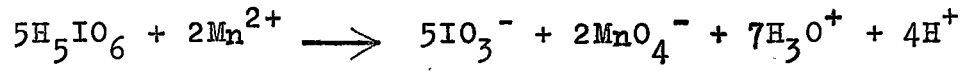
b) - L'iode I au degré rédox (VII) : utilisé à l'état de périodate de potassium  $KIO_4$  qui donne dans l'eau en milieu acide de l'acide périodique  $H_5IO_6$  selon :



Les pK de l'acide périodique étant :



La réaction d'oxydation du Mn(II) par le périodate qui ne se produit qu'à chaud, se formule en dessous de pH 3,3 :



La réduction de I(VII) s'arrête à l'iodate  $IO_3^-$ , soit I(V), quoique nous sommes en milieu acide, car Mn(II) est un réducteur faible (sinon, on irait jusqu'à l'iodure  $I^-$ ).



Remarque :

$MnO_4^-$  et a fortiori, les corps qui oxydent les autres valences du manganèse en  $MnO_4^-$ , ne devraient pas exister dans l'eau, car les potentiels des couples qu'ils forment sont plus élevés que celui de l'oxydation de l'eau. Leurs solutions aqueuses peuvent cependant être très stables, comme celle de  $MnO_4^-$ , car les réactions d'oxydation de l'eau par ces corps sont infiniment lentes (ce n'est pas le cas par exemple du fluor qui oxyde l'eau très rapidement).

4) - Complexation :

Le Mn(II) donne peu de complexes stables, dont certains, très colorés, sont utilisés en absorptiométrie moléculaire.

Choix des méthodes :

La méthode colorimétrique la plus utilisée pour le dosage du manganèse total consiste à oxyder ses autres degrés rédox en Mn(VII), c'est-à-dire en  $MnO_4^-$ .

Avec le grand excès d'oxydant utilisé, la réaction de commutation indiquée ne se produit pas; on peut aussi tolérer une assez grande quantité d'autres réducteurs dans la prise d'essai, par exemple de matières organiques.

Nous avons vu que le meilleur oxydant est le perxénate, car la réaction se fait sans qu'il soit nécessaire de chauffer, mais ce corps ne se trouve pas encore chez les fournisseurs habituels de produits chimiques.

Nous avons donc adopté la technique d'oxydation par le périodate.

D'autre part, les complexes d'un même ligand avec les différentes valences du manganèse ont des stabilités différentes. Il est possible de doser le manganèse sous l'un de ses degrés rédox seulement.

Nous avons essayé le complexe entre le Mn(II) et le P.A.N..

---

## I. Méthode au périodate

### Principe :

Les réactions ont été vues au chapitre Oxydo-réduction, ainsi que le choix d'un milieu très acide.

L'utilisation d'acide phosphorique fournit une acidité très forte ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  commercial à 85 % étant l'acide le plus "concentré" en normalité), empêche la précipitation d'oxyde et de périodate de manganèse, et éventuellement de périodate ferrique, décolore la solution si elle contient des ions  $\text{Fe(III)}$  et stabilise  $\text{MnO}_4^-$ .

### Réactifs :

#### Solution oxydante : d'acide périodique :

Dissoudre 7,5g de périodate de potassium  $\text{KIO}_4$  p.a. dans 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  et 100 ml  $\text{HNO}_3$  14M ( $d=1,38$ ) p.a., à chaud.

Ajouter 400 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  15M (45 N) p.a.

Refroidir et amener à 1 l.

Ce réactif est très stable et très acide (environ 19N en  $\text{H}^+$ ).

#### Solution étalon de Mn(II) :

3,084g de sulfate manganeux  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  p.a., préalablement séché une nuit en dessiccateur, dans 1 l.

Cette solution contient 1 mg Mn/ml.

### Courbe d'absorption :

a) Globale :  $\text{MnO}_4^-$  graphique 1

Dans un bécher de 100 ml, verser, dans l'ordre :

2 ml de soln étalon de Mn(II), soit 2 mg.

Compléter à 25 ml avec de l'eau distillée.

10 ml de soln oxydante.

On est ainsi en milieu environ 6N.

Chauffer lentement au bain-marie jusqu'à  $90^\circ\text{C}$  et y rester 10 mn.

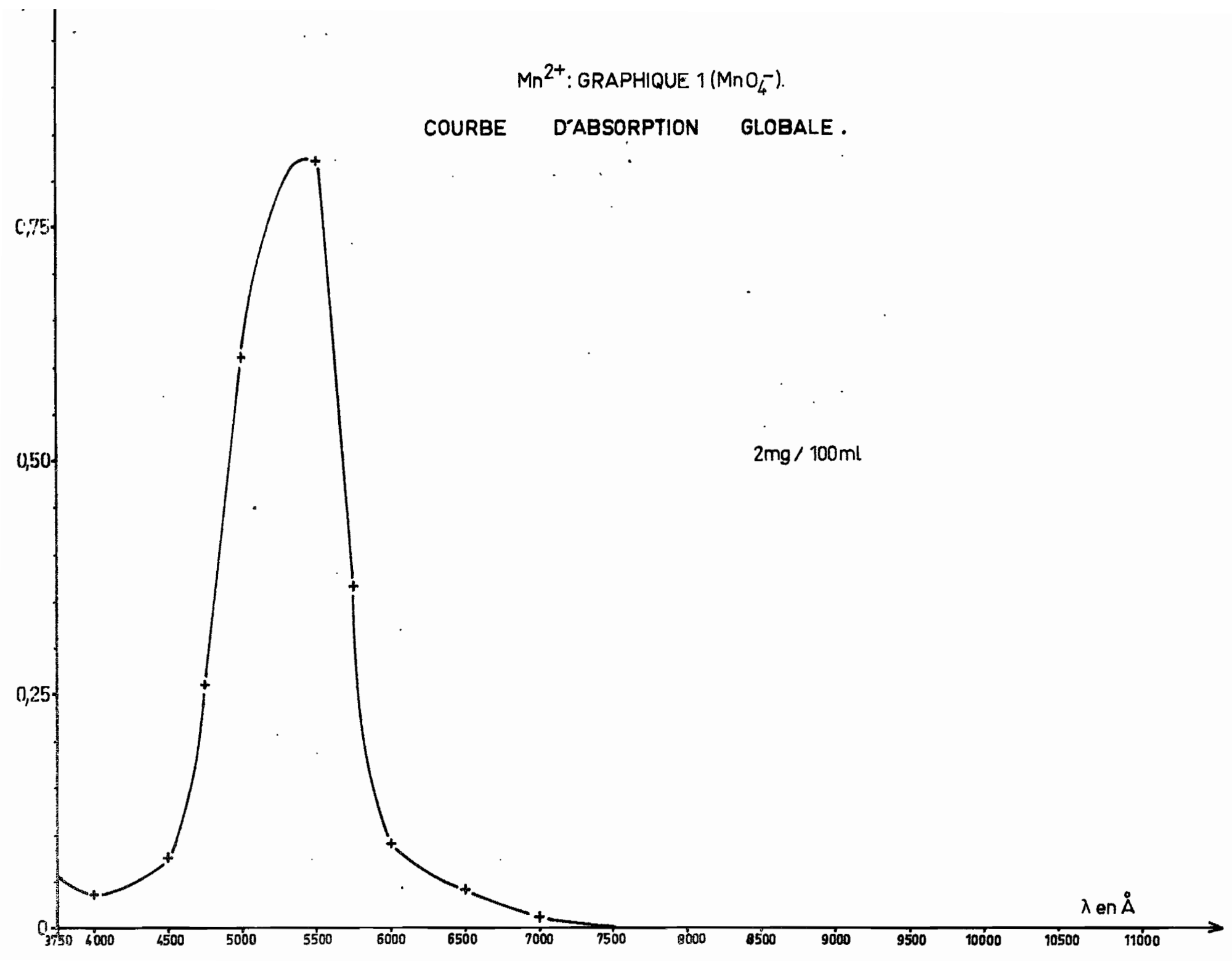
La couleur violette de  $\text{MnO}_4^-$  se développe.

Laisser refroidir. Ajuster à 100 ml en fiole jaugée. Homogénéiser. Colorimétrer d'après un témoin.

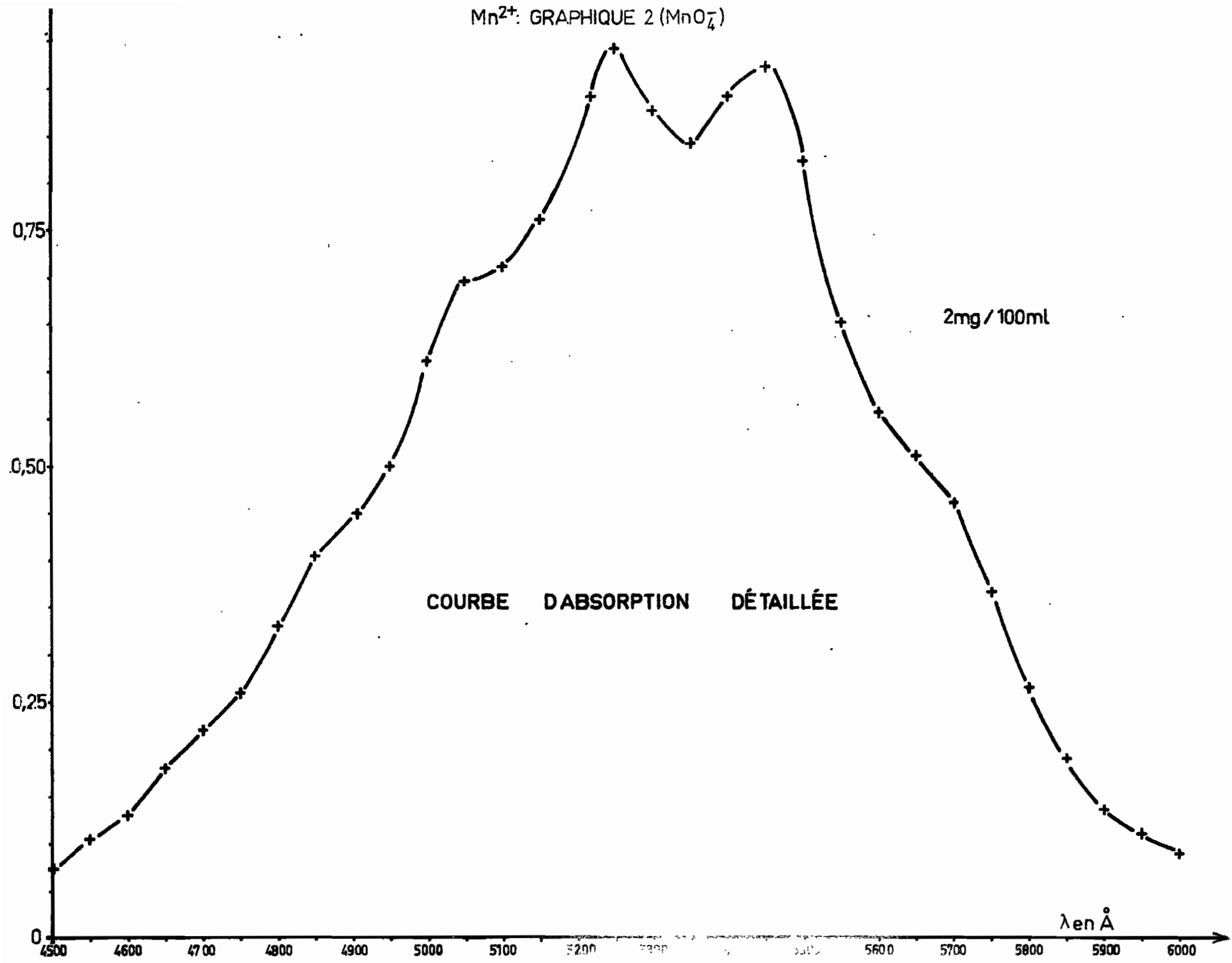
Mn<sup>2+</sup>: GRAPHIQUE 1 (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

COURBE D'ABSORPTION GLOBALE .

2mg / 100ml



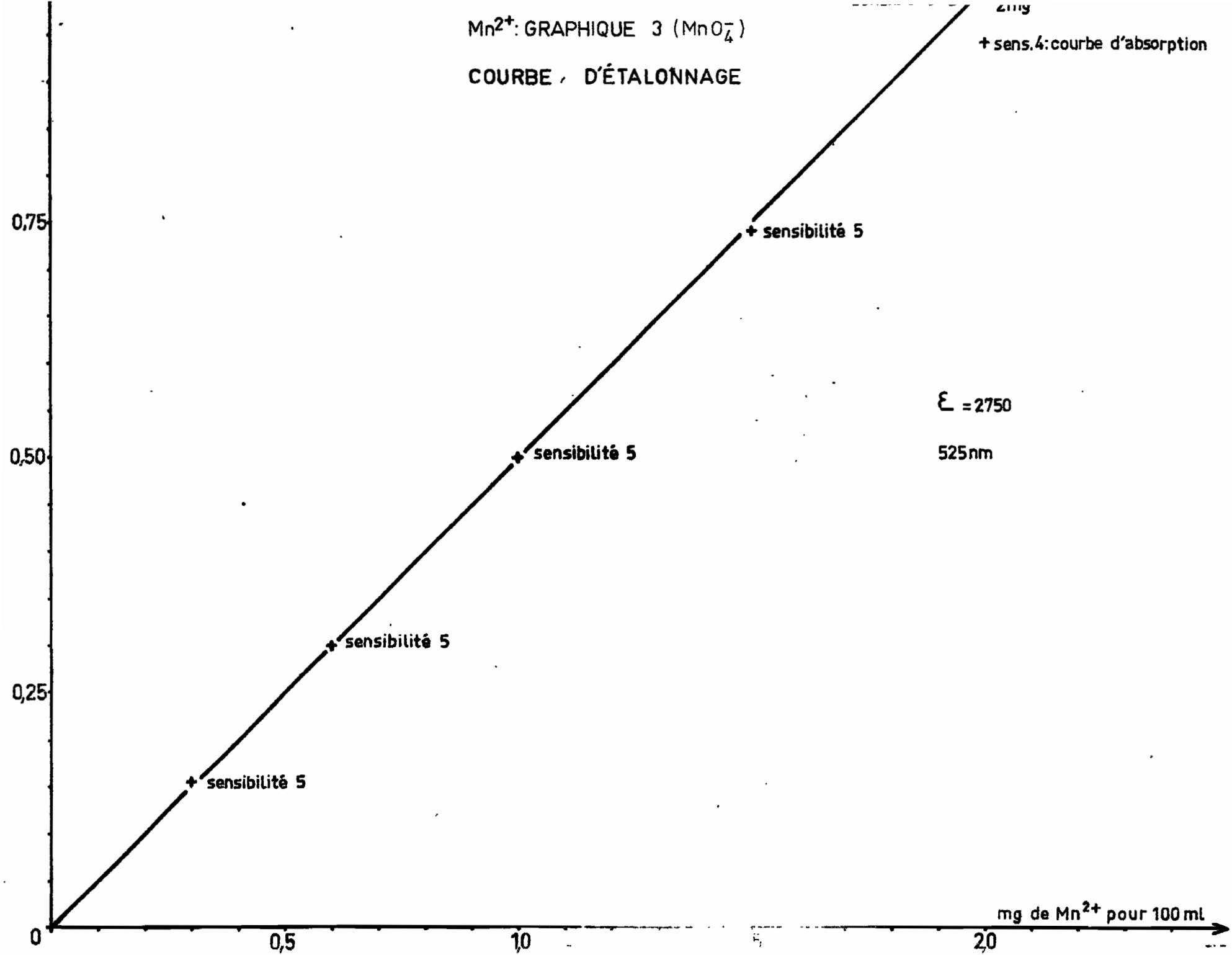
Mn<sup>2+</sup>: GRAPHIQUE 2 (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>)



Mn<sup>2+</sup>: GRAPHIQUE 3 (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

COURBE D'ÉTALONNAGE

+ sens.4: courbe d'absorption



Faire attention en versant les solutions dans les cuves, car l'acidité est encore forte (presque 2 N).

b) Détaillee :  $\text{MnO}_4^-$  graphique 2.

Le plus grand maximum est atteint à 525 nm.

Courbe d'talonnage :  $\text{MnO}_4^-$  graphique 3.

Une bonne droite est obtenue.

Calculs :

$$\text{Mn} = 54,93.$$

Coefficient d'extinction molaire :

$$D = 1,00 \text{ pour } 2 \text{ mg de manganèse ou } 73 \text{ micro } \epsilon \text{ Mn}^{2+}/100 \text{ ml.}$$

$$\epsilon = \frac{54\,930 \times 100}{2 \times 1000} = 2750 \text{ à } 525 \text{ nm.}$$

Concentration dans la solution finale :

$$\text{Mn}^{2+} \text{ m}\epsilon/1 = \frac{0,73d}{V}$$

Limite inférieure :

La prise d'essai ne doit pas dépasser 25 ml, car l'oxydation du  $\text{Mn(II)}$  en  $\text{MnO}_4^-$  ne s'effectue qu'en milieu très acide.

Avec  $d = 1$ , on a donc : limite inférieure = 40 micro  $\epsilon/1$ .

Pour une précision mieux que 2 %, il faut avoir dans la prise d'essai entre 0,3 et 2 mg de manganèse.

Applications :

$\text{Mn(II)}$  des eaux thermales et de rivières, et des solutions de sols.

Nous pourrions aussi doser l'ensemble du manganèse 2+, 3+ et 4+ des sols après extraction.

---

## II. Méthode au P.A.N.

Principe :

Shozo Shibata décrit des dosages colorimétriques de plusieurs cations dont  $\text{Mn}^{2+}$  par formation de chelates avec le (pyridylazo - 2) - 1 naphthol - 2 ou P.A.N., puis extraction par un solvant organique

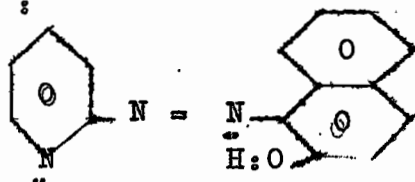
(insoluble dans l'eau évidemment) à des pH différents. Pour le manganèse  $2+$ , le pH optimum se situe entre 9 et 9,5, et les meilleurs solvants sont l'éther éthylique et le chloroforme.

Un seul spectre d'absorption est mentionné en phase aqueuse : avec le gallium Ga(III). Charlot indique d'autres complexes donnés avec le P.A.N.

Parmi tous ces cations, seuls  $Fe^{3+}$  et  $TiO^{2+}$  ne sont pas à l'état de traces dans les sols (mais, par contre, ils le sont aussi dans les eaux naturelles). Ces 2 derniers sont complexés par les ions  $F^-$ , ainsi que Al(III) et Mn(III). L'addition d'ions fluorure avant la solution de P.A.N. et la solution tampon empêche donc respectivement la formation des chélates ferrique et titanique, et la précipitation d'hydroxyde d'aluminium.

D'autres anions complexants peuvent ainsi être utilisés pour le "masquage" des cations gênants : citrate, cyanure, éthylène diamine tétracétate, ...

Formule du P.A.N. :



L'hydrogène du groupe OH est mobile, le P.A.N. est ainsi un monoacide.

Avec Mn(II), il y a formation de 1- (2- pyridylazo)-2 -naphtolate manganoux rouge, complexe octaédrique (comparable à l'orthophénanthroline ferreuse) comprenant 2 bases conjuguées du P.A.N. pour 1 manganèse situé au centre; on a donc une molécule neutre. Les 6 liaisons sont assurées par les doublets d'électrons (un par atome) fournis par les O et les N extrêmes (c'est-à-dire les doublets représentés par des points sur la figure).

Nous avons essayé d'obtenir ce chélate en phase aqueuse, mais il est très peu soluble.

Pour éviter l'extraction liquide-liquide, afin d'abrégier le mode opératoire, l'addition de solvants miscibles à l'eau jusqu'à solubilité complète pendant un temps non négligeable a été tentée.

En milieu hydro-organique contenant 40 % en volume d'acétone  $CH_3CO-CH_3$ , la solubilité est bonne pendant plusieurs heures pour une densité optique voisine de 1,00.

Nous avons ensuite fait des essais quantitatifs.

Réactifs :

Soln de P.A.N. :

Peser 100 mg de (pyridylazo-2)-1 naphtol<sub>2</sub>. Ajouter 80 ml méthanol CH<sub>3</sub>OH, dissoudre. Filtrer sur verre frité, laver et amener à 100 ml avec CH<sub>3</sub>OH. La solution est jaune.

Soln complexante :

10 g fluorure de sodium NaF p.a. dans 1 l.

Solution tampon de pH 9,2 :

19 g de tétraborate de sodium (borax) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O p.a. dans 1 l, soit M/20.

Soln étalon mère de Mn(II) :

4,225 g MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O dans 500 ml, soit 100 micro é Mn<sup>2+</sup>/ml.

Solution étalon intermédiaire :

Diluer la soln mère 10 fois, soit 10 micro é/ml en Mn(II).

Cinétique :

Dans une fiole jaugée de 50 ml, verser, dans l'ordre, en agitant bien à chaque fois :

- 4 ml soln étalon diluée, soit 2,0 micro é Mn(II)
  - 2 ml soln de fluorure
  - 6 ml H<sub>2</sub>O (soit 10 ml avec la soln étalon).
  - 10 ml soln tampon
  - 20 ml d'acétone p.a.
  - 5 ml soln P.A.N.
- Ajuster, mélanger.

Le milieu est donc 50 % aqueux, 40 % acétonique et 10 % méthanolique (en V).

Colorimétriser à 560 nm, longueur d'onde du maximum dans l'éther éthylique (oxyde de diéthyle) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.



La coloration est stable à partir de 20 mn, pendant 1 h.

Ensuite la densité optique diminue (des 2/3 après 6 h) et après une nuit les solutions sont troubles.

Courbe d'absorption :

a) Globale :

$d = 0$  de 375 à 500 et de 750 à 1 100 nm.

A 650 et 700 nm,  $d = 2$  seulement ( $D = 0,02$ ).

b) Détaillée :

Le maximum est atteint dans le milieu employé à 550 nm (pic très aigu).

Conclusion :

Les 2 résultats à 560 nm obtenus dans les mêmes conditions sont discordants :  $D = 0,66$  et  $0,78$ .

Nous avons ensuite versé des quantités variables de Mn(II) en vue de tracer une courbe d'étalonnage, chaque essai étant fait en double exemplaire. Les densités optiques obtenues sont par trop dispersées; par exemple les autres résultats pour 2 micro é Mn<sup>2+</sup>/50 ml sont  $D = 0,695$  et  $0,52$ . Nous avons ainsi, sur 4 essais, des  $D$  extrêmes variant dans un rapport de 2 à 3. La technique ci-dessus a donc été abandonnée.

La méthode avec extraction donnant une sensibilité plus de 20 fois supérieure à celle au MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, une étude systématique en milieu homogène, avec d'autres solvants organiques par exemple, pourrait s'avérer fort utile pour le dosage de solutions très diluées d'ions manganoux.

---

Bibliographie spécialisée :

- The spectrophotometric determination of manganese after oxydation with sodium perxenate. R.W. Bane. *Analyst*, 12 - 1965, p. 756.
- Solvent extraction behavior of some metal - 1 - (2- pyridylazo) - 2 naphthol chelates. Shozo Shibata. *Anal.Chim.Acta*, 23, 1960, p. 367.
- Solvent extraction and spectrophotometric determination of metals with 1- (2- pyridylazo)- 2 - naphthol. Shozo Shibata. *Anal.Chim. Acta*, 25, 1961, p. 348.

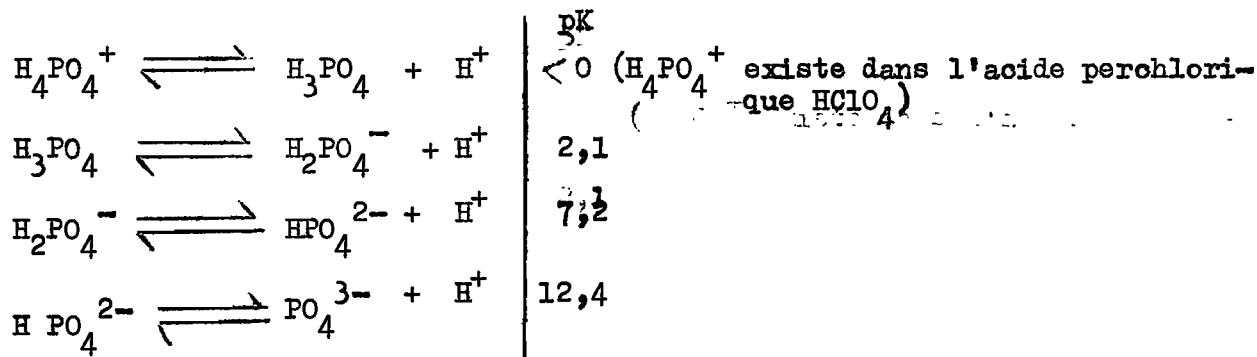
ORTHOPHOSPHATE

Phosphore au degré rédox + 5

- Choix et principe de la méthode :

Les réactions du P(V) sont :

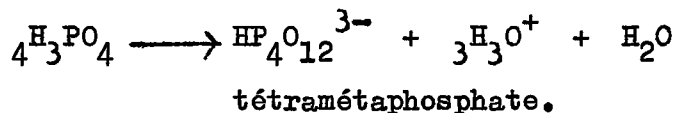
1) Protonation :



Vers pH 7, on a en présence les 2 formes  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$  en proportions comparables.

Nous pouvons joindre les nombreuses condensations, qui font ici intervenir des  $H^+$ , soit à la fois complexation et acidité.

Exemple : < pH 2,1, on peut avoir :



2) Electronation :

P(V) est la valence la plus stable du phosphore.

La plupart des composés du phosphore peuvent être facilement amenés à l'état d'acide ou d'un ion orthophosphorique - et être finalement dosés sous cette forme - soit par oxydation pour les degrés rédox < 5, soit par hydrolyse des ions phosphoriques condensés.

Dans la lithosphère, le phosphore n'existe pratiquement qu'à l'état d'orthophosphate (minéral ou organique) dans la proportion pondérale de 1/1.000 environ.

$P^{5+}$  n'est pas réductible en phase aqueuse.

### 3) Complexation :

En dehors des condensations par déshydratation examinées avec l'acidité, les orthophosphates forment de nombreux complexes, insolubles en général en milieu basique, avec les ions du groupe de Al (III) dont Fe (III) ainsi qu'avec V (V), Cr (VI), Mo (VI), W (VI).

Toutes les méthodes d'analyse du phosphate font intervenir des complexes de P (V) et Mo (VI).

En colorimétrie, 3 méthodes sont employées :

- Extraction du phosphomolybdate par un mélange constitué de 1/5 de butanol  $CH_3(CH_2)_3OH$  et 4/5 de chloroforme  $CHCl_3$  en volume ; le même composé n'est pas utilisable en phase aqueuse, car la sensibilité est faible.
- Formation d'un complexe triple avec le vanadium V : le phosphovanado-molybdate, de composition peu connue, dont le maximum d'absorption se situe dans l'u.v. vers 315 nm (comme pour le phosphomolybdate seul).
- Réduction du phosphomolybdate en un composé bleu que l'on peut appeler phosphomolybdeux, de composition également non déterminée avec précision. L'on sait seulement qu'une partie des 12 Mo (VI) liés au phosphore sont réduits en Mo(V).

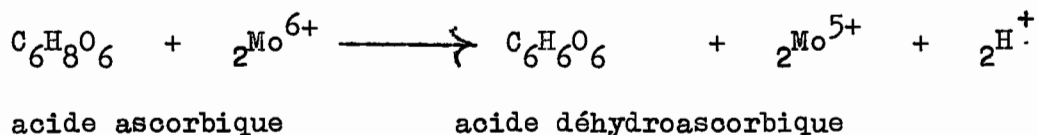
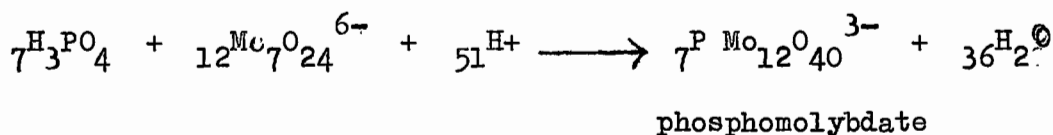
Le maximum d'absorption se trouvant dans le domaine de longueurs d'onde de notre spectrophotomètre, c'est cette dernière méthode que nous avons adoptée.

Les réducteurs utilisés par les différents auteurs sont :

- l'hydrazinium (à l'état de sulfate)
- l'hydroquinol
- l'acide ascorbique
- l'acide ascorbique
- Sn<sup>2+</sup> (à l'état de chlorure)
- l'acide amino 1 naphtol 2 sulfonique 4 ou acide de Bönniger.

L. DUVAL (2 références) a constaté que l'acide ascorbique semble être le meilleur réducteur par la sensibilité et la reproductibilité des résultats.

L'excès de molybdate n'est pas touché par la réduction si l'on se trouve dans des limites convenables de pH, de concentration en Mo (VI) et en réducteur, de temps et température de chauffage (les réactions étant très lentes à froid). D'ailleurs, tous les hétéropolyanions sont de manipulation délicate, car ils peuvent donner des réactions très variées. Nous avons ici :



Il s'agit ci-dessus d'une partie des Mo (VI) liés au phosphore uniquement.

La longueur d'onde du maximum et le coefficient d'extinction molaire varient selon la technique employée. Nous avons suivi le mode opératoire décrit par L. DUVAL.

Réactifs :

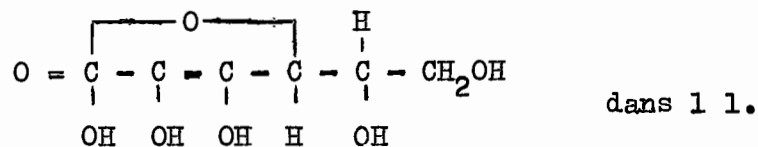
- Réactif sulfomolybdique :

a) 25 g d'heptamolybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  p.a. dans 100 ml d'eau.

b) 280 ml d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  p.a. dans 300 ml d'eau. Refroidir  
Verser a) dans b). Filtrer sur verre frité n° 4. Compléter à 1 l.  
Conserver en flacon brun. Bien surveiller l'absence de précipité  
ultérieurement (s'il y en a, refaire la soln).

- Solution réductrice :

6 g d'acide ascorbique  $C_6H_8O_6$  de formule développée



Se conserve 2 semaines à 20°C

- Solution d'acide sulfurique N :

98 g  $H_2SO_4$  p.a. dans 2 l.

- Solution étalon mère de phosphore :

1,756 g de dihydrogénophosphate de potassium (phosphate monopotassique)  
 $KH_2PO_4$  p.a., préalablement séché une nuit à 105°C, dans 1 l (après  
filtration sur filtre cellulose à bande bleue), soit 400 microg P/ml.

- Solution étalon diluée de P :

50 ml de soln mère dans 1 l, soit 20 microg P/ml

Courbe d'absorption :

a) Globale : P graphique 1 :

Dans un becher de 100 ml, verser, dans l'ordre :

20 ml  $H_2SO_4$  N  
3 ml réactif sulfomolybdique  
10 ml soln réductrice

On a alors un pH de 0,8.

Porter au bain-marie à 80°C pendant 10 mn.

Laisser refroidir. Verser en fiole jaugée de 50 ml. Ajuster

Colorimétriser après 10 mn d'après un témoin.

b) Détaillée : P graphique 2 :

Le maximum est atteint légèrement au-dessus de 800 n m, mais il est plus pratique d'adopter 800 n m qui correspond à une graduation sur le monochromateur.

Cinétique :

La coloration est stable de 10 minutes jusqu'à au moins 2 semaines.

Courbe d'étalonnage : P graphique 3 :

Les points s'alignent correctement.

Corps gênants :

Ils peuvent se subdiviser en 4 catégories :

1) Ceux donnant des complexes avec Mo (VI) ou (V) :

Ce sont les composés du silicium Si (IV), du germanium Ge (IV) et de l'arsenic As (V) (silicates, germanates et arséniates) ; ainsi que de vanadium V (V) (vanadates) en présence de P (V) ou de l'un des 3 autres éléments ci-dessus - aux degrés rédox indiqués.

Si, P, As et Ge sont voisins et forment un carré dans la classification périodique des éléments.

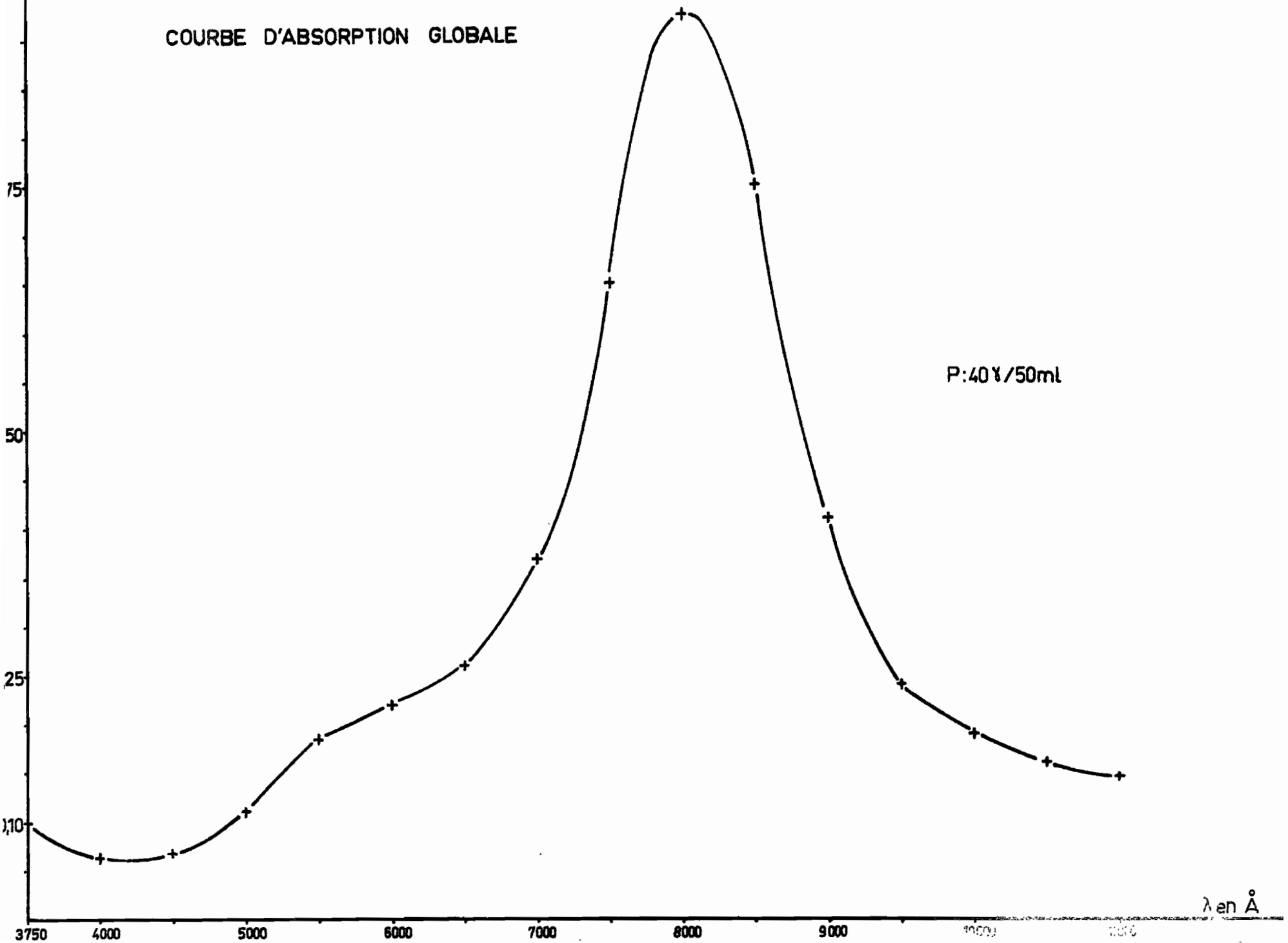
V est au milieu de ce carré dans le tableau à 8 colonnes.

Dans les eaux naturelles et les sols : As et surtout Ge sont à l'état de traces.

Nous n'avons considéré pratiquement que l'influence du Si : 1 mg en SiO<sub>2</sub>, soit 470 microg en Si dans la prise d'essai finale ne donnent aucune coloration.

Au moins 20 Si pour 1 P ne gênent donc pas.

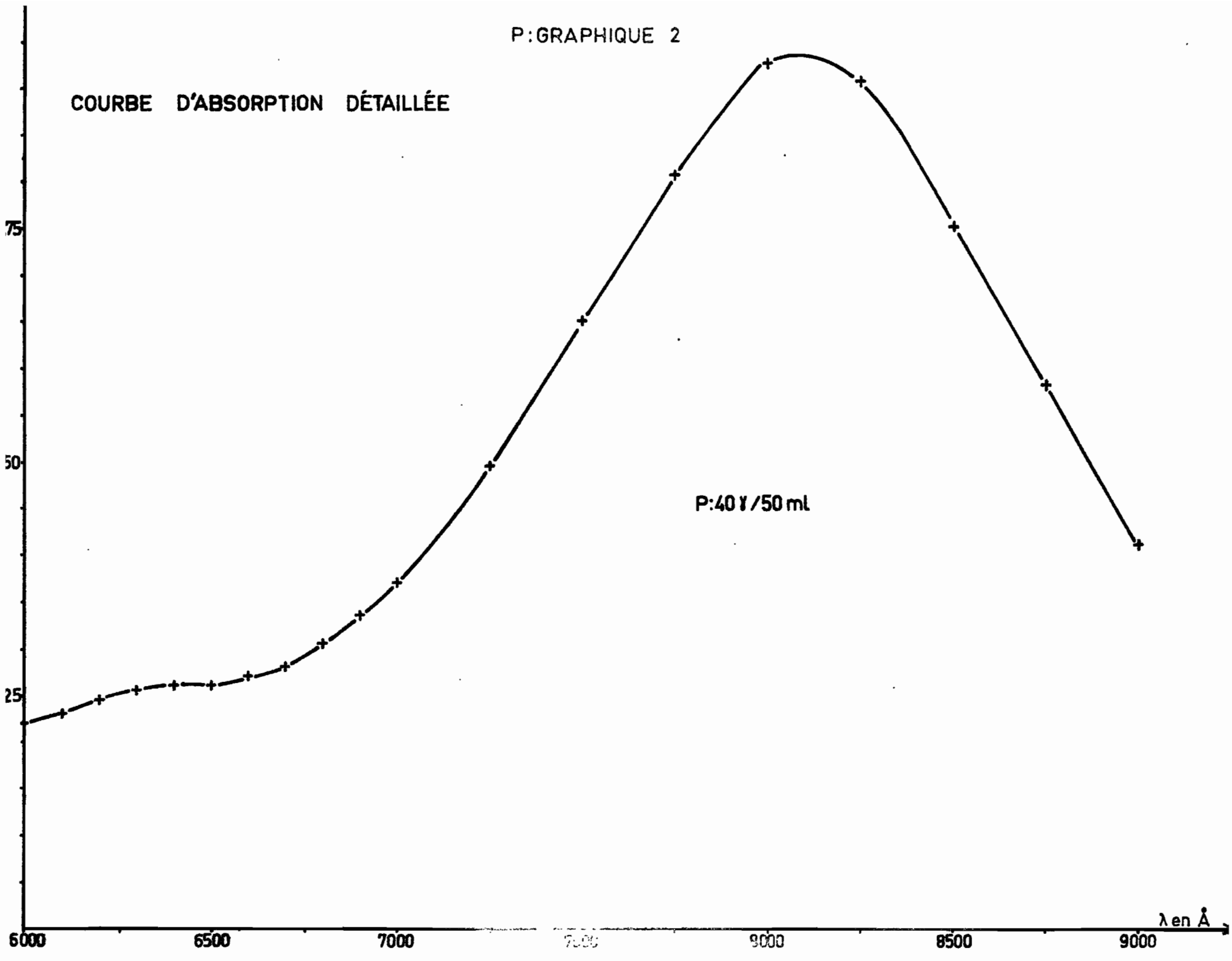
COURBE D'ABSORPTION GLOBALE



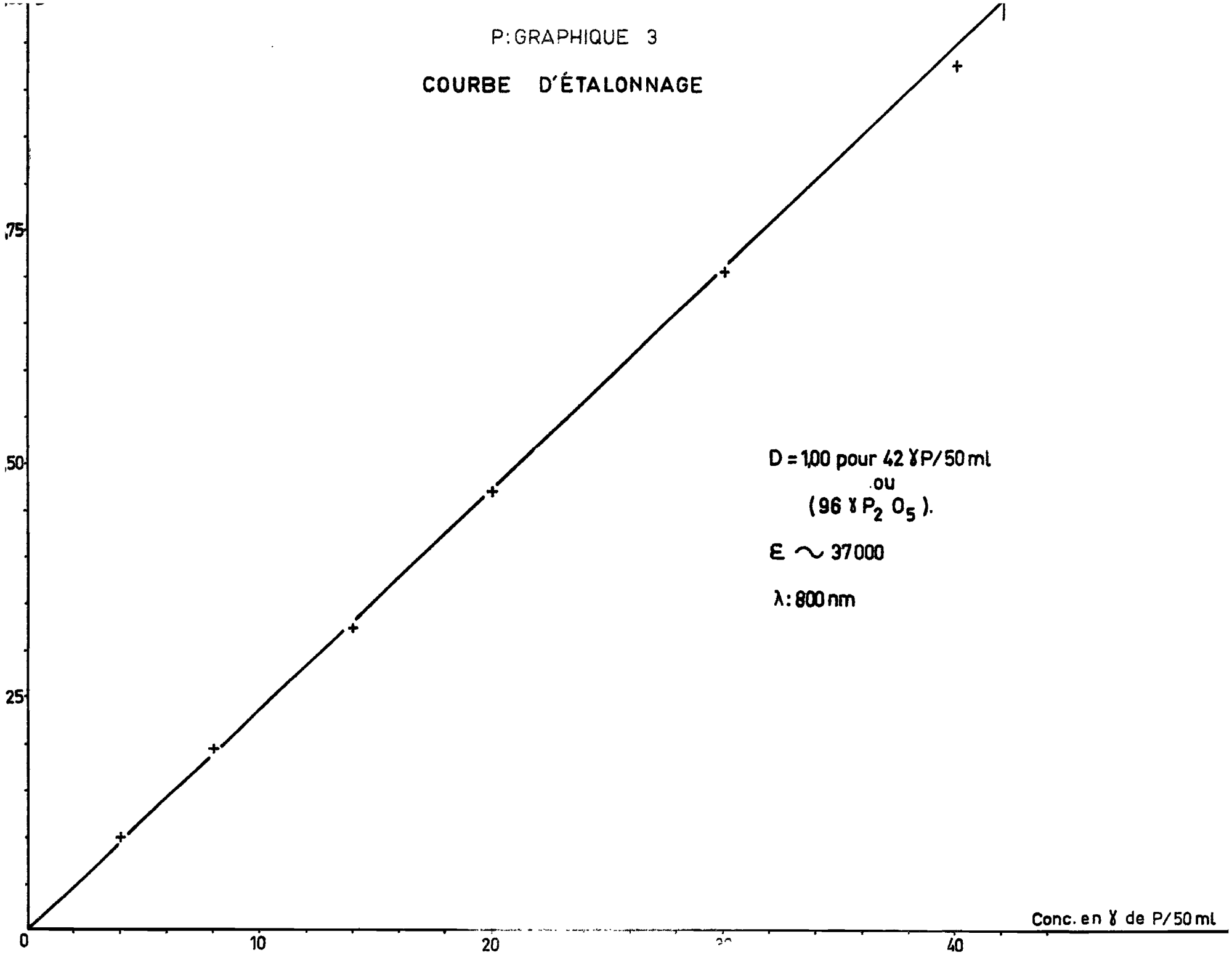
λ en Å



COURBE D'ABSORPTION DÉTAILLÉE



P: GRAPHIQUE 3  
COURBE D'ÉTALONNAGE



D = 100 pour 42 % P/50 ml  
ou  
(96 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

E ~ 37000

λ: 800 nm

Conc. en % de P/50 ml

2) Les ions colorés :

Cr (III), Ni (II) et Cu (II) qui absorbent dans le rouge et le proche infra-rouge. Ils sont tous les trois à l'état de traces dans les eaux naturelles et les sols.

3) Les corps qui précipitent en milieu sulfurique N :

Sont aussi à l'état de traces dans les eaux naturelles (dans les sols, les précipités éventuels sont alors filtrés avec le résidu non attaqué).

4) Le nitrate  $\text{NO}_3^-$  et l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , sans doute par leur action oxydante (retour du Mo (V) au Mo (VI) ?).

$\text{NO}_3^-$  est oxydant même à froid et en faible concentration : cf le chapitre Nitrate.

Le perchlorate  $\text{ClO}_4^-$  par contre n'est oxydant qu'à température élevée (nettement  $> 100^\circ\text{C}$ ) et aux fortes concentrations. L'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  à 65 % (d= 1,61) - qui est en réalité du perchlorate d'hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ( $\text{ClO}_4^-$ ) à 77 % (improprement appelé monohydrate de l'acide perchlorique)- bouille vers  $200^\circ\text{C}$ . Il chasse donc  $\text{HNO}_3$  dont le point d'ébullition est de  $83^\circ\text{C}$ .

Calculs :

Coefficient d'extinction molaire :

$$D = 1,00 \text{ pour } 42 \text{ microg P ou } 96 \text{ microg P}_2\text{O}_5/50 \text{ ml}$$

$$\xi = \frac{31 \times 10\,000\,000 \times 50}{42 \times 1\,000} = 37\,000$$

Concentration de la solution finale :

$$\text{P en mg/l} = \frac{0,42 \text{ d}}{V}$$

Limite inférieure :

Obtenu pour  $V = 20 \text{ ml}$  et  $d = 1$ , soit  $0,02 \text{ mg/l}$

Pour une précision de 3 à 4 %, il faut avoir dans la prise d'essai entre 4 et 40 microg P.

#### Applications.

- Dans les sols : phosphore total et assimilable.
- Dans les eaux naturelles : faire d'abord le test qualitatif, car P (V) gêne dans le dosage du Si (IV), cf le chapitre Silicium (ainsi que pour la séparation de  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$  et  $Ge^{4+}$ ). Nous donnons les résultats en P mg/l, car nous avons vu que vers pH 7, les 2 formes  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$  coexistent et le choix de l'une des 2 formes serait incorrect. Le phosphore étant en général à l'état de traces, il n'intervient alors pratiquement pas dans la balance des ions.

#### Bibliographie spécialisée :

- Etude du dosage du Silicium et du Phosphore par photométrie de leurs complexes molybdiques. M. JEAN. Chimie Anal. 2-1956, p. 37.
- Etude des conditions de validité du dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique. L. DUVAL. Chimie Anal., 5-1963, p. 237.
- Le dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique. Conditions de validité. Application à la détermination du phosphore total des sols. L. DUVAL. Science du sol. 1er semestre 1964, p. 53.
- A. Mechanistic investigation of molybdenum blue method for determination of phosphate. S.R. CROUCH, H.V. MALMSTADT. Anal. Chem. 39, 1967, p. 1084.
- Determination of phosphorus in highly alloyed steels with quinoline molybdate. A. LENCH. Anal. Chem., 10-1967, p. 1456.
- Liquid extraction of molybdophosphoric and molybdoarsenic acids : Application to the determination of phosphorus in the presence of arsenic. R.B. HESLOP, E.P. PEARSON. Anal. Chim. Acta, 10-1967, p. 209.
- Spectrophotometric determination of traces of phosphorus by an extraction method. P. PAKALINS. Anal. Chim. Acta, 1-1968, p.1.
- Micromethod for Determination of Orthophosphate in Presence of Adenosine Triphosphate after Deproteinization with Trichloroacetate Buffer. S.M. MOZERSKY, J.D. PETTINATI, S.D. KOLMAN. Anal. Chem., 4-1968, p. 788.

Note : le phosphore existe également aux degrés rédox 3-,  
2 -, 0, 1+ et 4+ .

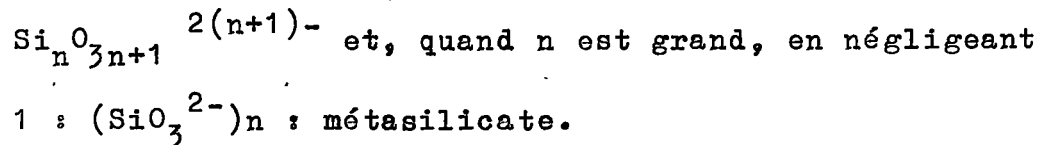
- SILICIUM - Si

Au degré rédox + 4.

Il constitue environ le quart du poids de la croûte terrestre ou Sial, et ses composés, les silicates : 92 %, dont 12 % de silice. Il est le 2ème élément après l'oxygène O (qui constitue à peu près la moitié en masse de la lithosphère), ainsi que dans la couche plus profonde de la Terre appelée Sima (et les météorites siliceuses). Le silicium est alors toujours au centre de l'unité de base : le tétraèdre régulier, dont les 4 sommets sont occupés par de l'oxygène, souvent commun à 2 de ces tétraèdres. Il existe :

- Le monomère constitué d'une seule unité de base, soit  $\text{SiO}_4^{4-}$  : orthosilicate.
- Les polymères à chaînes linéaires ou à 1 dimension, que l'on peut subdiviser en :
  - le dimère:  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  contenant 1 seul O (II-) mis en commun.
  - les chaînes courtes : depuis 3 tétraèdres, parfois cyclisées.
  - les longues chaînes ou polymères linéaires proprement dits, dont les zéolithes.

Les tétraèdres centraux ont 2 O (II-) mis en commun. La formule générale est donc, pour les polymères linéaires non cyclisés :



Pour les cyclisés : il faut retrancher 1 O (II-) par cycle. Avec 1 seul cycle, on a exactement la formule du métasilicate, soit 2 O (II-) mis en commun par Si (IV).

- Les polymères en feuillets ou à 2 dimensions de formule générale (avec n grand) :  $(\text{SiO}_2,5^-)_n$ , avec 3 O (II-) mis en commun par Si (IV).
- Les polymères à 3 dimensions de formule générale (avec n grand) :  $(\text{SiO}_2)_n$  ou silice, avec tous les 4 O (II-) mis en commun par Si (IV).

D'autres oxydes ont même réseau cristallin que  $(\text{SiO}_2)_n$ , par exemple l'oxyde titanique  $(\text{TiO}_2)_n$ .

- Certains Si (IV) - au maximum la moitié - peuvent être remplacés par Al (III), l'unité de base correspondante est alors  $\text{AlO}_4^{5-}$  formant également un tétraèdre régulier. On a ainsi affaire aux silicoaluminates.

Les liaisons ioniques entre le silicium ou l'aluminium d'une part, et l'oxygène d'autre part, sont des liaisons de grande énergie qu'il est très difficile de rompre.

Par contre, les liaisons (également ioniques) entre l'oxygène et les cations "externes" sont beaucoup plus lâches. Ces derniers cations peuvent d'ailleurs, en présence d'une solution aqueuse (et peut-être une solution d'un autre solvant dissociant ?) permuter avec les cations contenus dans cette solution. Ce phénomène de surface (c'est-à-dire à la surface des chaînes ou des feuilletts de silicates), très important au point de vue agronomique, constitue l'"échangeabilité des cations". Il est clair que, potentiellement du moins, la "capacité d'échange cationique" sera proportionnelle au nombre de charges libres (ou échangeables) par cation central (silicium ou aluminium), le maximum étant atteint pour le monomère  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

Ce phénomène est particulièrement remarquable dans les argiles, les micas et les zéolithes.

L'aluminium se présente dans la lithosphère, en proportions comparables, sous forme de "cation interne" et de "cation externe". Le silicium est entièrement sous forme de cation interne comme d'ailleurs le bore, le carbone C (IV) dans les carbonates, l'azote N (III) dans les nitrites et N (V) dans les nitrates, le phosphore, et le soufre S (IV) dans les sulfites et S (VI) dans les sulfates (dans la croûte terrestre, le bore est toujours à l'état de borates B (III) surtout de tétraborate  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ; nous avons vu que le phosphore est toujours sous forme d'orthophosphate P(V)). Les autres cations liés aux silicates anhydres sont externes en général (toujours évidemment par les monovalents).

Réactions des silicates.

1) Solubilité dans l'eau :

Les orthosilicates organiques sont décomposés par l'eau en donnant de l'acide orthosilicique et l'alcool correspondant (il y a hydrolyse qui est l'inverse de l'estérification).

Les orthosilicates et les pseudo-métasilicates à chaînes très courtes de Na<sup>+</sup> et de K<sup>+</sup> sont solubles. D'autre part, vers pH 7, la silice colloïdale, en l'absence de flocculant, reste en suspension jusque vers 120 ppm en SiO<sub>2</sub>, soit de 50 à 60 mg/l en Si (IV). En réalité, la silice colloïdale n'a pas exactement la formule globale SiO<sub>2</sub>, mais des cations (H<sup>+</sup> en général) sont fixés plus ou moins solidement sur pratiquement tous les oxygènes libres du pourtour de chaque particule de pseudo-silice.

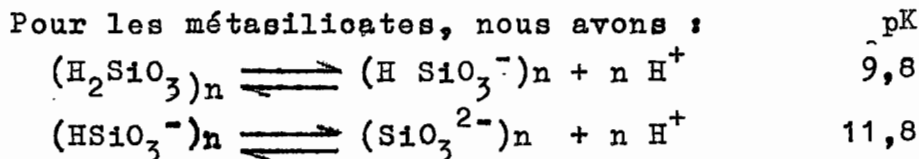
Alors que les silicates et les aluminates (courts) de sodium sont solubles dans l'eau en milieu basique (avec dissociation), les silicoaluminates le sont peu.

Dans tous les cas, la solubilité augmente avec le pH.

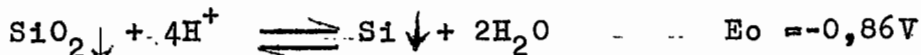
La précipitation presque totale de la silice en milieu très acide et en présence de gélatine (comme flocculant) est utilisée en gravimétrie.

2) Baso-acidité :

On connaît mal les pK des 4 équilibres protoniques que devraient donner l'acide orthosilicique H<sub>4</sub> SiO<sub>4</sub>.



3) Oxydo-réduction :



Nous trouvons d'autre part, le monoxyde de silicium SiO instable contenant Si (II), ainsi que de nombreux compo-



sés hydrogénés, les silanes, et leurs dérivés, avec des degrés d'oxydation variés, dont le plus simple est le siliciure d'hydrogène  $H_4Si$  contenant Si (IV), s'enflammant spontanément à l'air. Il existe également de nombreux autres siliciures. Dans les silicones, on a Si (IV).

Nous voyons que le silicium ressemble beaucoup au carbone.

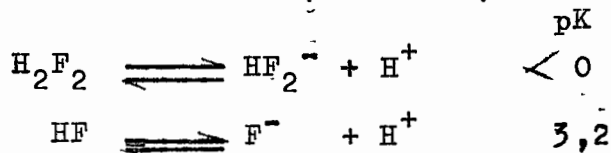
4) Complexation :

2 seules réactions intéressantes :

a) Avec l'acide fluorhydrique :

En milieu aqueux concentré, l'acide fluorhydrique est, complètement dissocié en ion bifluorure  $HF_2^-$  et  $H^+$  (soit : est un dimère monoacide fort).

En solution diluée, on a HF, et très diluée :  $F^-$  et  $H^+$



HF (monomère) est un acide faible, le pH de ses solns aqueuses (non extrêmement diluées) est donc :

$$pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \log c.$$

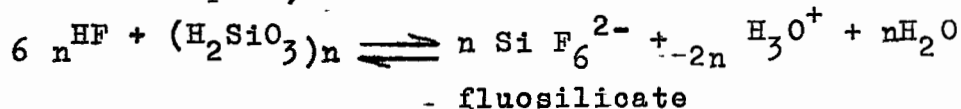
avec c = concentration en normalité, log = logarithme décimal.

Exemple : dans HF à 1 g/l ou N/20 (PM de HF = 20)

$$pH = \frac{3,2}{2} + \frac{1,3}{2} = 2,25$$

Action de l'acide fluorhydrique sur les métasilicates :

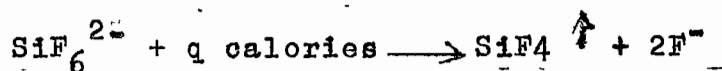
vers pH 2, on a :



Equilibre pratiquement quantitativement déplacé vers la droite.

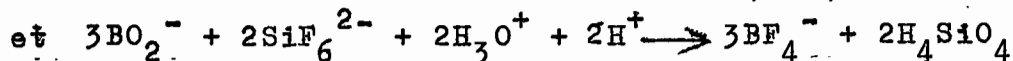
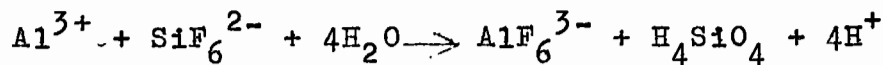
La plupart des fluosilicates sont solubles dans l'eau. C'est ainsi le seul moyen de mettre en solution les silicates en cours de polymérisation.

La réaction n'est pas instantanée, surtout avec les polymères contenant de nombreux tétraèdres, mais il ne faut cependant pas chauffer, pour éviter des pertes de silicium, du moins si l'on veut doser cet élément. Si, au contraire, on désire le chasser, le chauffage est alors recommandé (ainsi que l'addition d'un peu d'acide sulfurique). En effet :



L'acide fluosilicique  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  est un diacide fort, il est donc complètement ionisé en solution aqueuse, même concentrée, en  $\text{SiF}_6^{2-}$  et  $2\text{H}^+$ .

$\text{SiF}_6^{2-}$  est assez labile. Les complexes fluorés de Al(III), et de B(III) sont plus stables. On a les réactions quasi-quantitatives :



Nous retrouvons le monomère (du moins pendant et peu après les 2 réactions ci-dessus) même si nous étions partis d'un polymère possédant un assez grand nombre d'unités de base.

En versant de l'acide fluorhydrique dans une solution contenant de la silice colloïdale évoluée (ou même précipitée depuis peu), puis une solution acide d'ions (Al(III) (cf. chapitre Aluminium) ou une solution de borate, nous réalisons une véritable "dépolymérisation" des silicates.

#### b) Avec le molybdate

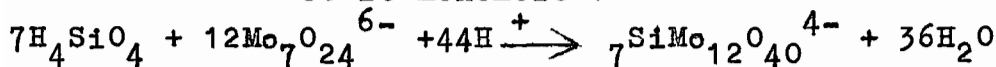
Voir le paragraphe suivant.

#### Principe de la méthode.

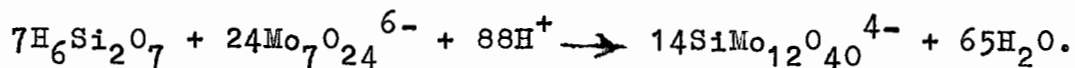
MORRIS et WILSON indiquent que seuls le monomère et le dimère donnent un complexe avec Mo(VI) : le silicomolybdate ou molybdosilique :  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$

Nous pouvons formuler ainsi, avec l'heptamolybdate :

- et le monomère :



- et le dimère :



Nous avons affaire en réalité à 2 complexes jaunes :

- L'~~alpha~~ silicomolybdate :

stable; formé rapidement à chaud, entre pH 2,3 et 3,9.

- Le ~~beta~~ silicomolybdate :-

instable; se forme généralement à froid (si l'on chauffe, ne pas dépasser 90s à 100°C)

Optimum de pH : 1,5 à 1,7.

-"- , temps : 20 à 40 mn (vers 20°C).

Au-delà de 40 mn : décroissance lente de la coloration par transformation ~~beta~~ → ~~alpha~~

Le maximum d'absorption se situe à 352 nm.

< 345 nm, il est impossible de faire le 0 optique.

Certains auteurs dosent le Si(IV) sous forme de précipités de dérivés du silicomolybdate (d'oxinium, cocaïnium) comparables au phosphomolybdate de strychninium.

Réduction du silicomolybdate :

Comme pour le phosphomolybdate - dont l'optimum de formation se situe à un pH plus bas - le silicomolybdate est susceptible d'être réduit en des composés pouvant être nommés silicomolybdeux. Ces derniers sont également colorés en bleu et donnent une densité optique supérieure aux complexes jaunes.

L'ordre de sensibilité est donc : bleu > ~~beta~~

SOUCHAY et MASSART ont trouvé 4 silicomolybdeux différents : les composés 2e, 3e, 4e et 6e, c'est-à-dire possédant, respectivement, 2, 3, 4 et 6 Mo(V) sur les 12 liés à chaque Si(IV). Cette dénomination vient du fait qu'il faut ajouter 1 électron e<sup>-</sup> à Mo(VI) pour obtenir Mo(V). Les colorations des 4 corps obtenus sont différentes et dépendent du réducteur et du pH final. Il est donc recommandé d'effectuer la réduction en milieu tampon de pH.

Les réducteurs utilisés sont encore plus variés que pour l'orthophosphate (cf. ce chapitre), soit :

les ions ferreux Fe(II), stanneux Sn(II), sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$  ou hydrogènesulfite  $\text{HSO}_3^-$ , l'acide de Bönninger : acide amino 1 naphtol 2 sulfonique 4, l'hydroxylaminium  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ , l'hydrazinium  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ , le génoI, l'hydroquinone, le parahydronyphényl glyocolle, le pyrrole, l'acide ascorbique. Certains auteurs combinent 2 de ces réducteurs.

### Travaux antérieurs :

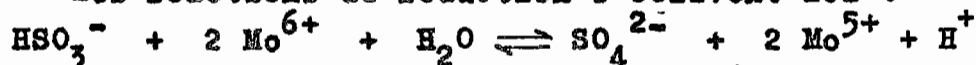
Après avoir utilisé la réduction par  $\text{Sn}^{2+}$  qui donnait des résultats peu reproductibles, nous avons fait de nombreux essais avec les 3 réducteurs utilisés couramment en photographie, soit :

- hydrogènesulfate de paraméthyl aminophénol appelé génoI, métol, rhodol.
- hydroquinol ou dihydrony 1,4 benzène (nom courant : hydroquinone).
- $\text{SO}_3^{2-}$  sous forme de sulfite de sodium.

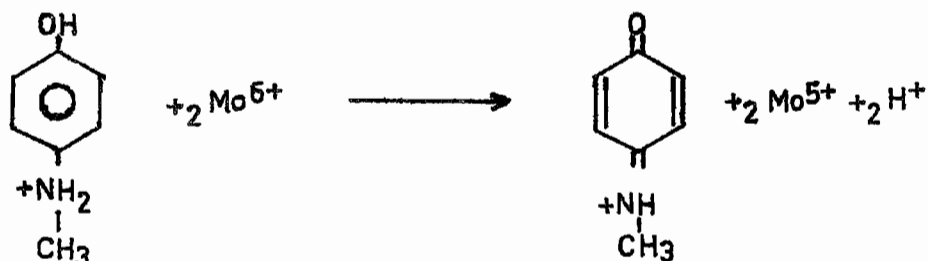
Un par un, deux par deux et les 3 réunis. Dans ce dernier cas, l'hydroquinol n'avait pratiquement pas d'effet. Par contre, les 2 autres réducteurs sont complémentaires, l'un donnant une réaction plus rapide mais moins complète que l'autre.

Pour fixer le pH, un tampon acétique M (en acide et en base conjuguée : acétate) est mélangé avec les 2 réducteurs au moment de l'emploi.

Les réactions de réduction s'écrivent ici :



(entre les pH 1,8 et 7,2, S(IV) se présente à l'état d'hydrogènesulfite  $\text{HSO}_3^-$ ).



Cation du génoI  
noyau benzénique

noyau paraquinonique

Réactifs :

Sont tous conservés en flacons de polyéthylène.

Soln de Mo(VI) :

25g d'heptamolybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  p.a. dans 1 l.

Soln de HCl N/10 :

Normadose

Soln réductrice :

5g hydrogénosulfate de paraméthyl aminophénol

$\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2 \quad \text{HSO}_4$  (génol).

100g de sulfite de sodium heptahydraté  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  pur cristallisé.

Dans 1 l. A refaire 2 fois par mois.

Tampon acétique :

136g acétate de sodium trihydrate  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  p.a.

60g acide acétique  $\text{HCH}_3\text{CO}_2$  p.a.

Dans 1 l.

Tampon citrique :

90g citrate trisodique  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$  p.a.

52,5 ml HCl 12 N

Dans 1 l. Le pH est de 0,7.

Soln d'acide fluorhydrique à 40g/l :

Diluer 10 fois la solution à 400g/l p.a.

Soln d'ions  $\text{Al}^{3+}$  :

5g d'alun d'aluminium et de potassium  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  dans 1 l.  
Ne pas sécher les aluns au dessiccateur, ni a fortiori à l'étuve, car ils perdent alors une partie de leur eau de constitution.

- La solution a un pH de 3,5 environ.

Soln étalon mère de silicate :

Dans un creuset de platine, fondre ensemble:

3g carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  p.a. }  
3g " " potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  p.a. } formant un eutectique.  
0,200g silice pure.

Dissoudre ensuite dans l'eau et amener à 200 ml.

Cette solution contient 1 mg  $\text{SiO}_2$ /ml.

Solu étalon diluée :

Diluer la solution mère 20 fois.

Cette solution contient 50 microg.  $\text{SiO}_2$ /ml.

Courbes d'absorption en tampon acétique :

a) Globale : Si graphique 1 :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, verser :

5 ml soln étalon diluée de silicate

Compléter à 20 ml avec  $\text{H}_2\text{O}$  distillée.

15 ml  $\text{HCl}$  N/10

2 ml soln molybdate

Le pH est alors de 1,6.

Attendre 20 à 25 mn, puis ajouter ensemble :

{ 30 ml tampon acétique  
{ 10 ml soln sulfite - génol

On obtient un pH de 4,7.

Colorimétriser au bout de 15 mn.

L'absorption se produit sur toute la largeur du spectre, comme pour le phosphore.

b) Détaillée : Si graphique 2

Le maximum est à 850 nm.

Courbes d'étalonnage :

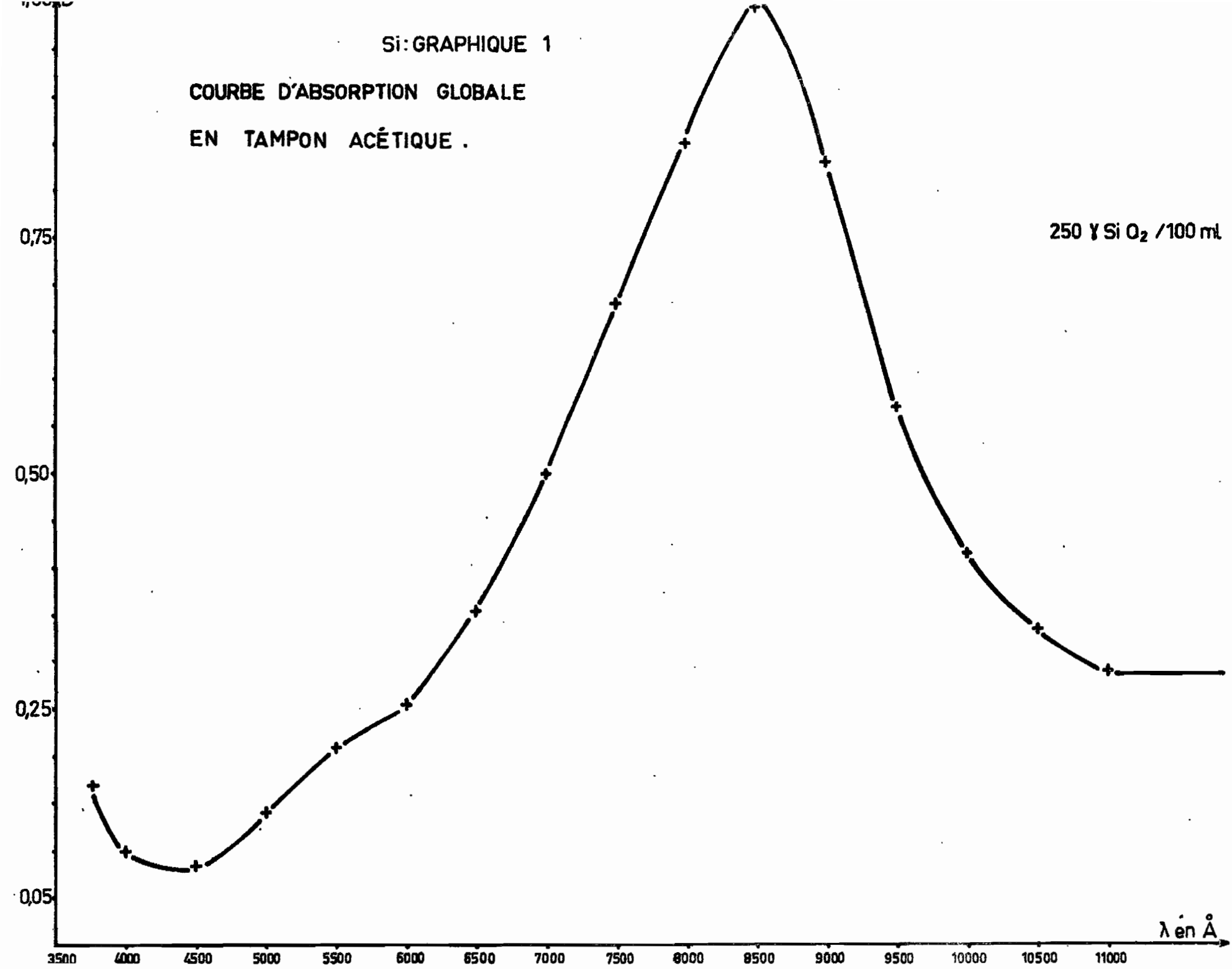
a) En tampon acétique : Si graphique 3

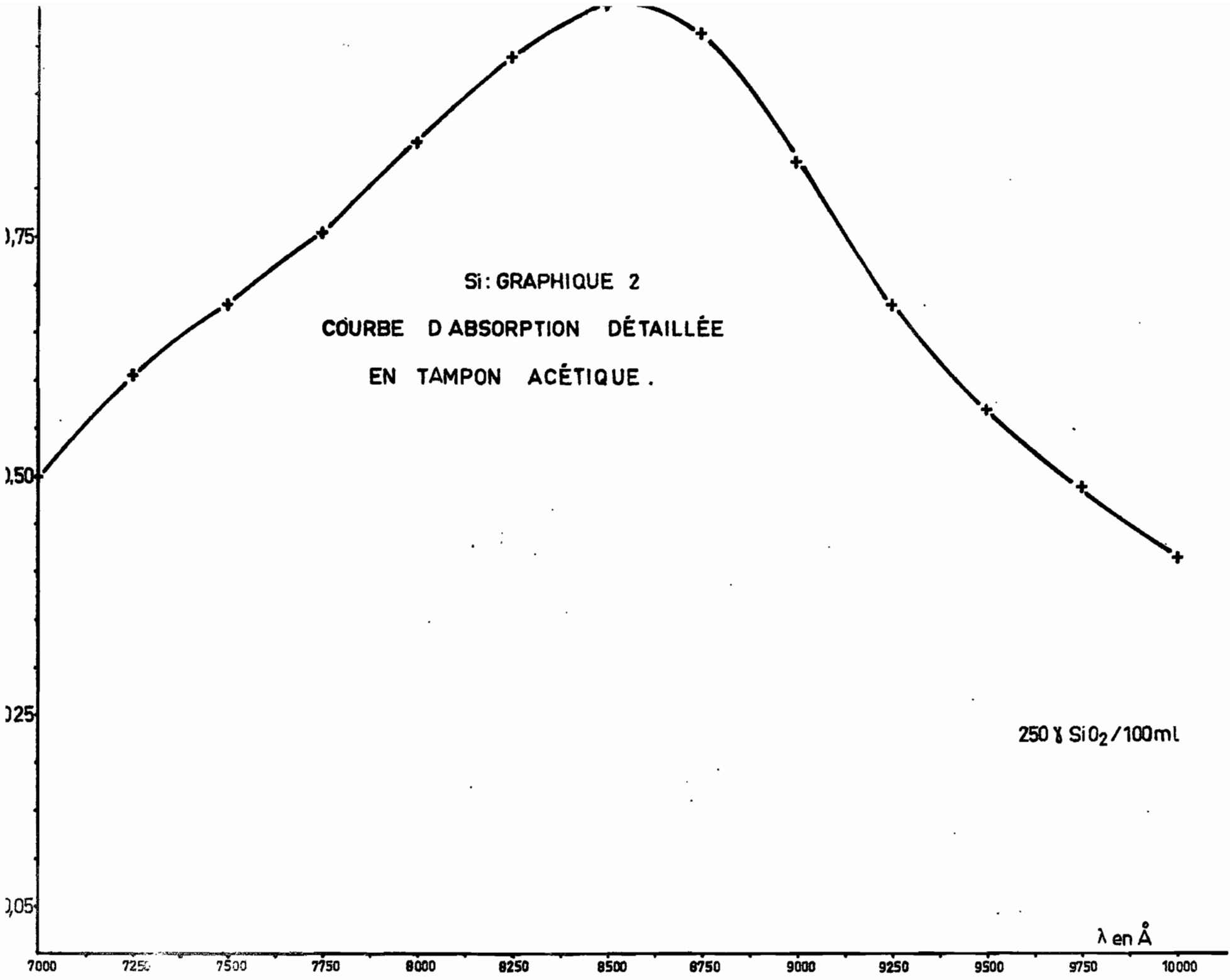
b) En tampon citrique : Si graphique 4

Si: GRAPHIQUE 1

COURBE D'ABSORPTION GLOBALE  
EN TAMPON ACÉTIQUE .

250 γ Si O<sub>2</sub> /100 ml

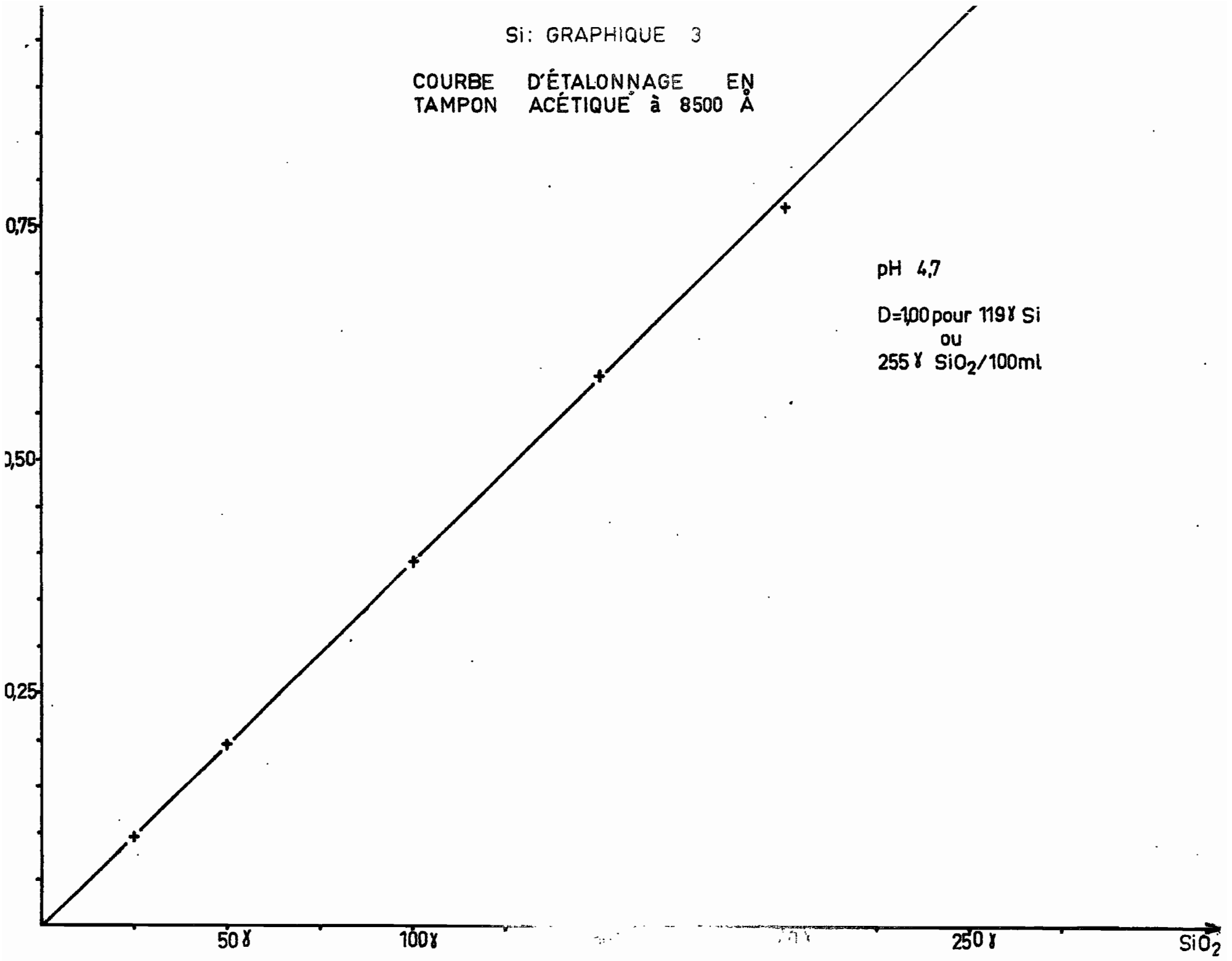






Si: GRAPHIQUE 3

COURBE D'ÉTALONNAGE EN  
TAMPON ACÉTIQUE à 8500 Å



50 $\gamma$

100 $\gamma$

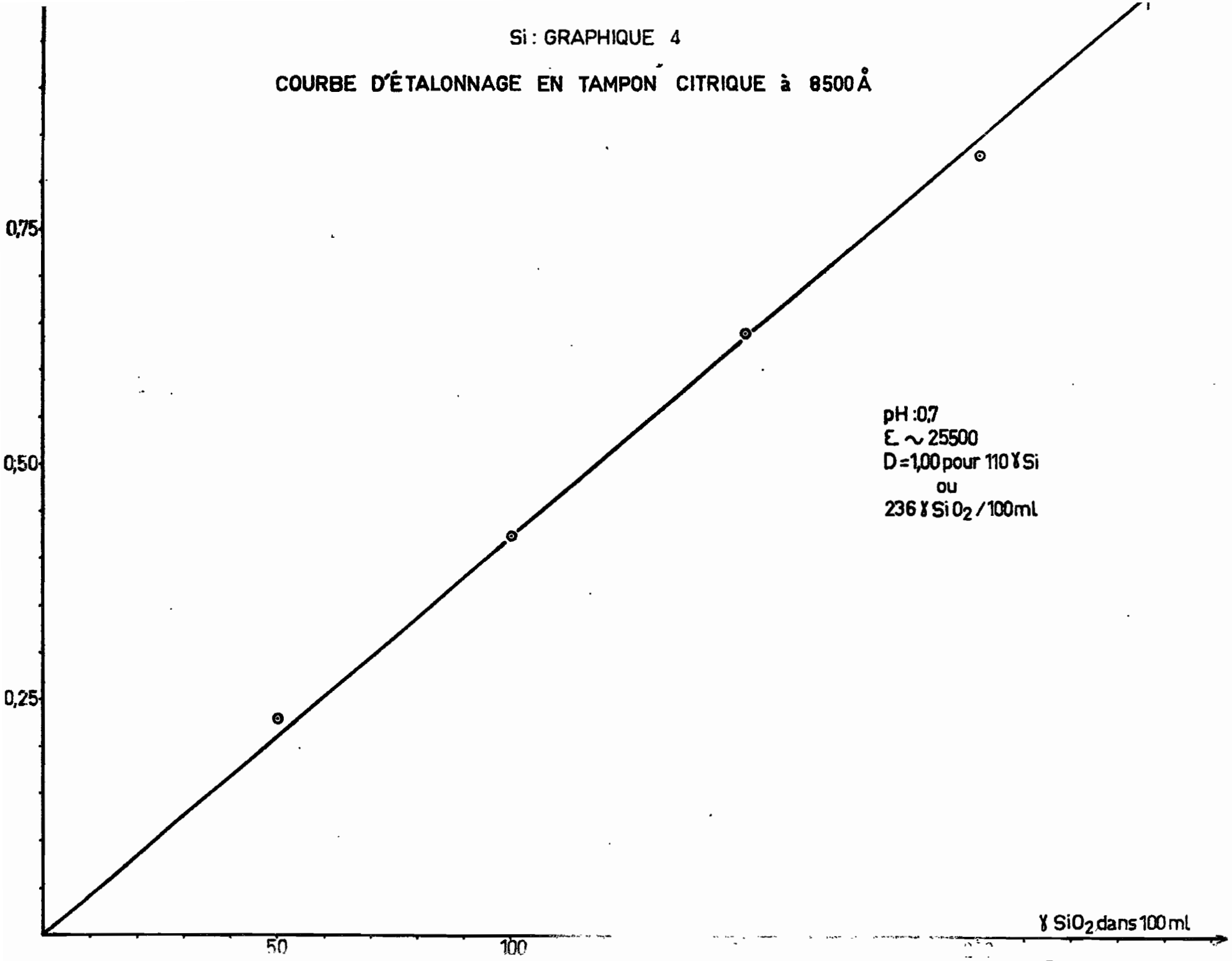
200 $\gamma$

250 $\gamma$

SiO<sub>2</sub>

Si : GRAPHIQUE 4

COURBE D'ÉTALONNAGE EN TAMPON CITRIQUE à 8500 Å



Au pH du tampon acétique, il ne peut rester en solution aqueuse que très peu d'ions Al(III), ce qui est un inconvénient majeur pour le dosage du "silicium total" cf. paragraphe Applications ci-dessous.

Nous avons donc refait une courbe d'étalonnage en employant le tampon citrique indiqué plus haut à la place du tampon acétique, toutes les autres conditions étant identiques, sauf le temps d'attente : 30 mn au lieu de 15.

Dans les 2 milieux, le témoin est toujours incolore.

#### Cinétique :

a) En tampon acétique :

Coloration stable de 15 minutes à au moins 24 heures.

b) En tampon citrique :

Coloration stable de 30 minutes à au moins 2 semaines.

#### Influence des ions gênants et extractions :

Essais antérieurs repris en partie.

Nous avons vu au chapitre Orthophosphate les différents ions donnant des complexes molybdiques, qui sont tous susceptibles d'être réduits en complexes bleus.

Avec le mode opératoire adopté (en tampon acétique), tous ces ions gênent - dans le dosage du silicium - à partir de concentrations faibles, du moins pour le phosphore et le germanium.

16 P(V) donnent la même densité optique que 1 Si(IV).

L'emploi de complexants : oxalate, tartrate, citrate, borate, ou l'addition d'acide sulfurique concentré avant la réduction (sans soln tampon alors) ne supprime pas entièrement l'interférence due au phosphate.

Nous avons été ainsi amenés à séparer le phosphore, puis les autres ions gênants.

L'extraction liquide - liquide a été employée dans ce but.

### 1° Séparation du phosphore :

Les alcools en C5 : amylique ou isoamylique sont moins solubles dans l'eau que leurs homologues en C4 et leur ont donc été préférés.

Nous avons introduit du pentanol 1 (alcool amylique) juste après le molybdate (cf. courbe d'absorption globale), agité 10 mn avec un agitateur mécanique, laissé décanter 10 mn, puis séparé les 2 phases.

Nous avons constaté que :

- à pH 1,6, le silicomolybdate jaune n'est pas extrait du tout.
- un même pH, on peut extraire au moins 1mg en P dans 10 ml de solvant.

Après un lavage avec 5 autres ml du même alcool, la séparation des 2 éléments est pratiquement quantitative.

### 2° Séparation des autres éléments gênants :

As(V) et V(V) peuvent être extraits sous forme de diéthyl - dithiocarbanates en milieu HCl N/3 par l'acétate d'isoamyle. Dans 10 ml de solvant, on peut ainsi séparer au moins 100microg de vanadium.

Ge(IV) d'autre part, peut être extrait, sous forme de complexe avec la phénylfluorone par l'alcool amylique : au moins 10 microg de germanium dans 10 ml de solvant.

### 3° Conclusion

L'arsenic, le vanadium et le germanium sont toujours à l'état de traces dans les sols et les eaux naturelles, et ne gênent donc pratiquement pas.

Par contre, le phosphore peut être suffisamment abondant pour perturber le dosage colorimétrique du silicium.

Il est donc nécessaire à chaque fois de faire un test qualitatif du phosphore, soit, par exemple :

#### Test du phosphate :

Dans un tube à essai, verser :

6 ml d'échantillon de pH neutre.

2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,6 N (ou à 10 %)

1 ml réactif sulfo-molybdique

3 ml d'acide ascorbique à 6g/l

Chauffer 3 mn avec un bec Bunsen sans faire bouillir.

Si coloration bleue : présence de P(V), qu'il faut alors extraire comme indiqué à Séparation du phosphore.

Calculs :

Si = 28

Coefficients d'extinction molaire :

a) Tampon acétique :

D = 1,00 pour 119 microg Si dans 100 ml.

$$\epsilon = \frac{28\ 000\ 000 \times 100}{119 \times 1000} = 23\ 600$$

b) Tampon citrique :

D = 1,00 pour 110 microg Si dans 100 ml.

$$\epsilon = \frac{28\ 000\ 000 \times 100}{110 \times 1000} = 25\ 500$$

La sensibilité est donc plus élevée en tampon citrique, c'est celui que nous employons donc régulièrement.

Concentration de la solution finale :

$$\text{Si mg/l} = \frac{1,10\ d}{V}$$

Limite inférieure :

Obtenu pour d = 1 et V = 20ml, soit : 60 microg/l

Pour une précision de 5 % environ, il faut avoir entre 10 et 100 microg Si dans la prise d'essai.

Applications :

1) Si réactif :

Nous appelons ainsi le silicium réagissant directement sur le molybdate, selon Morrison et Wilson.

Nous analysons le Si réactif selon la méthode décrite au paragraphe Courbe d'absorption, avec le tampon citrique, dans les eaux thermiales et de rivière, ainsi que dans les "solutions de sols".

2) Si total :

Nous avons nommé ainsi tout le silicium attaqué en milieu HF N/20 pendant une nuit.

Verser 10 ml de prise d'essai (solution de sol dans notre cas) dans un flacon en polyéthylène de 60 ml.

Ajouter 0,5 ml d'acide fluorhydrique à 40g/l avec une pipette également en polyéthylène et 9,5 ml H<sub>2</sub>O.

Laisser en contact une nuit.

Puis, pipeter 5 ml dans un bécher en polypropylène de 100 ml

Ajouter 5 ml de soln d'alun, soit un léger excès d'ions Al<sup>3+</sup> de 20 %.

15 ml HCl N/10

15 ml H<sub>2</sub>O.

2 ml soln molybdate d'ammonium.

On est ainsi à pH 1,6.

Après 20 mn, comme pour Si réactif, ajouter :

30 ml tampon citrique

10 ml soln sulfite-génol

} mélangés au moment de l'emploi

Amener à 100 ml en fiole jaugée.

Colorimétriser après 30 mn à 850 nm.

La courbe d'étalonnage refaite dans ces conditions donne les mêmes résultats.

Bibliographie spécialisée.

- Etude du dosage du Silicium et du Phosphore par photométrie de leurs complexes molybdiques. M. Jean. Chimie Anal., 2 - 1956, p. 37.
- Analyse de la silice dans les silicates. I.A. Voinovitch. Chimie Anal., 9 - 1958, p. 332.
- Etude de la réduction de l'acide silicomolybdique. P. Souchay, R. Massart. C.R. Acad. Sciences, séance du 16 - 10 - 1961, p. 1699.
- The Absorptionetric Determination of Silicon in Water. I.R. Morrison, A.L. Wilson. Analyst, 2- 1963, p. 88 et 100.

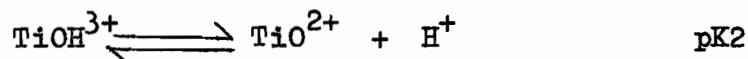
- T I T A N E - Ti

Le titane constitue environ le 1/160 en poids de la croûte terrestre, presque exclusivement au degré d'oxydation 4+, seul stable à l'air.

Cependant, quelques lacunes d'oxygène pouvant exister dans le réseau des oxydes (Ti O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, qui sont alors des berthollides, correspondent à 2 Ti (III) pour 1 oxygène O(II-) manquant.

Réactions du Ti (IV) :

1) Protonation :



Ces 2 ions sont toujours peu solubles.

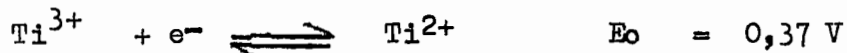
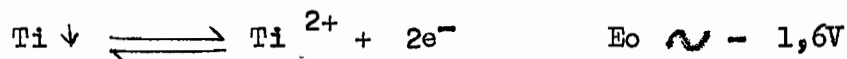
Ti (OH)<sub>4</sub> blanc précipite en milieu Cl<sup>-</sup> N vers pH 0,5 (10<sup>-2</sup> M) ; vers pH 2,5, on n'a donc plus en solution que 10<sup>-10</sup> M de Ti (IV).

En milieu fortement basique, on a des titanates, dont même les alcalins sont peu solubles dans l'eau.

Remarque : Ti<sup>3+</sup> (ou TiO<sup>+</sup>) cation violet, ne précipite à l'état de Ti(OH)<sub>3</sub> violet noir que vers pH 3.

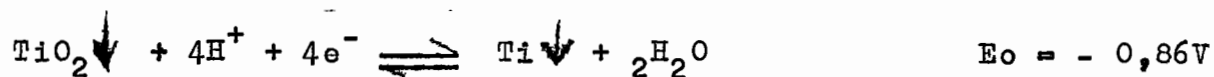
2) Electronation :

En dehors du métal, très réducteur, il existe en outre Ti (II) très instable et peu important



Ti (III) réduit Fe<sup>3+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ..., il est utilisé pour

doser volumétriquement certains colorants comme la safranine J dont la forme réduite est incolore, en atmosphère inactive, par exemple d'anhydride carbonique CO<sub>2</sub>.



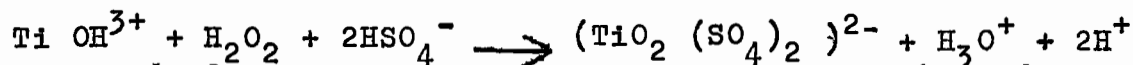
3) Complexation ou ligandation :

a) Complexes incolores :

Avec  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ; citrate, tartrate,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

b) Complexes colorés :

- Avec le perhydrol (eau oxygénée) seul ou avec l'acide sulfurique : complexes incolores en milieu basique et orangés en milieu acide. D'habitude, la colorimétrie se fait en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 à 5,0 N



- Avec de nombreux composés organiques dont les plus employés en absorptionnémie moléculaire sont le thymol et l'acide chromotropique.

4) Précipitation et extraction :

$\text{TiOHPO}_4$ , le ferrocyanure et l'oxinate sont peu solubles. Ce dernier peut être extrait par le chloroforme et dosé colorimétriquement.

Le complexe avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut s'extraire également par le phosphate d'isoamyle dans le benzène.

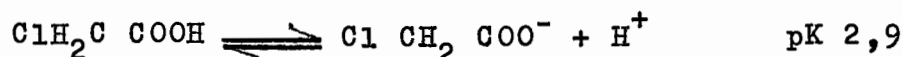
Choix et principe de la méthode :

La colorimétrie du complexe formé avec l'eau oxygénée est peu sensible.

D'autre part, elle implique l'utilisation d'un milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  assez concentré, de même que la méthode au thymol, qui est la plus spécifique.

Nous avons adopté la méthode à l'acide chromotropique

- dont la formule est donnée au chapitre Nitrate - qui donne avec Ti(IV) divers complexes rouges entre les pH 2 et 5. Les tampons les plus employés sont : acide formique/formiate et acide monochloracétique/monochloracétate. Ce dernier équilibre s'écrit :





Les ions ferriques doivent être réduits; l'acide ascorbique est utilisé dans ce but :



Réactifs :

Solution d'acide chromotropique :

Peser 50g d'acide chromotropique  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2$ .

Ajouter 800 à 900 ml d'eau. Chauffer légèrement.

Laisser refroidir. Filtrer. Ajuster à 1 l.

Solution réductrice :

50g d'acide ascorbique dans 1 l.

Solution tampon pH 3 :

9,5g d'acide monochloracétique  $\text{ClH}_2\text{C} - \text{COOH}$

200 ml  $\text{H}_2\text{O}$

50 ml Na OH N

Filtrer et amener à 500 ml.

Solution étalon mère de Ti (IV) :

1,0024 mg fluotitanate de potassium  $\text{K}_2 (\text{TiF}_6)$  p.a. dans 1 litre.

Cette solution contient 200 microg Ti/ml.

Solution étalon diluée de Ti(IV) :

Diluer la solution mère 20 fois.

Cette solution contient 10 microg Ti/ml.

Courbe d'absorption :

a) Globale :  $TiO^{2+}$  graphique 1

Dans une fiole jaugée de 50 ml, verser, dans l'ordre :

10 ml solution étalon, soit 100 microg en Ti(IV)

2 ml de solution d'acide ascorbique

Compléter à 20 ml environ avec  $H_2O$

15 ml de solution tampon

10 ml de solution d'acide chromotropique.

Amener à volume. Agiter.

Colorimétrer d'après un témoin.

b) Détaillée :  $TiO^{2+}$  graphique 2

Le maximum est atteint à 462,5 nm.

Cinétique :

La coloration est stable de 10 minutes à au moins une journée.

Elle baisse de 10 % environ en 3 jours.

Courbe d'étalonnage et calculs :  $TiO^{2+}$  graphique 3.

On obtient une très bonne droite qui passe légèrement au-dessus de l'origine, mais il est plus simple de partir de l'origine.

Nous avons alors  $D = 1,00$  pour 147 microg Ti(IV)/50 ml, avec une précision d'environ 5 % entre 30 et 120 microg dans la prise d'essai.

Coefficient d'extinction molaire :

$$\epsilon = \frac{47\,900\,000 \times 50}{147 \times 1\,000} = 16\,000 \pm 1\,000$$

Concentration de la solution finale à doser :

$$Ti(IV)_{ng/l} = \frac{1,47d}{V}$$

Influence des corps gênants :

Les plus importants dans les sols sont les ions ferriques et orthophosphates. Nous avons colorimétré des solutions contenant 100 ou

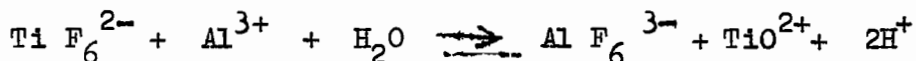
150 microg Ti (IV) et des quantités croissantes de ces 2 ions, ainsi que de fluorure.

a)  $\underline{\underline{Fe^{3+}}}$ :

15 mg  $Fe^{3+}$  ne gênent pratiquement pas, soit environ 100 fois la quantité maximale de Ti(IV) que l'on peut doser dans la prise d'essai.

b)  $\underline{\underline{F^-}}$ :

Nous avons refait la courbe d'étalonnage avec 100 microg Al (III) pour vérifier si tout le Ti (IV) est bien rentré en réaction avec l'acide chromotropique. En effet, les complexes fluorures les plus stables sont ceux de Al (III), du béryllium Be (II), de l'étain stannique Sn (IV) et du zirconium Zr (IV). Ceux du Ti (IV) sont plus labiles et ils sont donc déplacés par l'aluminium selon :



Masses atomiques : Ti = 47,9 - Al = 27,0 et F = 19,0.

$\frac{160 \times 27}{47,9} = 85$  microg Al (III) suffiraient, pour que cette réaction soit complète, mais il ne nuit pas, au contraire, d'en verser un léger excès.

Les résultats obtenus sont exactement les mêmes que sans aluminium.

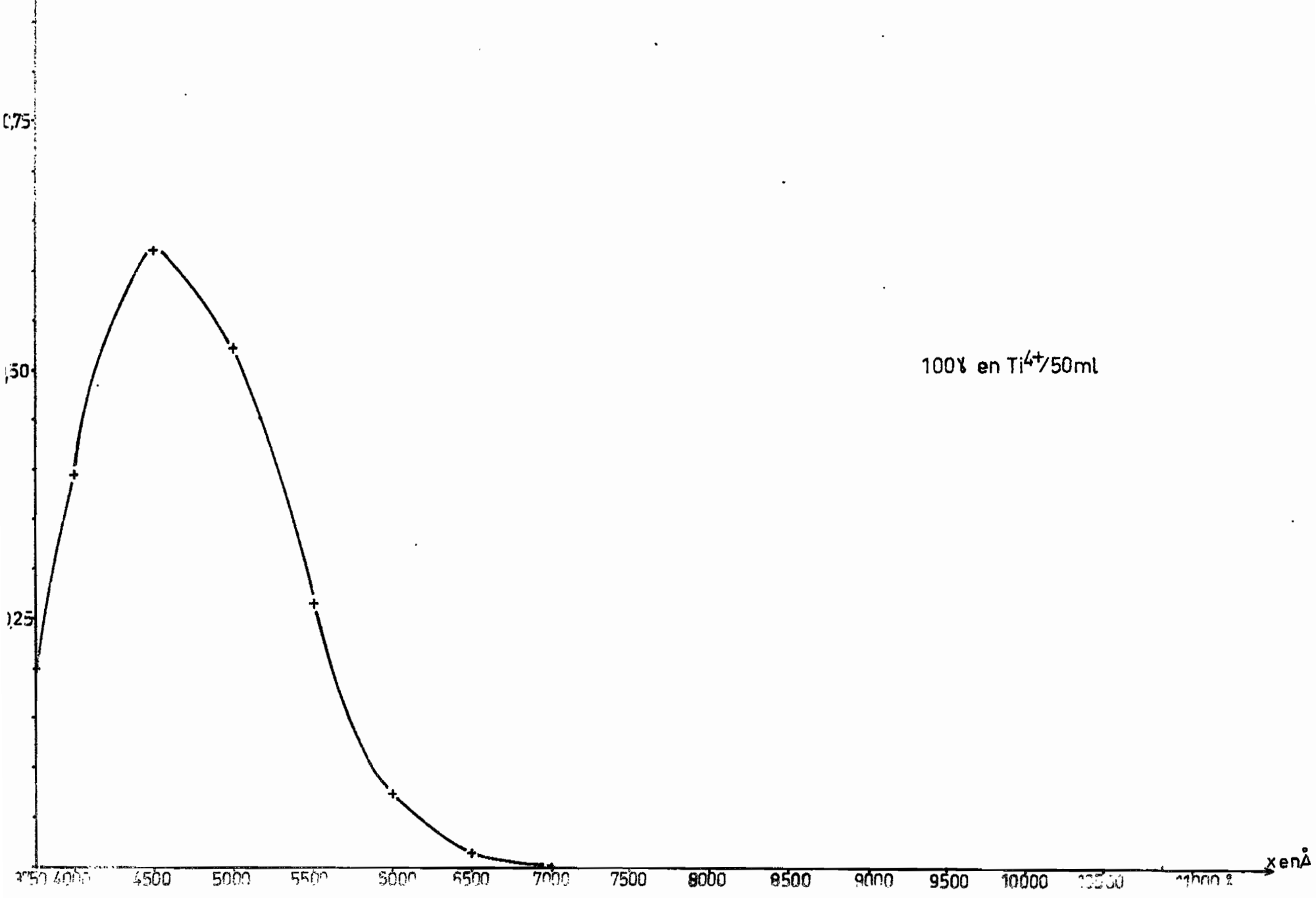
Avec les 150 microg de Ti (IV), nous avons, puisque la solution étalon est préparée à partir de  $K_2 (TiF_6)$ :

$$\frac{150 \times 6 \times 19}{47,9} = 360 \text{ microg } F^- \text{ qui ne gênent donc pas.}$$

Le complexe Ti (IV) - acide chromotropique est donc plus stable que  $Ti F_6^{2-}$ , du moins avec de faibles quantités de  $F^-$ .

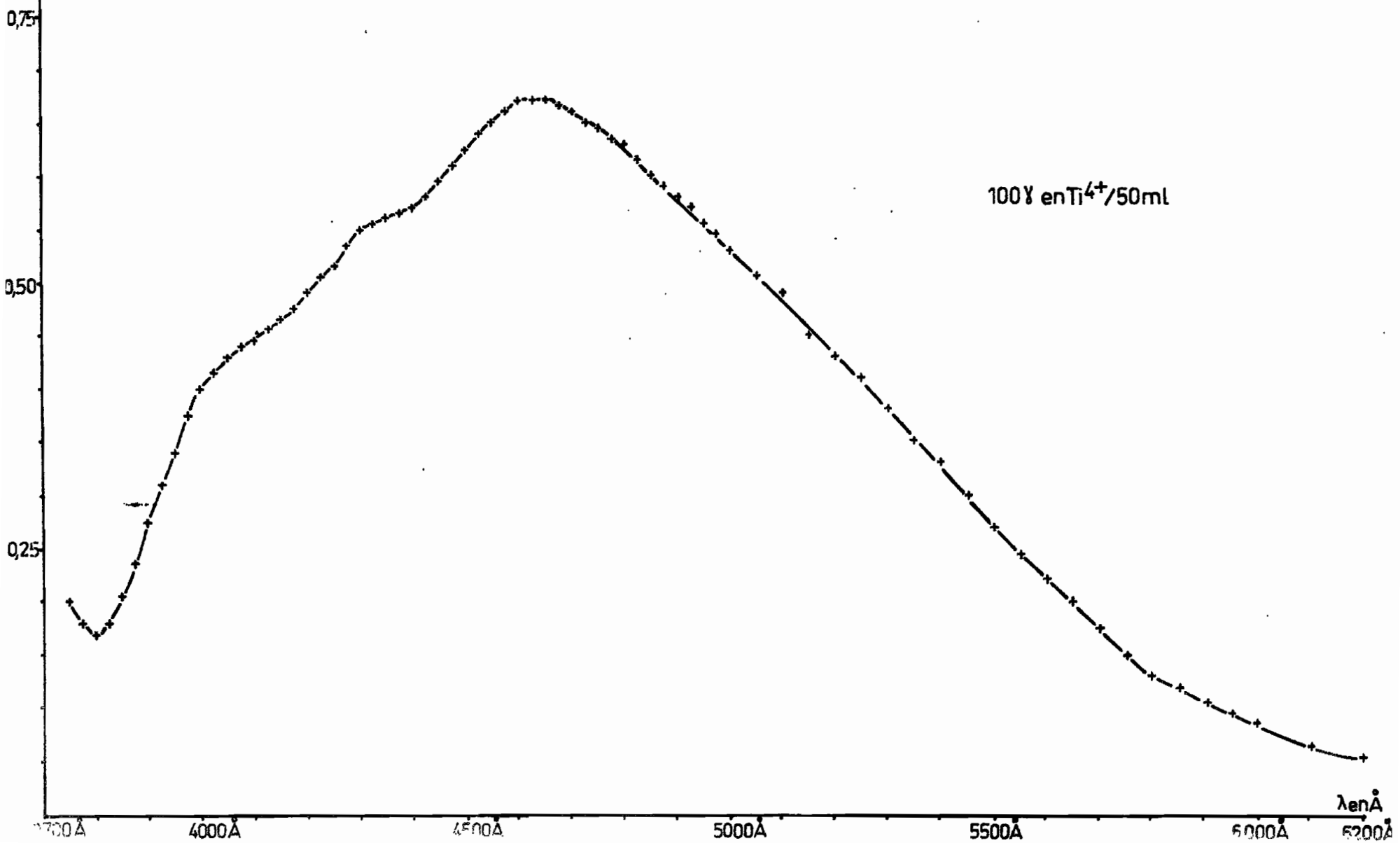
TiO<sup>2+</sup> : GRAPHIQUE 1 (acide chromotropique).

COURBE D'ABSORPTION GLOBALE TI IV



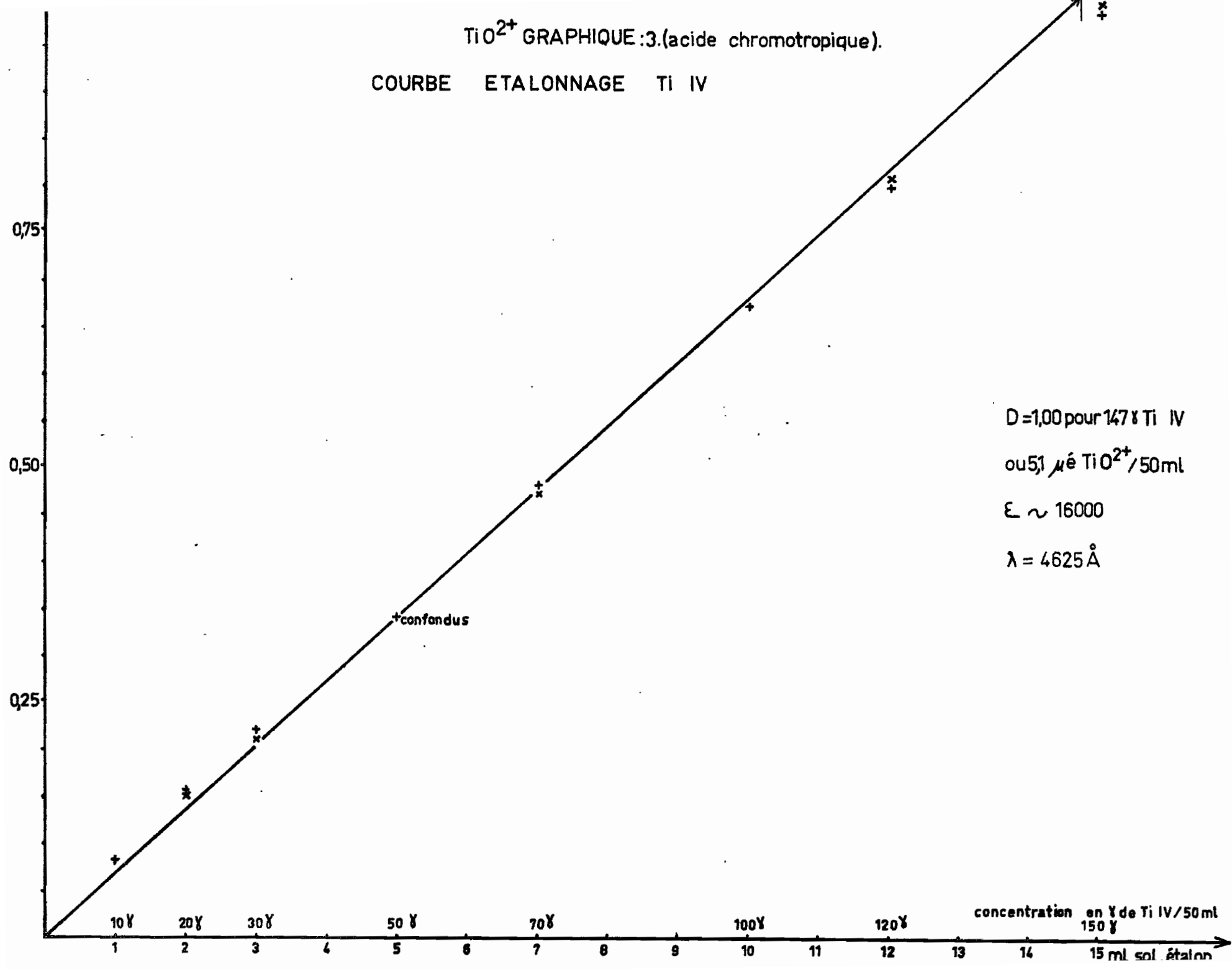
TiO<sup>2+</sup>: GRAPHIQUE 2 (acide chromotrope).

COURBE D'ABSORPTION DÉTAILLÉE DE TI IV



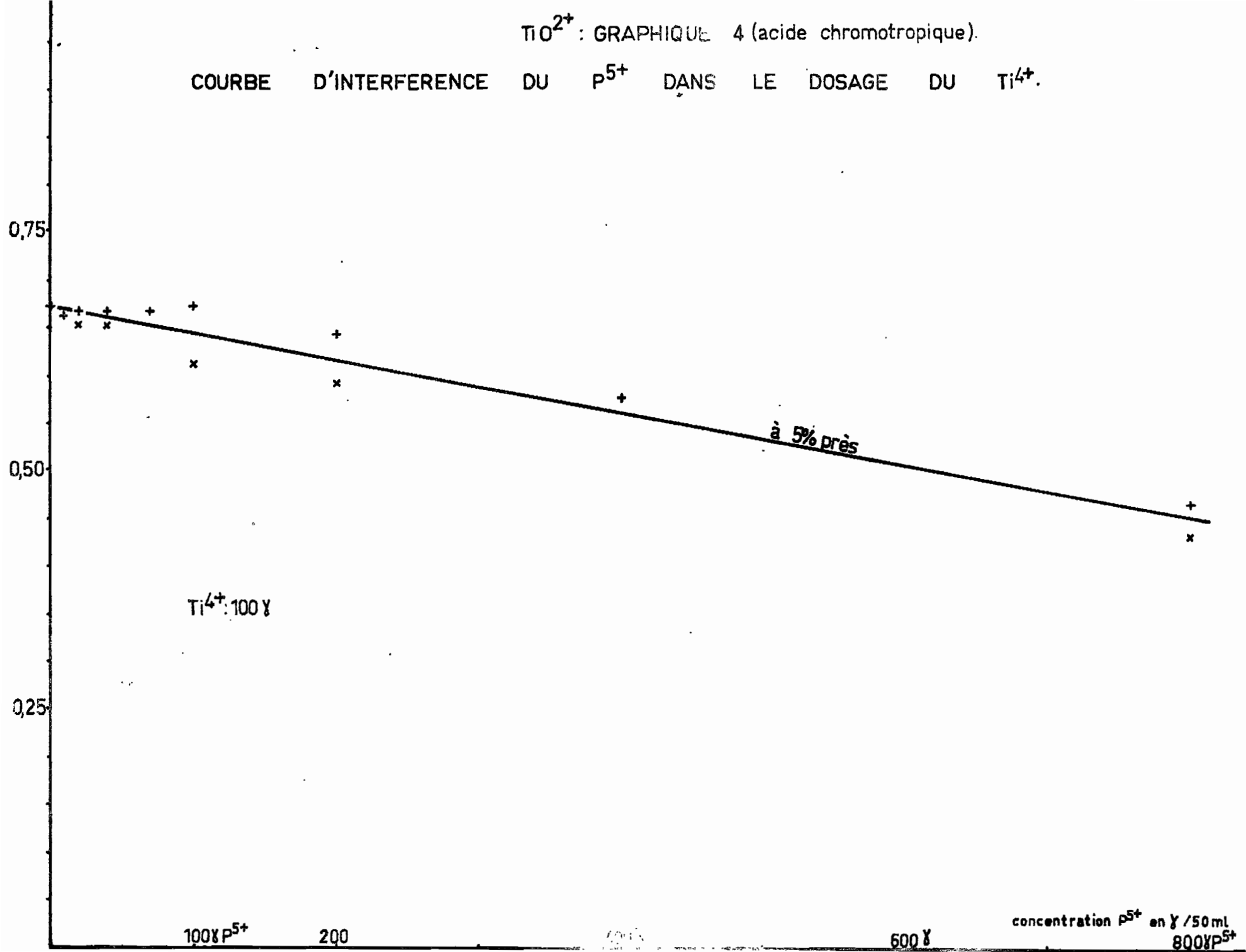
TiO<sup>2+</sup> GRAPHIQUE :3.(acide chromotropique).

COURBE ETALONNAGE TI IV



TiO<sup>2+</sup> : GRAPHIQUE 4 (acide chromotropique).

COURBE D'INTERFERENCE DU P<sup>5+</sup> DANS LE DOSAGE DU Ti<sup>4+</sup>.



C) Orthophosphate :  $Ti O^{2+}$  graphique 4

A ce pH voisin de 3, P(V) est à l'état de  $H_2 PO_4^-$ .

Nous constatons une interférence négative, qui, à 5% près environ, est linéaire, jusqu'à (au moins) 800 microg en P (V), qui donnent une décroissance de la densité optique du tiers environ.

Nous sommes dans les limites de l'erreur sur le dosage du titane, soit 5%, avec l'égalité pondérale en phosphore et à fortiori avec un échantillon moyen de la lithosphère, où le rapport Ti/P est voisin de 5.

Applications :

Dosage du titane après attaque triacide.

Bibliographie spécialisée :

- Méthodes d'Analyses du Commissariat à l'Energie Atomique.

Presses Universitaires de France . 1962. Méthode n°95.



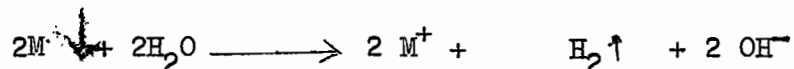
- S O D I U M -

Le sodium constitue environ le 1/36 en poids de la lithosphère où il se trouve uniquement au degré rédox 1+, seul stable en présence d'eau ou d'air.

Réactions des alcalins :

Les ions alcalins sont difficiles à caractériser par suite de l'absence de complexes stables, de composés très peu solubles, et de réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse (excepté par électrolyse).

Les potentiels normaux sont de l'ordre de - 2,7 V à - 3,0 V, Les métaux sont extrêmement réducteurs et réduisent presque tous les composés. Avec l'eau, il y a réduction rapide des ions hydrogène :



Avec M = métal alcalin : lithium Li, Na, K, rubidium Rb, césium Cs, francium Fr.

Les hydroxydes sont des bases fortes, très solubles, KOH étant légèrement plus forte que Na OH.

Solutions étalons :

Masse atomique = 23,00 ; 1 mé = 23, 0mg.

Solution mère A :

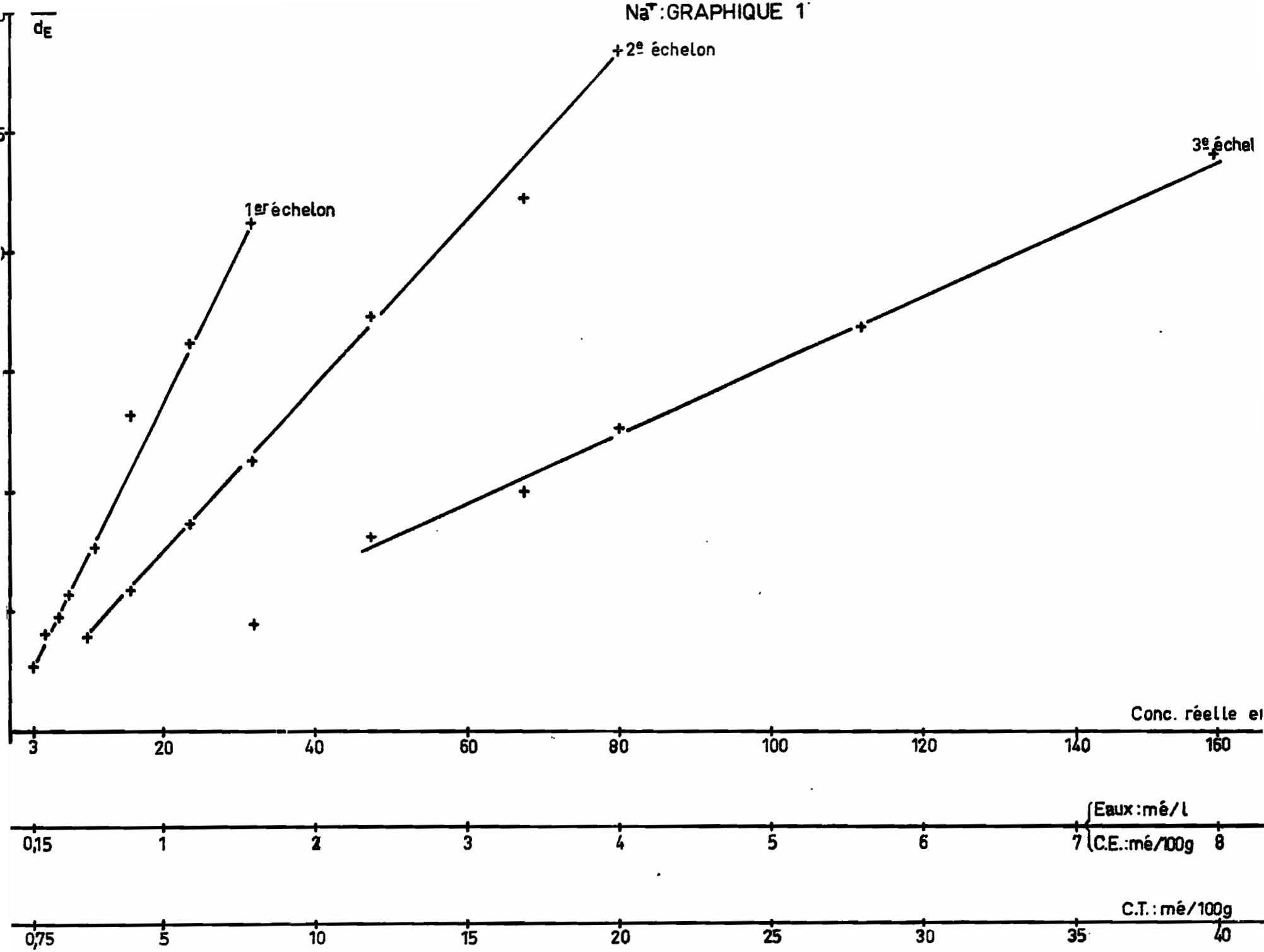
53,00g carbonate de sodium  $Na_2 CO_3$  p.a. préalablement séché une nuit à 105° C. Dans 500 ml.

Cette solution contient 2 mé  $Na^+$ /ml.

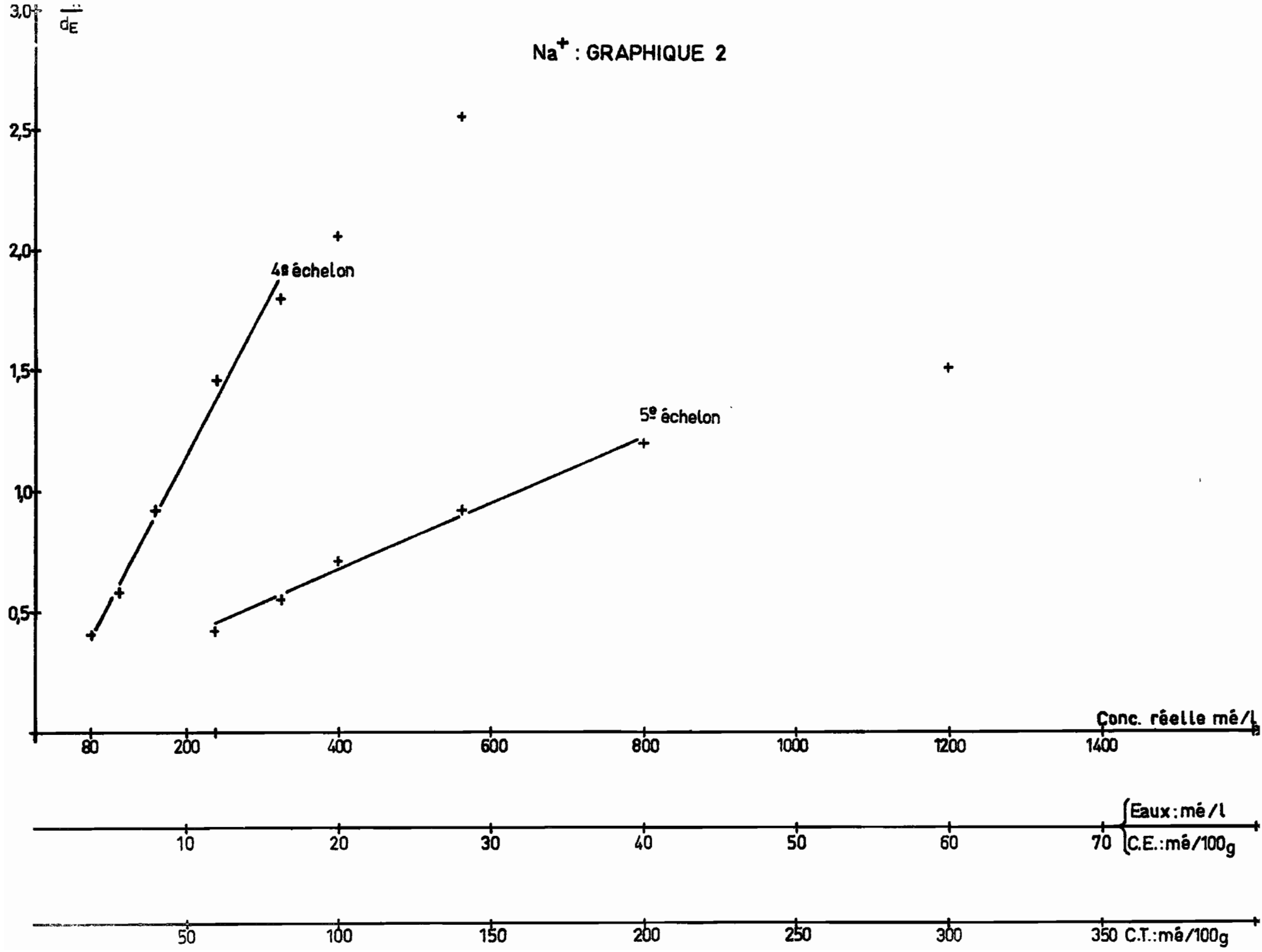
La solubilité de ce composé ionique dans 100g d'eau est de : 7,1g à 0°C et 45,5g à 100° C.

Nous partons donc d'une solution assez proche de la saturation.

Na<sup>+</sup>: GRAPHIQUE 1



# Na<sup>+</sup> : GRAPHIQUE 2



Solution B :

Diluer la solution A 5 fois

Cette solution contient 400 micro é Na<sup>+</sup>/ml.

Solution C :

Diluer la solution B 10 fois.

Cette solution contient 40 micro é Na<sup>+</sup>/ml.

Longueurs d'onde utilisées :

Raie du sodium -----: 330,2 nm

Raie de l'étalon interne (cobalt) correspondante : 343,3 nm.

Courbes d'étalonnage :

Comme pour K<sup>+</sup> et Sr<sup>2+</sup>, les points aberrants correspondant à des concentrations inférieures au tracé des droites au 1er échelon ne sont pas indiqués. Ils correspondent d'ailleurs à des mesures par trop imprécises.

Pour Na<sup>+</sup>, nous nous sommes arrêtés au 5e échelon, car au 6e échelon on ne pourrait avoir que des solutions pratiquement saturées, ce qui est inutile.

La gamme de concentration obtenue va de 3 à 800 mé/1.

Il faut donc avoir dans la prise d'essai (15 ml maximum) entre

$\frac{3 \times 25 \times 1\ 000}{1\ 000}$  et  $\frac{800 \times 25 \times 1\ 000}{1\ 000}$ , soit entre 75 et 20 000 micro é, soit entre 1,7 et 460 mg de Na<sup>+</sup>.

Applications :

Sols : cations échangeables et totaux.

Eaux thermales et de rivières.

- P O T A S S I U M -

Le potassium constitue environ le 1/39 en poids de la croûte terrestre où il se présente uniquement au degré rédox 1+, seul stable en présence d'eau ou d'air :

Réactions du potassium :

Cf au chapitre Sodium.

Solution étalons :

Masse atomique = 39,10 ; 1 mé = 39,1mg.

Solution mère A :

24,54g acétate de potassium  $KCH_3COO$  p.a. préalablement séché une nuit à 105°C. Dans 500 ml.

Cette solution contient 500 micro é  $K^+$ /ml.

Solution B :

Diluer la solution A 5 fois.

Cette solution contient 100 micro é  $K^+$ /ml.

Solution C :

Diluer la solution B 10 fois.

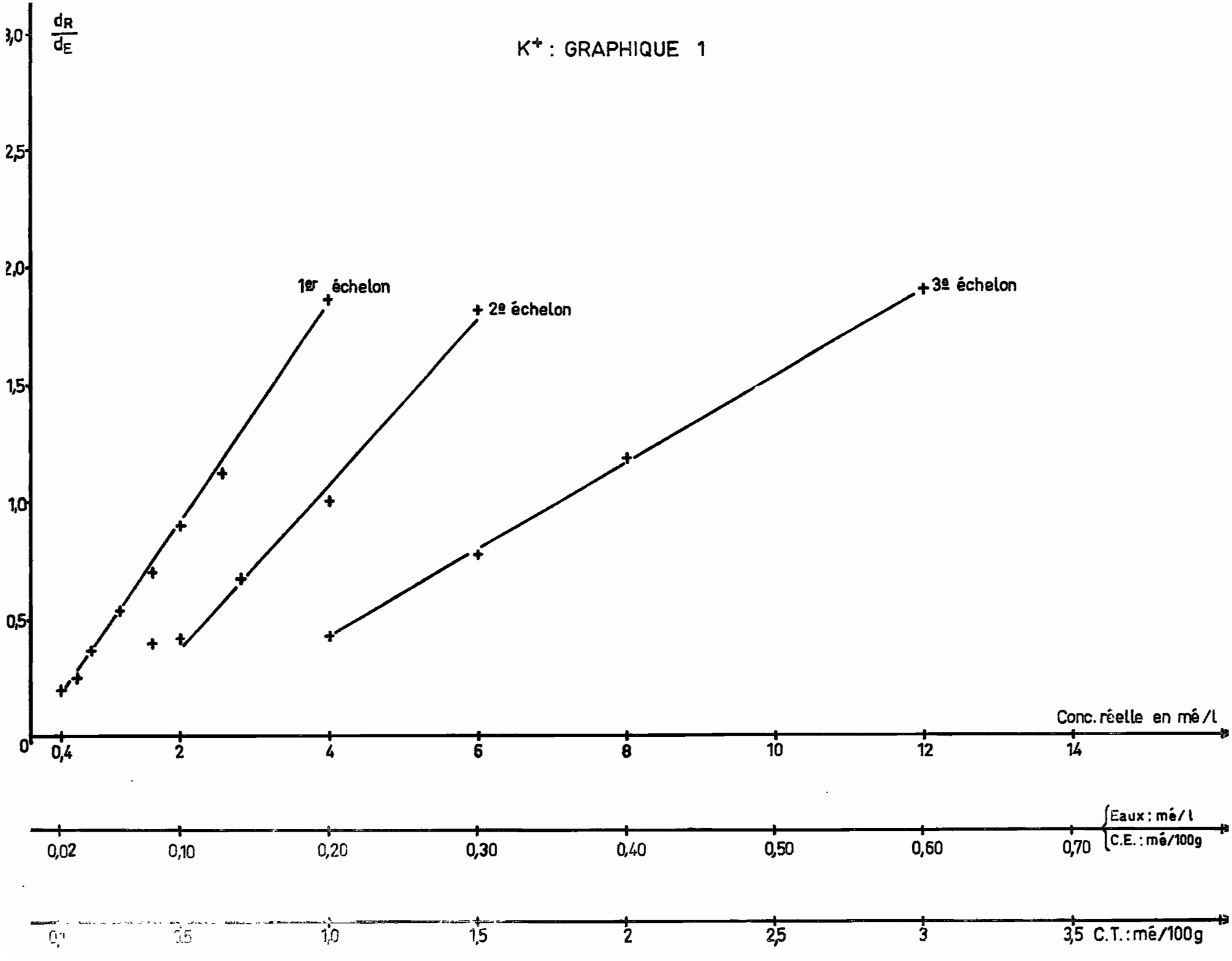
Cette solution contient 10 micro é  $K^+$ /ml.

Solution D :

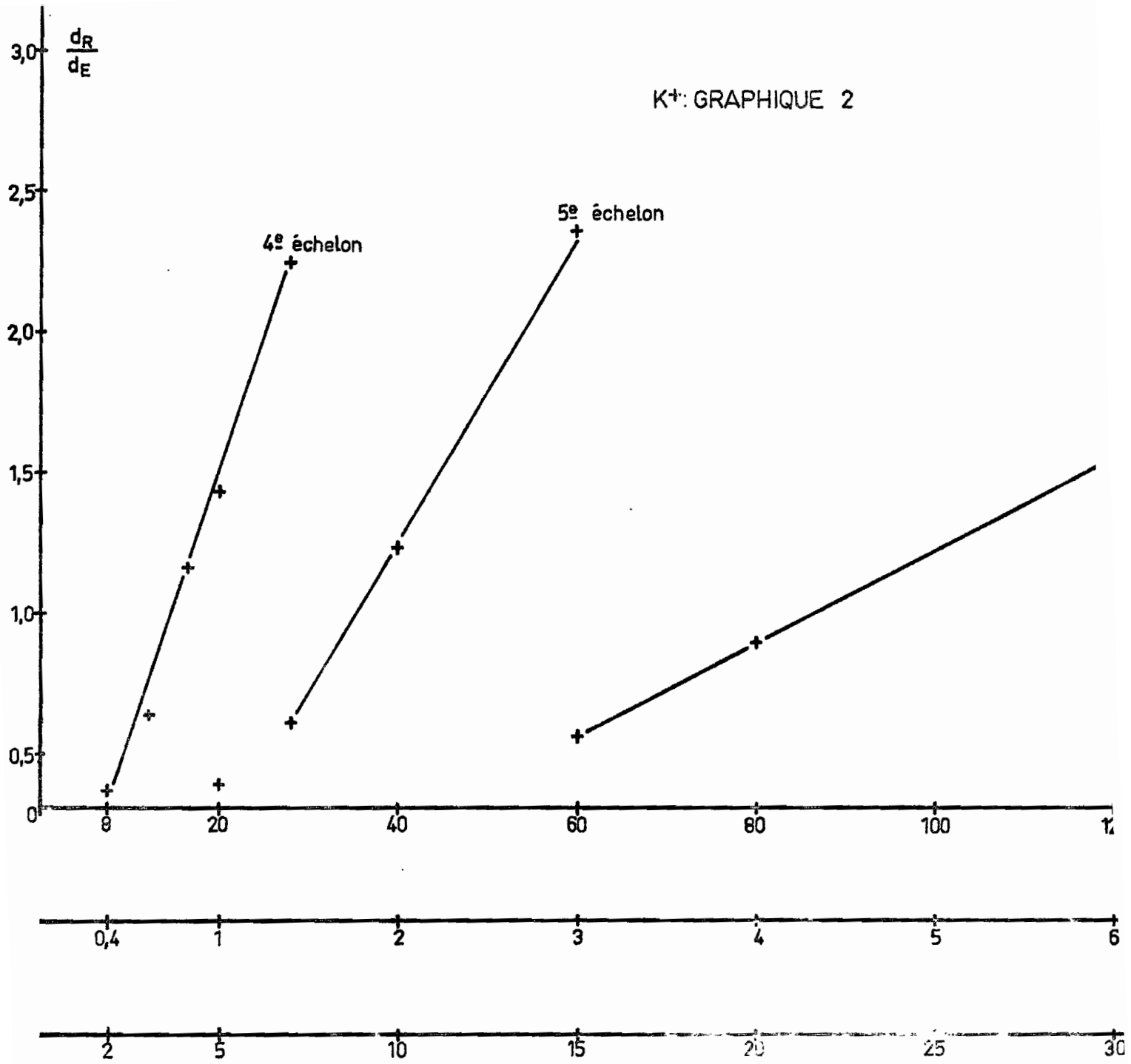
Diluer la solution C 10 fois

Cette solution contient 1 micro é  $K^+$ /ml.

K<sup>+</sup> : GRAPHIQUE 1



K<sup>+</sup>: GRAPHIQUE 2



Longueurs d'onde utilisées :

Raie de potassium ..... : 404,4 nm

Raie de l'étalon interne (cobalt) correspondante.... : 412,1 nm

Courbes d'étalonnage :

6 droites sont tracées, en 2 graphiques, couvrant la gamme de 0,4 à 160 mé/l. Il faut donc avoir dans la prise d'essai (15 ml. maximum) entre 10 et 4 000 micro é, soit entre 0,4 et 160 mg de K<sup>+</sup>.

Applications :

Sols : cations échangeables et totaux.

Eaux thermales et de rivières.



- S T R O N T I U M - Sr

Un seul degré d'oxydation en présence d'eau ou d'air : 2+.

Réactions du strontium :

Elles sont pratiquement identiques à celles du calcium (ainsi que Ba et radium Ra).

Nous avons vu que le strontium interfère dans les dosages colorimétriques du calcium, y compris avec le glyoxal - bis (2 hydroxyanil). Il en est de même dans les méthodes volumétriques.

Il est très long de séparer par gravimétrie ou extraction liquide-liquide, les 3 alcalino - terreux Ca, Sr, Ba.; la meilleure méthode est alors l'élution à travers une résine échangeuse de cations.

Pour l'analyse d'un mélange d'alcalino - terreux, comme pour celle des alcalins, l'absorption spectrométrique atomique ou l'émissionométrie (spécialement de flamme) sont pratiquement les seules méthodes utilisables.

Solutions étalons :

Masse atomique = 87,63 ; 1 mé = 43, 8mg.

Solution mère A :

33,35 g chlorure de strontium hexahydraté  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. préalablement séché une nuit en dessiccateur. Dans 500 ml.

Cette solution contient 0,5 m é  $\text{Sr}^{2+}$ /ml

Solution B :

Diluer la solution A 10 fois

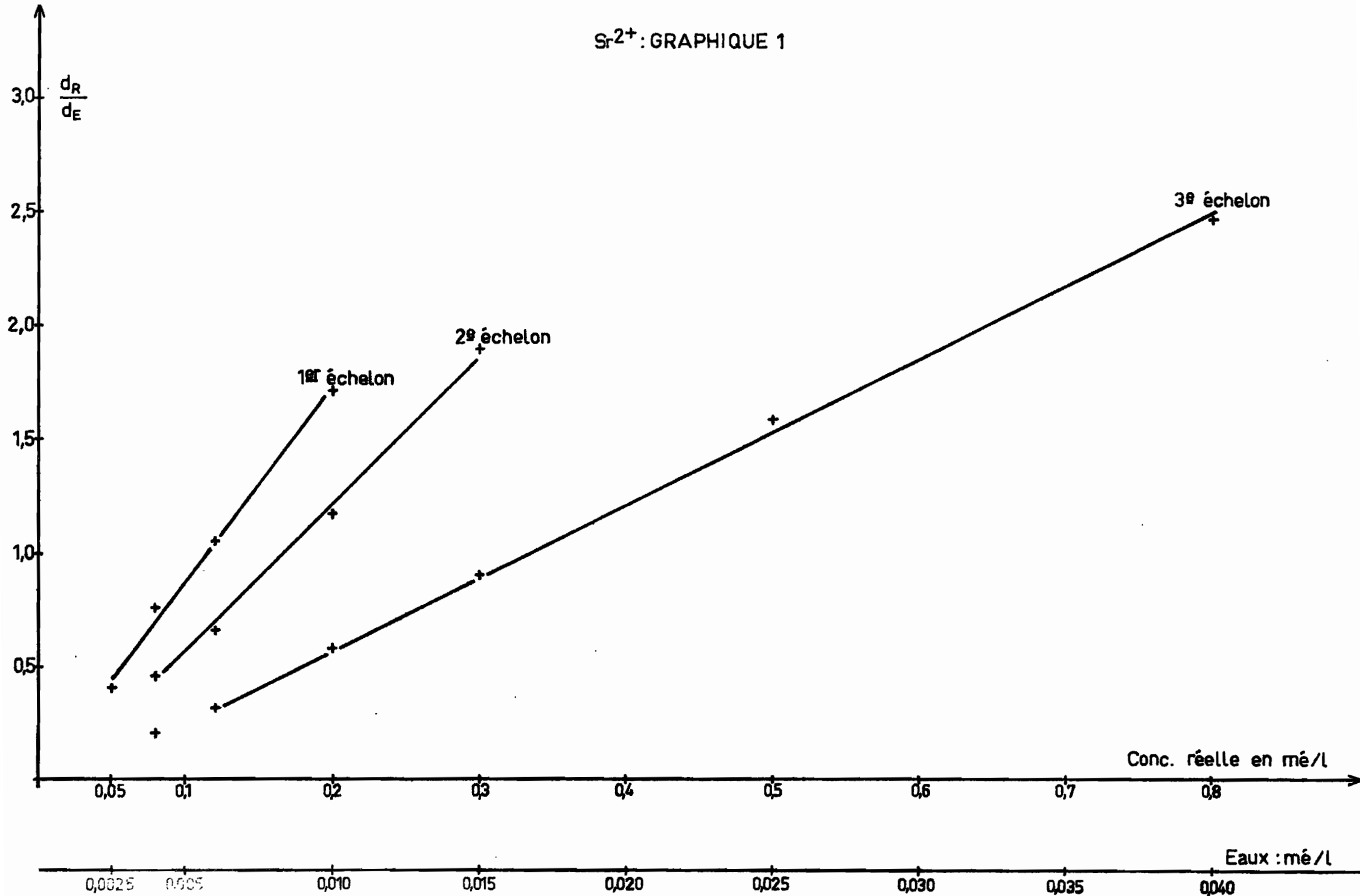
Cette solution contient 50 micro é  $\text{Sr}^{2+}$ /ml.

Solution C :

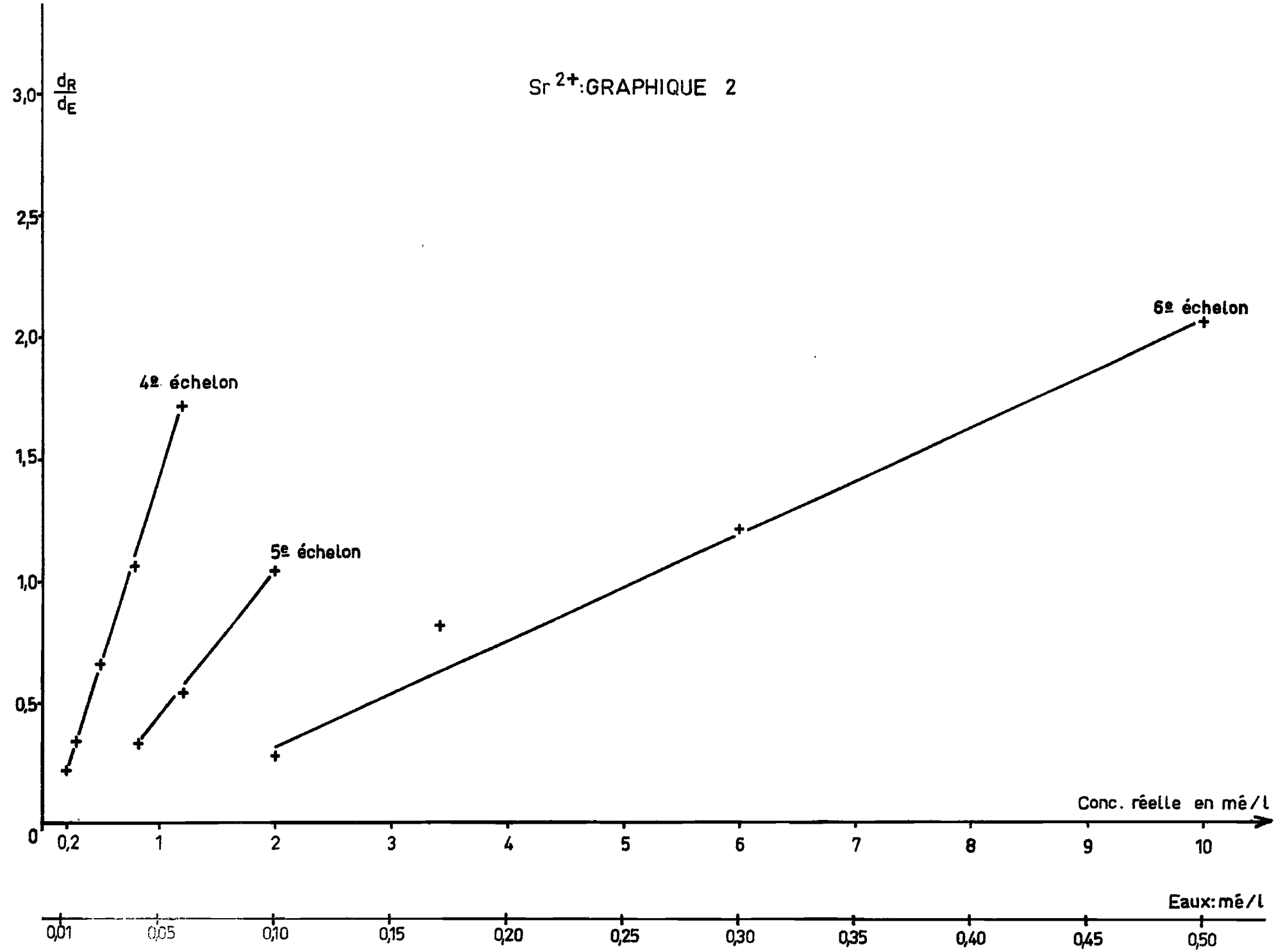
Diluer la solution B 10 fois.

Cette solution contient 5 micro é  $\text{Sr}^{2+}$ /ml.

Sr<sup>2+</sup> : GRAPHIQUE 1



Sr<sup>2+</sup>: GRAPHIQUE 2



Solution D :

Diluer la solution C 10 fois.

Cette solution contient 0,5 micro é  $\text{Sr}^{2+}$ /ml.

Longueurs d'onde utilisées :

Raie du strontium ..... : 460,7 nm

Raie de l'étalon interne (cobalt) correspondante.... : 412,1 nm

Courbes d'étalonnage :

La gamme de concentration obtenue va de 0,05 à 10 m é/l. Il faut donc avoir dans la prise d'essai (15 ml maximum) entre 1,25 et 250 micro é, soit entre 55 microg et 11 mg  $\text{Sr}^{2+}$ .

Applications :

Eaux thermales et de rivières.

- A N N E X E -

Analyse des eaux et des extraits aqueux de sols

Sur les fiches de demandes d'analyses sont consignées, outre le nom du demandeur et de son organisme, la provenance des échantillons, et les dates de prélèvement et de réception au laboratoire.

Ordre des différentes opérations :

A - Dès l'arrivée des échantillons d'eaux :

- 1° Préparation des fiches, en double exemplaire.
- 2° Faire l'extrait sec sur eau brute (seule mesure effectuée sur eau non filtrée).
- 3° Filtrer sur papier-filtre à ruban bleu (filtration lente) dans un flacon en polyéthylène à col étroit de 2 l.
- 4° Doser de suite  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et le pouvoir réducteur (avant oxydation notable à l'air) et  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  (à cause du  $\text{CO}_2$  atmosphérique).

B - Analyses ultérieures :

- 5° Concentration pour  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .
- 6° Les 3 tests qualitatifs :  $\text{Cl}^-$ , phosphate, la somme sulfure + sulfite.
- 7° Les autres dosages quantitatifs.
- 8° Calcul des paramètres et remplissage des fiches analytiques.

---

I Tests qualitatifs et dosages correspondants :

1° Sulfure - sulfite :

$\text{S}^{2-}$  aqueux  
 $\text{H}_2\text{S} < \text{pH } 7,1$   
 $\text{HS}^- \text{ entre } \text{pH } 7,1 \text{ et } 13,0$   
 $\text{S}^{2-} > \text{pH } 13,0$

$\text{S}^{4+}$  aqueux  
 $\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{pH } 1,8$   
 $\text{HSO}_3^- \text{ entre } \text{pH } 1,8 \text{ et } 7,2$   
 $\text{SO}_3^{2-} > \text{pH } 7,2$

Sur une plaque à godet :

1 goutte d'eau à essayer

4 gouttes tampon de pH4 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  : 1g +  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  : 10g, dans 100ml)

1 goutte solution fuchsine acide S à 1g/l

Attendre 30 s

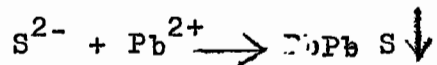
Si décoloration (par réduction du colorant) : présence de S sous l'un des 2 degrés rédox ci-dessus (ou les 2). A noter. Faire alors le test des sulfures :

50 ml d'eau à essayer

quelques gouttes HCl 12M

" "  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à 100g/l

Si précipité noir : présence de S (II -) :



## 2° Chlorure :

10 ml eau à essayer

2 gouttes  $\text{HNO}_3$  11,4M

1 ml solution  $\text{AgNO}_3$  à 50g/l

Si l'on a :

Aucun louche : recommencer, si confirmation : absence de  $\text{Cl}^-$

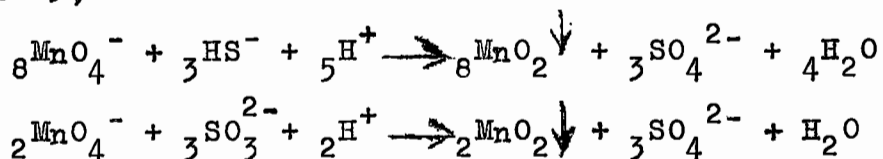
Une légère opalescence : traces de  $\text{Cl}^-$

Un louche net : prise 50 ml, doser avec  $\text{Ag}^+$  N/50

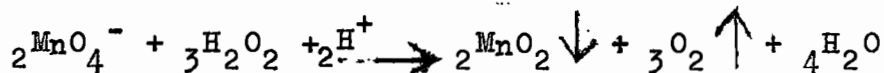
Liqueur laiteuse avec précipité : prise 10 ml, doser avec  $\text{Ag}^+$  N/50

En réalité, on a ainsi la somme  $\text{Cl}^- + \text{Br}^- + \text{I}^-$ , seul le chlorure d'argent est franchement blanc au départ (le bromure : jaunâtre et l'iodure : jaune).

- Si le test sulfure-sulfite est positif, oxyder tout le soufre au degré rédox 6 + au moyen d'une solution neutre de  $\text{KMnO}_4$  ; on a, entre pH 7,2 et 13,0 :



- Pour cela, faire bouillir 5 minutes, verser  $\text{MnO}_4^-$  jusqu'à teinte rose très faible. Puis rendre incolore par une goutte d'eau oxygénée :



- Ce traitement, avant le dosage, a pour but d'empêcher la précipitation parasite avec  $\text{Ag}^+$  de  $\text{Ag}_2\text{S}$  et  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  moins solubles dans l'eau que  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

- Pour le dosage lui-même, se référer au chapitre Chlorure Conclusion. Retrancher de la lecture le témoin fait avec le même volume d'eau distillée que celui de la prise d'essai de l'échantillon (témoin de teinte).

$$\text{Cl}^- \text{ mé/l} = (n - b) \frac{1.000}{50V}$$

Si V, volume de la prise d'essai = 50 ml, on a :

$$\text{Cl}^- \text{ mé/l} = 0,4 (n - b)$$

avec n = nombre de ml de  $\text{Ag}^+$  N/50 versé pour l'échantillon

b = " " " " " " " " l'essai à blanc (témoin).

Dans chaque Erlen - Meyer sont versés 0,5 à 1g  $\text{CaCO}_3$  p.a. et 1ml

$\text{K}_2\text{CrO}_4$  p.a. à 50 g/l.

### 3° Phosphate :

Dans un tube à essai, verser :

6 ml eau à essayer

2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,6N (10 %)

1 ml réactif sulfo-molybdique (25g molybdate d'ammonium + 280 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  36N dans 1 l)

3 ml d'acide ascorbique à 6g/l (solution à refaire 2 fois par mois).

Chauffer 3 mn au bec Bunsen sans faire bouillir.

Si coloration bleue : présence de phosphate. Le dosage est à effectuer, en général sur 20 ml d'échantillon, ajouter alors

8 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 10 % pour être en milieu environ N.

Se référer au chapitre Orthophosphate Courbe d'absorption.

Avec 20 ml de prise d'essai, on a  $P \text{ mg/l} = 0,021d$ .

## II Autres dosages :

### 1° Colorimétriques :

Les modes opératoires ont été vus dans les paragraphes Courbes d'absorption, les solutions étalons étant remplacées ici par un volume déterminé V d'eau à analyser.

a) Ammonium  $\text{NH}_4^+$  :

Avec V = 25 ml,  $\text{NH}_4^+$  mg/l = 0,00076d

b) Nitrite  $\text{NO}_2^-$  :

Avec V = 25 ml,  $\text{NO}_2^-$  mg/l = 0,00068d

c) Aluminium  $\text{Al}^{3+}$  :

Avec V = 50 ml,  $\text{Al}^{3+}$  mg/l = 0,00188d

d) Fer  $\text{Fe}^{2+}$  : (orthophénanthroline)

Avec V = 50 ml,  $\text{Fe}^{2+}$  mg/l = 0,0030d

e) Manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  : ( $\text{MnO}_4^-$ )

Avec V = 25 ml,  $\text{Mn}^{2+}$  mg/l = 0,029d

f) Silicium Si :

Avec V = 20 ml, Si mg/l = 0,055d

Nous avons vu que le phosphate gêne (16 P = 1 Si).

1 P pour 2 Si donne une erreur positive de 3 % environ sur le dosage du silicium, on est alors dans l'erreur possible.

Pour plus de 1 P pour 2 Si, il faut extraire le phosphore : cf chapitre Silicium Influence des ions gênants et extractions.

### 2° Non colorimétriques :

a) Extraits secs : gravimétrie

A faire sur eau brute et eau filtrée; la différence entre ces 2 valeurs correspond aux matières en suspension.

On prend en général 50 ml pour chaque détermination.

L'évaporation est débutée sur plaque chauffante douce. Aller à



sec étuve à 110°C. Ne pas monter plus haut, car beaucoup de corps se décomposent au-dessus de cette température et les résultats ne seraient alors plus comparables.

b) Conductivité :

La conductivité électrique lambda est l'inverse de la résistivité. Elle s'exprime en milli ou micro siemens par cm.

Le siemens S (anciennement mho) est l'unité de conductance, c'est-à-dire l'inverse de l'ohm, unité de résistance R.

Conductivité = conductance x constante de la cellule employée K.

La constante de la cellule est déterminée à l'aide d'une solution de KCl N/10.

Conductivité de KCl N/10 : 12,896 environ 12,9mScm<sup>-1</sup> à 25°C.

Exemple : si on trouve 58 ohms, la constante est :

$$K = 58 \Omega \times 0,0129 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} = 0,75 \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_{25^\circ\text{C}} = \frac{K \times 10^6}{R \text{ en } \Omega} \mu \text{Scm}^{-1}$$

La conductivité augmente avec la température. Comme les conductimètres n'ont pas de réglage de température (à l'inverse des pH mètres tant soit peu perfectionnés), il faut apporter une correction de température. Actuellement, les mesures de conductivité, comme toutes les grandeurs physiques en chimie, sont ramenées en 25°C.

Le facteur de correction f entre 15 et 30°C est indiqué sur le graphique Conductivité.

En salle climatisée à 20°C, f = 1,112 : soit, avec K = 0,75cm<sup>-1</sup> :

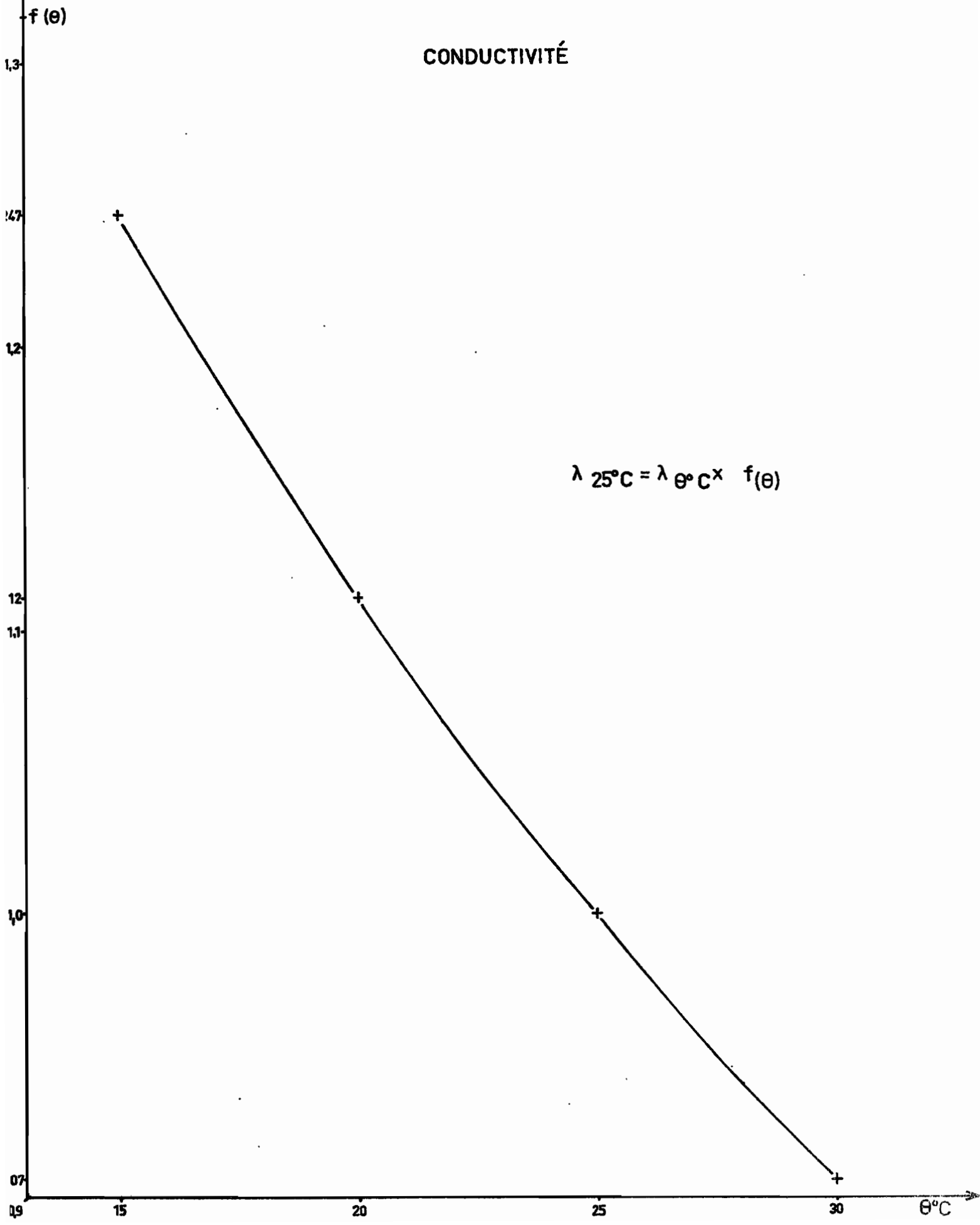
$$\lambda_{25^\circ\text{C}} \text{ en } \mu \text{Scm}^{-1} = \frac{750\,000 \times 1,112}{R \text{ en } \text{okms}} \sim \frac{830\,000}{R \text{ en } \text{ohms}}$$

Si la constante de la cellule s'éloigne de plus de 20 % de sa valeur neuve, il faut replatiner les électrodes.

c) pH :

Mesure effectuée après étalonnage des électrodes (verre et calomel) avec une solution tampon de pH 7,0.

# CONDUCTIVITÉ



d) Pouvoir réducteur : volumétrie

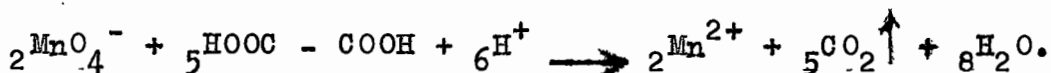
Correspond principalement à la teneur en matière organique, mais aussi à la présence d'autres corps réducteurs ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$ , sulfure, sulfite...).

L'oxydant utilisé est parfois le dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , mais généralement on emploie le permanganate  $\text{MnO}_4^-$ , toujours en milieu sulfurique assez concentré, donc très acide.

Avec un glucide comme le glucose (où  $n = 6$ ) on a :



Et avec l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  :



Prélever 50 ml d'eau à essayer dans une fiole conique de 250 ml.

Ajouter 5 ml (éprouvette) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  au 1/4 (9N).

" 10 ml (pipette précision) de  $\text{KMnO}_4$  N/100, soit ici M/500.

Faire bouillir doucement 10 minutes.

Si décoloration : recommencer sur une prise d'essai inférieure.

Si coloration persistante refroidir et ajouter :

10 ml acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  N/100, soit : M/200.

Titrez l'excès d'acide oxalique par  $\text{KMnO}_4$  N/100 jusqu'à teinte rose-mauve persistant 30 secondes environ.

Le nombre  $n$  de ml de  $\text{MnO}_4^-$  N/100 représente ce qu'il a été nécessaire de consommer pour oxyder les substances réductrices de l'eau. Avec  $n'$  = ml de  $\text{MnO}_4^-$  N/100 pour le témoin (fait avec le même volume d'eau distillée), nous avons :

$$e^- \text{ mé/l} = \frac{1\,000 (n - n')}{100 V} = 10 \frac{n - n'}{V}$$

et pour  $V = 50$  ml :

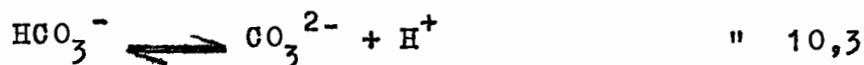
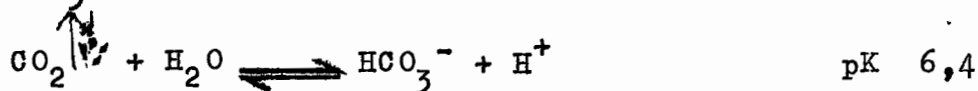
$$e^- \text{ mé/l} = 0,2 (n - n')$$

e) Carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  :

Dosage acidimétrique par volumétrie.

Les autres bases faibles : phosphates, sulfures, ammoniacque  $\text{NH}_3$ ,

etc... interviennent, ainsi que les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  de l'eau, mais leur concentration est en général très faible par rapport à celle de  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ .



Zones de virage des indicateurs de pH :

phénolphtaléine : incolore 8,0 — 9,9 rouge

méthyl-orange (hélianthine, orangé III) : rouge 3,1 — 4,4 jaune orangé.

La phénolphtaléine, incolore à  $\text{pH} < 8$ , ne gênera pas pour le 2<sup>e</sup> virage.

Prélever 50 ml d'eau à essayer dans un Erlen-Meyer de 250 ml.

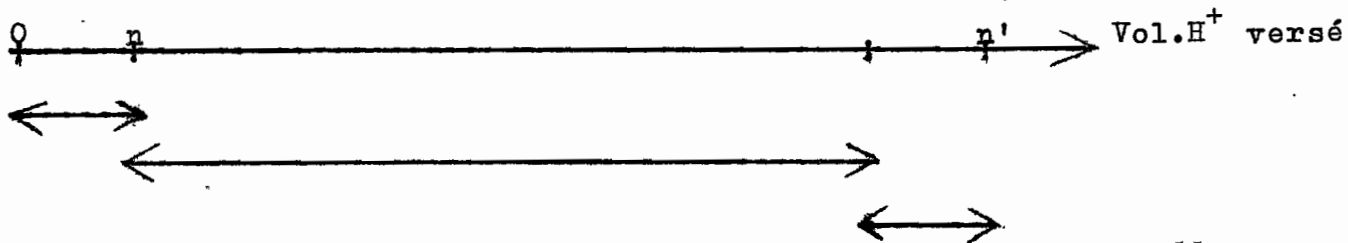
Ajouter 2 gouttes de solution de phénolphtaléine à 1g/l dans l'éthanol.

Titrer avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N/10 jusqu'à disparition de la teinte rose.

Ajouter ensuite 2 gouttes de solution de méthyl-orange à 1g/l dans l'eau, puis filtrée.

Titrer avec le même acide jusqu'à virage du jaune au rose.

Soient  $n$  et  $n'$  les volumes respectifs de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N/10 (ou  $\text{H}^+$  N/10).



La flèche de gauche représente la réaction  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ , elle correspond donc à la quantité de  $\text{CO}_3^{2-}$  présente.

La flèche de droite représente la même quantité d'acide consommé par  $\text{HCO}_3^-$  provenant de ce  $\text{CO}_3^{2-}$  initial.

La flèche du milieu (généralement de beaucoup la plus grande) correspond donc à la neutralisation du  $\text{HCO}_3^-$  de départ.

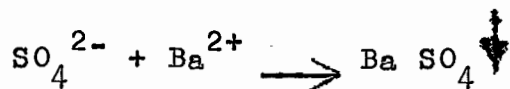
Déduire les essais à blanc correspondants, soit  $a$  et  $a'$

$$\text{CO}_3^{2-} \text{ mé/l} = (n - a) \frac{1\ 000}{50 \times 10} = 2 (n - a)$$

$$\text{HCO}_3^- \text{ mé/l} = (n' - 2n - a') \frac{1\,000}{50 \times 10} = 2(n' - 2n - a')$$

f) Sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  : gravimétrie

On utilise l'insolubilité dans l'eau quasi-totale du sulfate de baryum :



Verser 250 ml d'eau à essayer dans un bécher.

Puis 2 ml HCl 12M p.a. pour chasser les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ , le carbonate de baryum  $\text{Ba CO}_3$  étant lui aussi insoluble.

Porter à ébullition modérée. Ajouter goutte à goutte une solution de  $\text{Ba Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à 100 g/l, jusqu'à disparition de trouble (éviter autant que possible un excès de réactif). Le chauffage favorise l'agglomération des grains fins de  $\text{Ba SO}_4$ , qui sans cela passeraient à travers les filtres courants.

Laisser décanter une nuit, verser sur un filtre en verre fritté n° 4. Laver à l'eau bouillante jusqu'à disparition des ions  $\text{Cl}^-$  (à  $\text{Ag}^+$  en milieu nitrique). Porter à 105°C jusqu'à poids constant (une nuit suffit).

PM de  $\text{Ba SO}_4$  : 233,4

Soient :

V le volume en ml de la prise d'essai

m la masse du  $\text{Ba SO}_4$  en mg

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ mé/l} = \frac{1\,000 \times 2 \times m}{233,4 \times V} = 8,56 \frac{m}{V}$$

Avec  $V = 250$  ml, on a :  $\text{SO}_4^{2-} \text{ mé/l} = 0,0342 m$

Remarque :

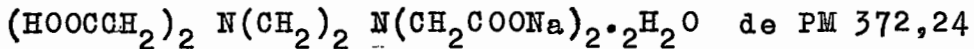
Il existe une méthode colorimétrique : au chloranilate de baryum, que nous n'avons pu expérimenter. Voir à ce sujet : Colorimetric Determination of Sulfate with Barium Chloranilate par R.J. Bertolacini et J.E. Barney, Anal. Chem. 29, 2 - 1957, p. 281.

g) Calcium Ca<sup>2+</sup> et magnésium Mg<sup>2+</sup> :

Cf chapitre Magnésium Conclusion.

Les complexes E.D.T.A - M<sup>2+</sup> sont plus stables que les complexes indicateurs - M<sup>2+</sup>, ces derniers sont donc déplacés par l'E.D.T.A.

Utiliser le dérivé disodique de l'E.D.T.A ou complexon III, ver-sénate, trilon B de formule



en solution aqueuse M/100, soit 7,445g/2 l

Doser Ca<sup>2+</sup> et somme Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> sur 2 prises d'essai différentes.

a) Ca<sup>2+</sup> seul :

10 à 50 ml d'eau à essayer, soit a. Compléter à 50 ml avec H<sub>2</sub>O distillée.

1 ml NaOH 2,5N pour amener le pH à 12,5 environ

10 ml tampon pH 12,6 (10g NaOH p.a. et 10 g borax

$\frac{1}{4} \cdot \frac{6}{7} \cdot \text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  p.a. dans 1 l).

Avant NaOH : éventuellement (si Fe<sup>2+</sup> ou autre ion précipitant en milieu basique, en quantité non négligeable) verser 1 ml KCN à 10 g/l.

10 gouttes solution G.B.H.A. ou glyoxal bis (2 hydroxyanil) à 5 g/l dans l'éthanol.

Titrer par E.D.T.A M/100 jusqu'à virage du rose au jaune, soit V<sub>1</sub> ml versés.

b) Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>

10 à 50 ml eau à essayer, soit b. Compléter à 50 ml avec H<sub>2</sub>O distillée.

5 ml HCl N

Faire bouillir 1 minute, pour éliminer HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (à l'état de CO<sub>2</sub> ↑) gênant pour le dosage. Refroidir.

5 ml de NH<sub>3</sub> environ 7N (soit NH<sub>3</sub> 11,4N, d = 0,925 p.a., à 60 %).

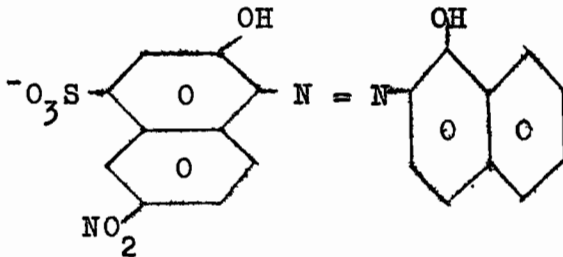
On a ainsi un tampon NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de pH 10.

2 gouttes solution de noir ériochrome T (0,2 g colorant, 1,8 g de

$\text{NH}_3\text{OHCl}$ , 10 ml triéthanolamine, 40 ml méthanol).

- Titrer par EDTA dès refroidissement jusqu'à virage complet, soit  $V_2$  ml versé.

Formule du noir ériochrome T, colorant azoïque :



o) Calculs :

$$\text{Ca}^{2+} \text{ mé/l} = 0,02 \times \frac{1\,000}{a} V_1 = \frac{20}{a} V_1$$

$$\text{Si } a = 50 \text{ ml, } \text{Ca}^{2+} \text{ mé/l} = 0,4V_1$$

$$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ mé/l} = 20 \frac{V_2}{b}$$

$$\text{Si } b = 50 \text{ ml, } (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ mé/l} = 0,4V_2$$

Remarque :

- Les solutions d'indicateurs de concentration d'ions sont à refaire 2 fois par mois.

h) Sodium  $\text{Na}^+$ , potassium  $\text{K}^+$ , strontium  $\text{Sr}^{2+}$  :

Cf chapitres correspondants et Introduction Spectrographie de flamme.

i) Réduction du nitrate  $\text{NO}_3^-$  en nitrite  $\text{NO}_2^-$  :

Cf chapitres Nitrate Conclusion et Nitrite Courbe d'absorption.

1 à 25 ml eau à essayer. Compléter à 25 ml avec eau distillée.

Porter au bain-marie à  $50^\circ\text{C}$ . Ajouter :

1 ml NaOH N (milieu basique)

1 ml solution  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  à 20 mg/l ( $\text{Cu}^{2+}$  : catalyseur rédox)

1 ml solution sulfate d'hydrazinium à 1,2g/l (hydrazine : réducteur).

Laisser à  $50^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. Refroidir.

Continuer comme au chapitre Nitrite (respecter alors les pH de diazotation et de copulation).

### III Paramètres :

#### 1° Hydrotimétrie :

La dureté ou titre hydrotimétrique TH d'une eau correspond à la somme des concentrations en cations sauf :  $H^+$ , les alcalins et  $NH_4^+$ . Généralement,  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  prédominent largement sur les autres. Elle est exprimée en degrés français °f :

$$1 \text{ °f} = 10 \text{ mg } CaCO_3/1$$

Auparavant, on employait comme réactif une solution de savon pur dans l'éthanol à 50 % en volume, dont 1 ml = 1 °f, réactif préalablement étalonné. Le dosage se faisait dans un flacon bouché émeri et on agitait vivement à chaque versement de la solution de savon, et ce jusqu'à formation de mousse d'environ  $\frac{1}{2}$  cm de hauteur, persistant une minute.

Actuellement, on considère le volume d'EDTA versé pour 100 ml de prise d'essai, pour le dosage de la somme  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ , c'est-à-dire jusqu'au virage au noir ériochrome T.

Si la prise est de 50 ml, on a  $TH \text{ °f} = 2 V_2$ , soit 5 fois le nombre de mé/l de la somme de ces 2 cations.

#### 2° Teneur en sodium :

$$\text{Coefficient d'absorption du sodium SAR} = \frac{Na^+}{\frac{\sqrt{Ca^{2+} + Mg^{2+}}}{2}} = \frac{10 Na^+}{\sqrt{50(Ca^{2+} + Mg^{2+})}}$$

où  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  sont exprimés en mé/l

#### 3° Classification des eaux d'irrigation :

Celles-ci sont classées d'après leur conductivité  $\lambda$  exprimée en  $mS \text{ cm}^{-1}$  et par leur coefficient d'absorption du sodium SAR :



$C_1$	:	<del><math>\leq 0,25</math></del>
$C_2$	:	$0,25 < \leq 0,75$
$C_3$	:	$0,75 < \leq 2,25$
$C_4$	:	$2,25 < \leq 5,0$
$C_5$	:	$5,0 < \leq 20,0$
$C_6$	:	$> 20,0$

$S_1$	:	$SAR \leq 10$
$S_2$	:	$10 < SAR \leq 18$
$S_3$	:	$18 < SAR \leq 26$
$S_4$	:	$26 < SAR$

Notes

- L'eau distillée indiquée dans tout le texte est en réalité de l'eau permutée distillée.
- Tous les résultats dans les milieux naturels sont donnés avec 2 chiffres significatifs, ce qui est suffisant.
- Pour les analyses d'eaux, consulter les Annual Reviews d'Analytical Chemistry des années impaires : les chapitres Water Analysis.

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

---

LEGENDE COMPLEMENTAIRE

L'hydrogène H (qui constitue environ 73 % de la masse de l'Univers) fait partie du groupe 1, mais peut être également assimilé au groupe 7.

L'hélium He (qui constitue environ 26 % de la masse de l'Univers) est assimilé au groupe 8.

Les lanthanides et les curides font partie du groupe 3.

---

Nous tenons à remercier MM. MEUNIER, KIKI et leurs collaborateurs pour l'impression de ce document.