

/ DOSAGE DU PHOSPHORE ORTHO /
/ LA RÉACTION CÉRULÉO MOLYBDIQUE /

Jacques GAUTHEYROU, Michèle GAUTHEYROU

La connaissance approfondie des réactions mises en jeu et des interférences est un aspect important de l'assurance-qualité.

La première partie de l'étude de la réaction céruléo-molybdique présentée ici a pour but de contrôler les conditions expérimentales permettant d'atteindre un composé défini de P et de mesurer l'intensité du spectre de cette substance à la longueur d'onde optimale.

La seconde partie, en préparation, permettra de préciser le rôle des cations Sn, Sb, Bi dont l'action synergique a été quelquefois considérée comme un effet catalytique.

INTRODUCTION -

La réaction au BLEU de MOLYBDENE a été signalée par DENIGES pour le dosage des composés ortho phosphoriques, de l'arsenic et indirectement de l'étain (II).

De nombreux auteurs ont tenté d'expliquer les réactions mises en jeu pour améliorer la sensibilité et la spécificité de la méthode en précisant les conditions:

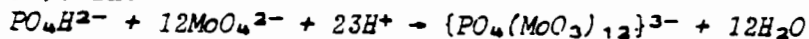
- de pH et de concentration en acide (nature des acides)
 - de potentiel Redox
 - de température
 - de temps de réaction (et stabilité dans le temps)
 - de concentration relative des réactifs (notamment réducteur et réactif molybdique) la dilution ayant tendance à déplacer les équilibres en faveur des formes les moins condensées
 - de longueur d'onde d'adsorption (zone à l'intérieur de laquelle la densité optique reste constante et où les réactions secondaires n'interviennent pas)
- et en limitant l'interaction des éléments interférants.

LA RÉACTION CÉRULÉO MOLYBDIQUE -

La réaction de base consiste à combiner l'acide molybdique avec le phosphore ortho. Cette condensation ne peut s'effectuer qu'en milieu acide de force ionique élevée.

La présence d'un composé réducteur conduira à la formation de complexes hétéropoly, véritables clusters d'atomes Mo et O₂ associés, à haut poids moléculaire et intensément colorés.

(Les hétéropolyanions, ou hétéropolyacides, sont des composés issus de la condensation de radicaux de nature différente. En présence d'un ion étranger, les radicaux, tout en s'unissant, se groupent autour de l'atome correspondant à cet ion (atome central). Ex:

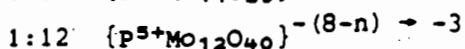
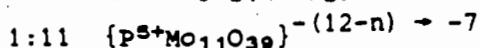
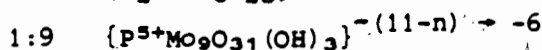
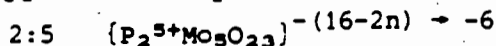


anion

phospho 12 molybdique

Les composés, actuellement connus, peuvent être classés selon le nombre d'atomes centraux de P ortho (valence 5+) et le nombre de Mo périphériques.

Le rapport P:Mo peut varier de 2.5 à 12:



(Pn^+ $n = 5$)

L'assemblage au moyen des atomes d'oxygène montre que l'atome central ne peut s'unir à plus de 12 Mo: c'est la série "limite" la plus stable en milieu acide. Elle représente le plus haut rapport P/Mo susceptible d'être formé.

(A noter que ce composé présente une certaine instabilité hydrolytique à température ambiante en milieu aqueux, ou proche de la neutralité. Cette instabilité provient en grande partie du fait que le P pentavalent central se trouve dans un tétraèdre: les composés similaires de Si^{4+} sont beaucoup plus stables dans cette structure KEGGIN, en raison de la saturation de valence complète, possible avec le tétraèdre SiO_4 . Cette instabilité hydrolytique peut conduire à des composés $\{PMo_{11}O_{39}\}^{-7}, xH_2O$).

Le choix du réducteur sera déterminant pour obtenir un composé présentant une absorption dans le visible reproductible et intense.

Il doit présenter un potentiel d'oxydo-réduction plus bas que celui de la substance à réduire et l'écart entre les potentiels des 2 composés en présence doit être suffisant pour permettre la réduction dans des délais raisonnables.

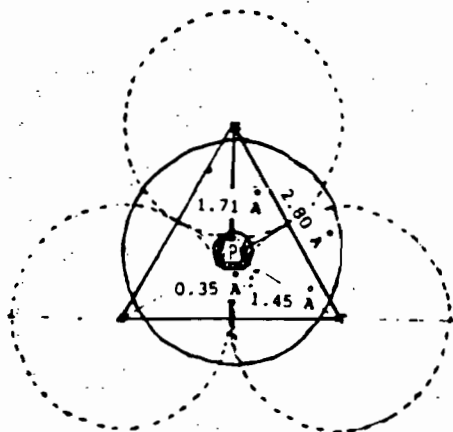
Le potentiel d'oxydo-réduction dépendant du pH, il faudra prendre garde qu'à chaque valeur de pH correspond une valeur différente du potentiel d'oxydo-réduction.

Les modes opératoires ne pourront donc être extrapolés d'un réducteur à un autre et il sera toujours nécessaire de produire la structure symétrique d'octaèdre MoO_6 entourant en toute direction l'atome de P la plus parfaite, afin d'obtenir la plus grande sensibilité et la meilleure sélectivité.

STRUCTURE DU DODÉCAMOLYBDATE (V) -

La structure de ce composé proposée par KEGGIN en 1933 est caractérisée par des polyèdres (1 tétraèdre central + 12 octaèdres) se joignant soit par les sommets, soit par les arêtes.

- Le phosphore (pentavalent) se trouve au centre d'un tétraèdre PO_4 , où chaque atome d'oxygène est lié symétriquement à 3 octaèdres de MoO_6 .

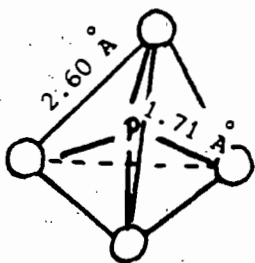


L'ion P^{5+} , en raison de son faible rayon ionique (0.35 Å) ne peut adopter qu'une coordination tétraédrique.

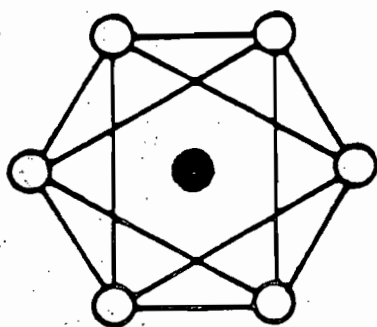
La distance P-O est de 1.71 Å.

Le composé avec cette coordination de 4 oxygènes comprendra 4 groupes de 3 octaèdres, les Mo se trouvant à une distance de 2.29 Å en toute direction.

Chacun des axes de symétrie du tétraèdre sera un axe de symétrie des groupes Mo.

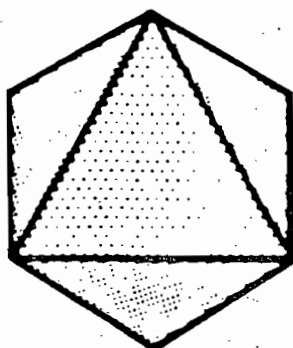


.../...

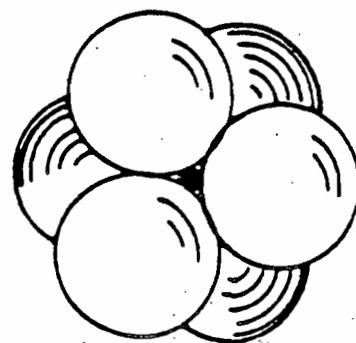


MoO₆
 • molybdène
 O oxygène

représentation plane
 de l'octaèdre
 les tailles respectives
 des Mo et O ne sont pas
 proportionnelles



représentation volumique
 simplifiée de l'octaèdre



représentation volumique
 tenant compte de l'échelle réelle
 du Mo et des oxygènes

- Les octaèdres de Mo:

Chaque atome de Mo est placé au centre d'un octaèdre dont les extrémités apicales sont occupées par un atome d'oxygène (MoO₆).

- Un oxygène est lié, comme il a été indiqué ci-dessus pour le P, au tétraèdre central (O₁) liaison apicale.

- 2 oxygènes sont communs à 2 octaèdres appartenant au même groupe (O₃). Chaque octaèdre a une arête commune avec chaque voisin.

- 2 oxygènes sont communs à 2 octaèdres n'appartenant pas au même groupe (liaisons apicales).

- 1 oxygène est isolé sur la couche externe de l'hétéropolyanion (O₄). Il est fortement polarisé.

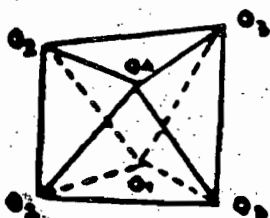
Les 4 groupes de 3 octaèdres de Mo sont disposés symétriquement autour du P central suivant un cubo-octaèdre régulier.

Il est nécessaire de préciser toutefois que dans cette molécule les octaèdres Mo ne sont pas parfaits, en raison des charges internes:

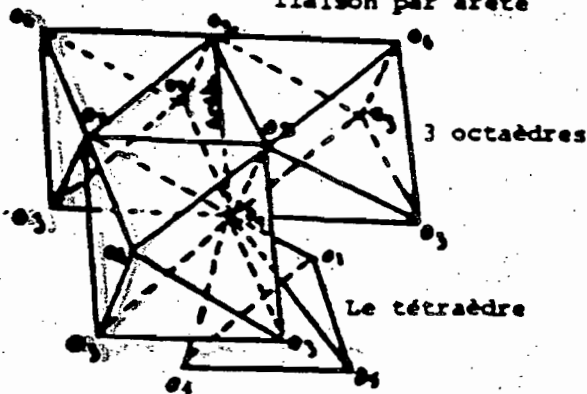
Les distances O-O varient de 2.60 Å à 3.10 Å ce qui entraîne un déplacement du Mo central par rapport aux vertex "oxygène".

Les distances Mo-O seront pour les oxygènes

O ₁	de 2.29 Å
O ₂	de 1.97 Å
O ₃	de 1.93 Å
O ₄	de 1.84 Å



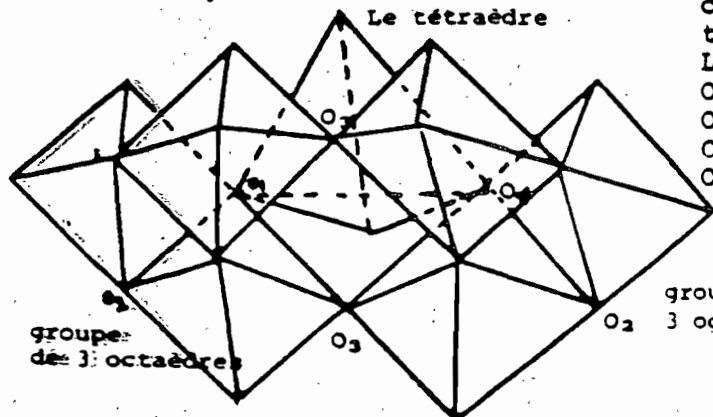
liaison par arête



3 octaèdres

Le tétraèdre

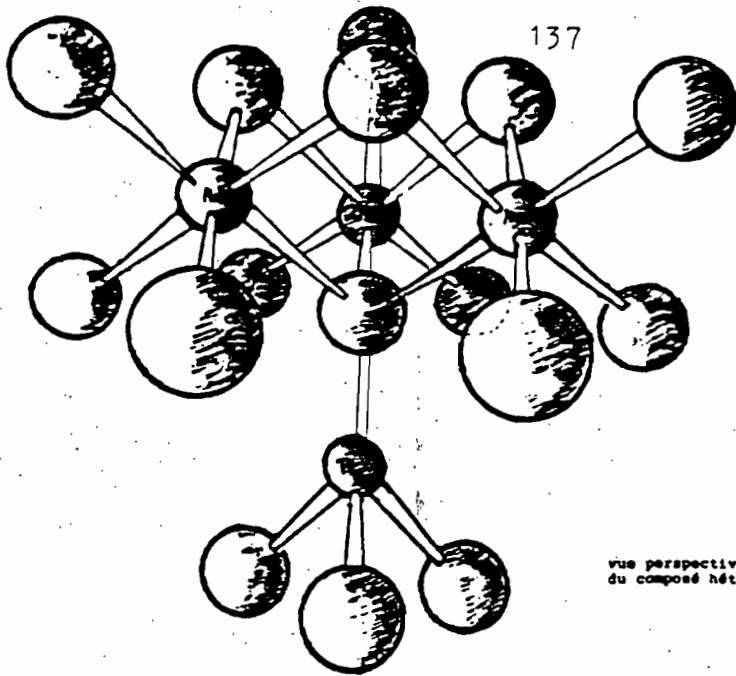
Le tétraèdre



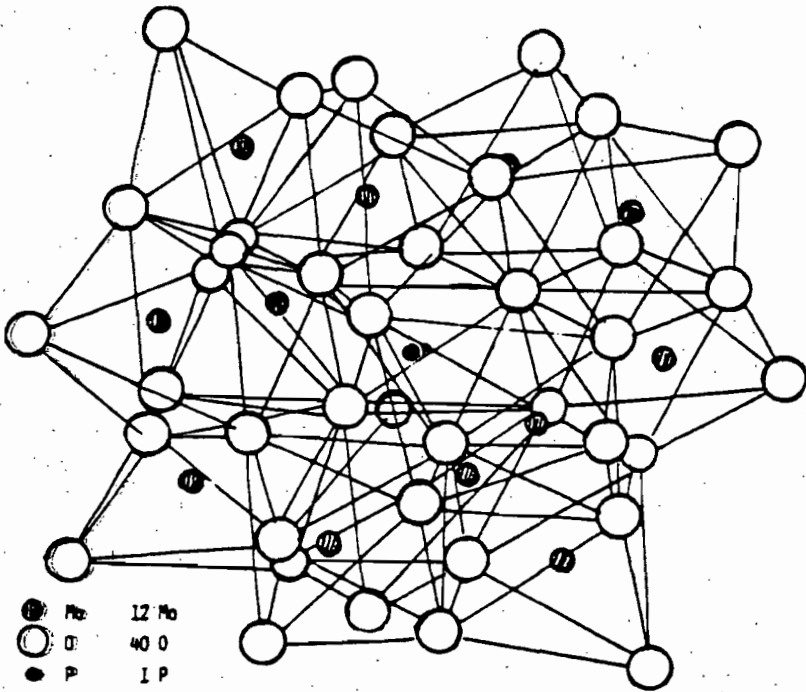
groupe de 3 octaèdres

groupe de 3 octaèdres

.../...

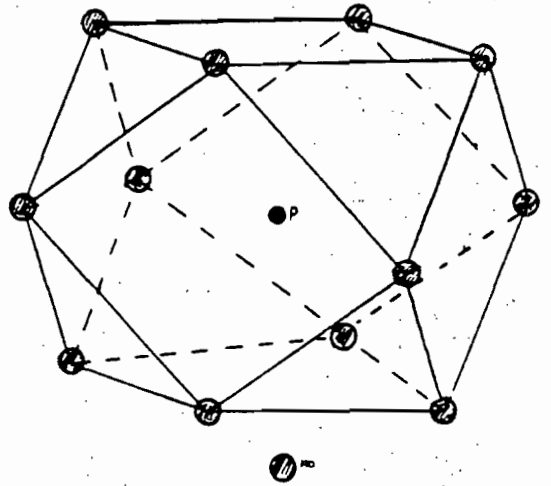


vue perspective d'une des 4 unités
du composé hétéropoly P-Mo₁₂



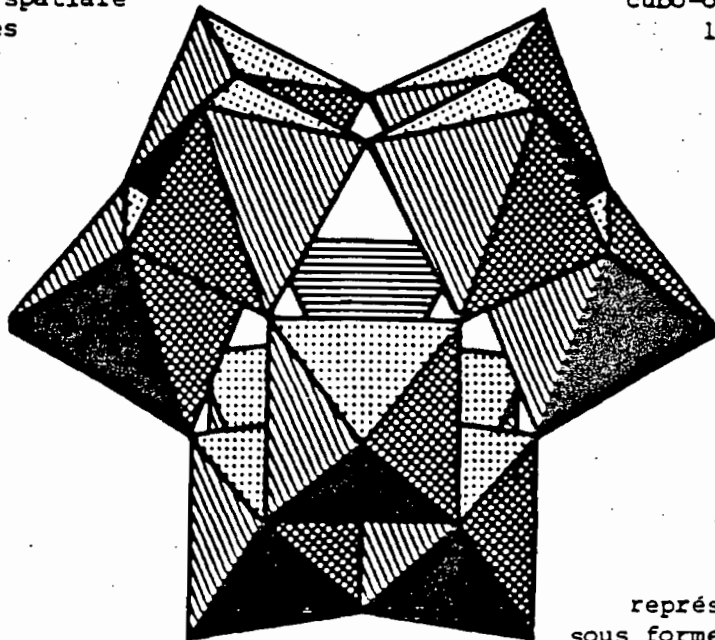
Mo 12 Mo
 O 40 O
 P 1 P

représentation spatiale
des atomes



CUBO OCTAÉDRON : 8 triangles
 6 faces carrées

cubo-octaédres montrant
les vertex Mo



représentation
sous forme de diagramme

Cette distorsion n'entraîne pas de déplacement, ou de déformation du tétraèdre P central, car il est soumis en toutes directions aux mêmes forces. Les 4 groupes Mo agissant en opposition vont allonger légèrement l'arête O₁O₁, de 2.60 Å à 2.80 Å et la structure globale est finalement isotrope.

Cette structure peut être représentée sous forme d'un diagramme spatial complexe en ne tenant pas compte des tailles relatives réelles des atomes constitutifs, mais cette représentation est trop dense pour permettre de figurer correctement une molécule de cette importance. Une représentation sous forme de diagramme polyédrique est plus parlante montrant bien les positions respectives des octaèdres et du tétraèdre central.

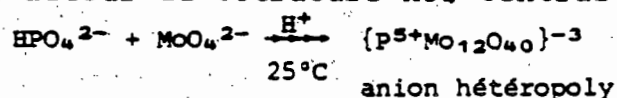
Enfin, si on ne tient compte que de la position des 12 atomes de Mo, on peut inscrire ces atomes aux sommets d'un cubo-octaèdre qui comporte en son centre le P non figuré.

Cette situation de P au centre de cette "coquille" de Mo permet d'expliquer l'influence limitée de P sur les propriétés de l'hétéropoly-anion.

En solution, le 12 molybdo-phosphate conserve cette structure, mais présente 2 formes:

- en milieu moyennement acide (c'est-à-dire moins de 1.5mé d'acide par molécule de molybdate en solution lors de la formation du composé) une forme α ,

- en milieu plus acide (contenant plus de 2mé par molécule), une forme β . Cette dernière forme présente une absorbance double du composé α et serait la résultante d'un arrangement parfait des 12 octaèdres MoO₆ autour du tétraèdre XO₄ central:



Les composés P/Mo 1:12 présentent des absorptions IR caractéristiques entre 1000 et 800^{cm}⁻¹ pour les liaisons Mo-O et à 1075 et 520^{cm}⁻¹ pour les liaisons P-O.

CONDITIONS DE LA RÉDUCTION DU COMPLEXE P-MO₁₂ -

EFFETS de la REDUCTION -

L'oxydo-réduction consiste en un transport d'électrons:

- toute substance capable de capturer des électrons est un oxydant.
- toute substance susceptible de fournir des électrons est un réducteur.

Le molybdène du composé P-MO₁₂, qui est à la valence VI, va capturer, en présence d'un réducteur, un électron et passe à la valence V.



(A noter que les produits réduits peuvent à leur tour agir comme réducteurs si leur potentiel d'oxydo-réduction est compatible avec les composés présents).

Le potentiel d'oxydo-réduction dépend du pH.

A chaque valeur du pH correspond une valeur de potentiel d'oxydo-réduction (en général, l'activité d'un réducteur augmente quand on fait passer le pH vers l'alcalinité).

Il sera donc nécessaire de standardiser les modes opératoires pour avoir une quantité d'acide et de réducteur aussi régulière que possible et une température constante, les équilibres étant difficiles à réaliser à 100%. Si l'équilibre n'était pas atteint, on risquerait de trouver des spectres différenciés absorbant à différentes longueurs d'onde montrant la présence de différents composés.

L'intensité de l'adsorption dans le visible est proportionnelle au nombre d'électrons ajoutés.

Le degré de réduction va dépendre du potentiel Redox du réducteur utilisé dans la zone de pH autorisée pour la formation spécifique du composé P-Mo₁₂.

Dans les composés P-Mo₁₂ on peut substituer 2Mo^{VI} par 2Mo^V sans provoquer de modifications dans la structure. Ces composés sont caractéristiques et présentent une résonance accrue entre atomes identiques de Mo mais de valence différente.

Une couleur bleu intense se développe et la vitesse de formation du bleu de phosphomolybdène est proportionnelle à la concentration en P. La réduction intervient par addition de H sur les sommets d'octaèdres libres externes. Chaque OH substitué à l'oxygène diminue la valence d'une unité et la structure primitive reste inaltérée.

De nombreux réducteurs minéraux ou organiques ont été utilisés de manière plus ou moins empirique, particulièrement pour les produits organiques dont les potentiels d'oxydo-réduction sont mal connus. La plupart de ces substances organiques étaient utilisées en photographie où la réduction est opérée en milieu basique.

Ces divers réducteurs ont été presque tous abandonnés en raison de leur tendance à s'oxyder à l'air en donnant des composés bruns et en raison du domaine efficace d'oxydo-réduction qui ne permettait pas de conduire aux composés P-Mo₁₂ pour la plupart d'entre eux.

Deux réducteurs organiques ont été intensivement utilisés:

- l'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique

- l'acide ascorbique seul, puis en association avec un catalyseur Sb (ou Bi) à partir de 1956.

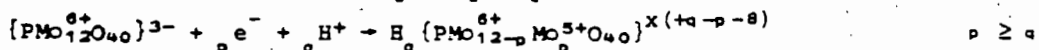
Actuellement, l'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique n'est plus utilisé, car il s'oxyde trop facilement à l'air, provoquant des variations de vitesse de réduction aléatoires. Il présente une zone de faible stabilité dans le temps. La concentration en sels a une grande influence, avec pour corollaire une perte de sensibilité.

L'acide ascorbique, utilisé pour la première fois en 1936, permet une réduction en milieu acide, très fiable, stochiométrique (2 électrons), mais extrêmement lente à température ambiante. Selon la concentration, il faudra de 6 à 24 heures pour atteindre l'état d'équilibre.

Par chauffage à 60°C, l'équilibre sera atteint en 30 minutes environ. La réduction n'entraîne pas la décomposition du composé KEGGIN P-Mo₁₂ et ne touche que les atomes d'oxygène terminaux.

- à 75°C, l'équilibre est encore correct et atteint dans un temps plus court, mais il y a un risque accru d'hydrolyse des composés de P non ortho (P condensé, P organique, ...).

- à 95°C, il y a distorsion du signal, une faible proportion de Mo^{VI} libre du réactif molybdique pouvant être réduite:



Un léger excès de réducteur permettra de pallier une éventuelle réoxydation à l'air.

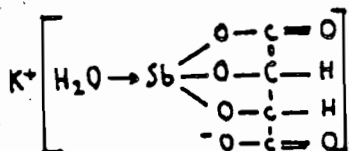
La densité optique du composé bleu P-Mo₁₂ obtenu est bien proportionnelle au phosphore présent et au degré de réduction souhaité (2Mo⁵⁺ sur 6Mo⁶⁺).

Pour améliorer la vitesse de réaction, on a pensé à ajouter un sel de bismuth, d'étain ou d'antimoine dont l'action synergique très forte permet de penser à un effet catalytique.

Ces 3 éléments présentent des propriétés d'hydrolyse élevée qui conduisent à l'apparition de louche s'ils sont trop abondants.

En 1956, JEAN a utilisé le bismuth (lactate ou citrate de Bi, ou dibismutho ditartrate de Na) qui semble former des complexes phosphobismutho molybdique et facilite la réduction du P-molybdate par l'acide ascorbique. Cependant, la présence éventuelle de Ti et Zr peut entraîner dans ces conditions la réduction de l'acide molybdique du réactif, provoquant une montée aléatoire du bruit de fond. La quantité de Bi doit être suffisante et doit représenter 15mg de Bi pour 100ml en milieu d'acidité H₂SO₄ 1.2N.

En 1959, MURPHY et RILLY ont utilisé le potassium antimonyl tartrate, ou émétique d'antimoine (K.SbO.C₄H₄O₆·1/2H₂O) (poids moléculaire = 333.94) qui contient 36.46% de Sb dans le produit à 1/2 mole d'eau et 37.47% dans le produit anhydre obtenu par chauffage à 100°C.



Il est très soluble dans l'eau, environ 8.3g/100ml d'eau à froid, plus de 30g dans l'eau bouillante, mais il est insoluble dans l'éthanol. La solution aqueuse est légèrement acide. (C'est un poison à forte dose. Ce produit exerce un fort pouvoir catalytique en milieu acide, même dans des milieux chargés en sel comme l'eau de mer et permet de développer à froid la réaction de réduction de $P-Mo_{12}$ avec l'acide ascorbique en ramenant le temps de réduction à 5-20 minutes environ (suivant la concentration en P ortho).

Le complexe bleu intense obtenu est stable 24 heures environ.

L'hypothèse d'un complexe hétéropoly mixte phospho-antimonio-molybdique, bien que non isolé actuellement, est vraisemblable, le rapport Sb/P = 1:1 étant nécessaire pour obtenir le maximum d'intensité. L'antimoine libre de la solution diminue et si les teneurs en P ortho sont trop élevées, il pourra y avoir une insuffisance d'antimoine. La modification du rapport Sb/P entraînera une dérive dans la structure du complexe $P-Mo_{12}$ et modifiera le spectre d'adsorption.

L'absorbance du complexe P-Sb-Mo est maximale à 880-890nm, à la limite du visible et du proche IR.

Dans certaines conditions, on observera un dépôt dans les circuits et les cuves des spectromètres automatiques qui entraîne une dérive de la ligne de base. Cette précipitation se produit si la concentration en K antimonyl tartrate est trop élevée (supérieure à 40µg/ml en milieu H_2SO_4 à froid. En milieu HCl, les risques de précipitation sont moindres mais la sensibilité est fortement diminuée.

La solubilité étant améliorée par le chauffage, certains auteurs ont utilisé cette possibilité pour éviter le précipité. Ce chauffage peut provoquer l'hydrolyse indésirable de P non ortho, qui serait alors progressivement mis en forme ortho et dosé aléatoirement avec le P ortho originel.

Le trouble peut aussi être diminué par l'addition modérée d'éthanol, dans la proportion maximale de 1/20. Au-dessus de cette quantité, il y a diminution de l'absorbance. Dans ce système, le K antimonyl tartrate en excès est insoluble, mais on limite le phénomène d'hydrolyse des sel d'antimoine, ce qui a pu faire croire à un effet de solvatation du précipité par l'éthanol.

La diminution de la quantité de K Sb tartrate diminue les possibilités de précipitation, mais entraîne un temps de développement plus long, et le risque de modification de la structure du complexe comme on a pu le voir ci-dessus.

L'erreur "sels" n'est pas une fonction linéaire de la salinité. D'où la nécessité de réaliser les standards dans une matrice similaire à celle des échantillons: NaCl pour les eaux de mer, réactifs d'extraction identiques pour les sols.

Le potentiel d'oxydo-réduction du P hétéro molybdate est suffisant pour limiter la réoxydation rapide dans les conditions opératoires, en raison de la présence de Mo^V libre, éventuellement produit à partir de l'excès de réactif et non absorbant dans la zone de pH utilisé. Il se comporte comme un protecteur.

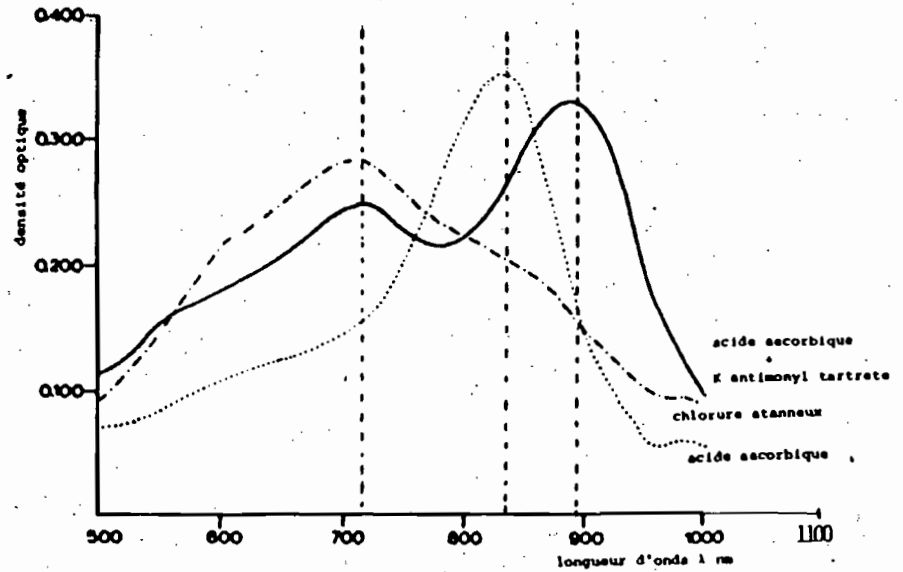
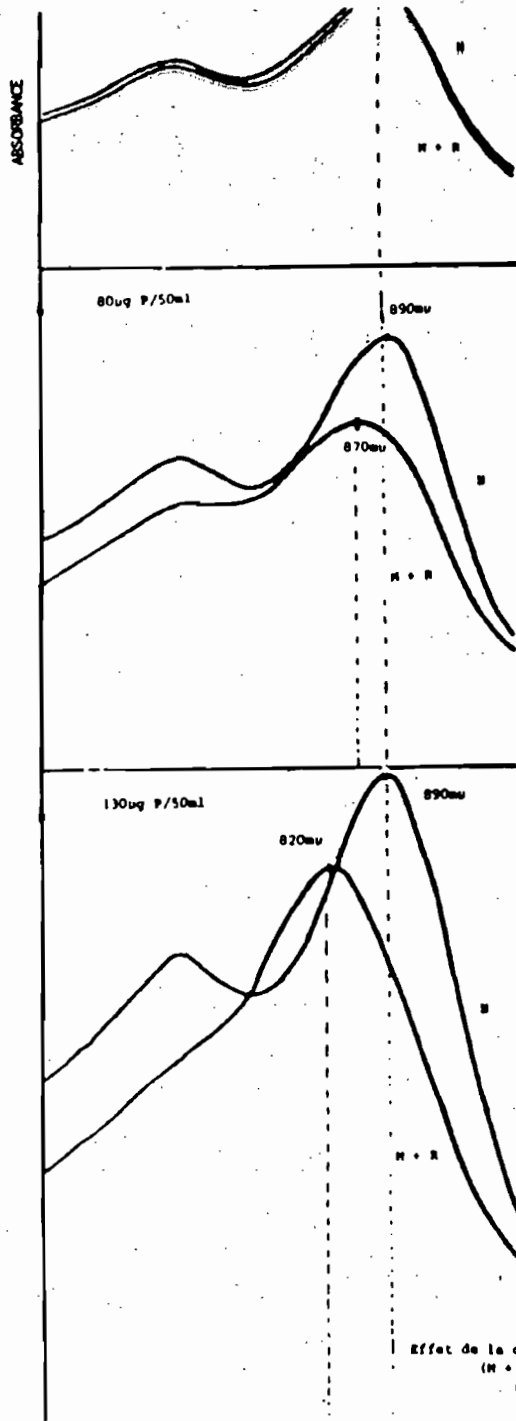
Parmi les réducteurs minéraux, seul le chlorure stanneux a été utilisé de manière intensive avant le développement des techniques acide ascorbique + catalyseur qui, à partir de 1975, peuvent être considérées comme des méthodes standards de la Soil Science Plant Analysis, l'AOAC (Association of Official Agricultural Chemist), la Soil Science Society of America - American Society of Agronomy, l'ISRIC (International Soil Reference and Information Centre), ...

Le $SnCl_2$ permet une réduction rapide des composés $P-Mo_{12}$ en milieu acide suivant les couples stanneux-stannique et $Mo^{VI}-Mo^V$:

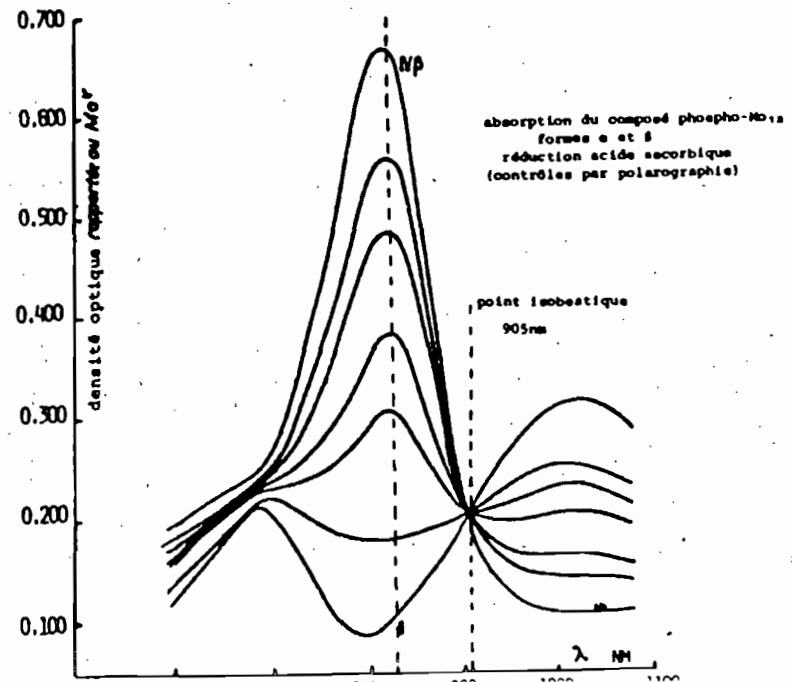


Le potentiel d'oxydo-réduction est de -0.15 volt dans HCl 0.5M
de -0.13 volt dans HCl 2M

La réduction est légèrement retardée en milieu SO_4^{2-} . Cette réduction a fait l'objet d'un certain nombre de critiques:



comparaison des absorptions des composés complexes P-Mo (1.0ug P à l'état de PO_4^{3-} dans 50ml) avec réduction par: - le chlorure stanneux (méthode FOGG-WILKINSON)
 - l'acide ascorbique
 - l'acide ascorbique + Sb (méthode MURPHY & RILEY)



- la coloration obtenue manque de stabilité, le plateau de stabilité dépendant de nombreux facteurs:
 - de l'acidité du milieu,
 - de la température,
 - de la quantité de P présent,
 - de la salinité, ...

(la salinité diminue fortement l'intensité de la couleur obtenue).

- le sel stanneux est instable et s'oxyde rapidement à l'air.
- le composé idéal P-Mo₁₂ n'est pas toujours atteint, la forme β, la plus active optiquement, pouvant être mélangée avec des composés réduits à 4 électrons au lieu de 2.

A plus de 35°C, le complexe 9 molybdate se développe progressivement, mais peut se reconvertir en 12 molybdo-phosphate en revenant à température ambiante.

- on observe aussi un risque de substitution de Sn^{IV} produit par la réduction de SnCl₂ au sein de la molécule complexe P-Mo, provoquant ainsi l'apparition d'une zone d'adsorption différente du composé P/Mo₁₂.

- le chlorure stanneux précipite W₂O₅ bleu, si le milieu est riche en tungstène. Ce précipité n'est pas redissous par un excès de SnCl₂. En milieu d'acidité ≤ 0.8N, les tungstates peuvent précipiter, mais en présence de phosphate ils peuvent donner un complexe soluble.

EFFETS DE L'ACIDITE -

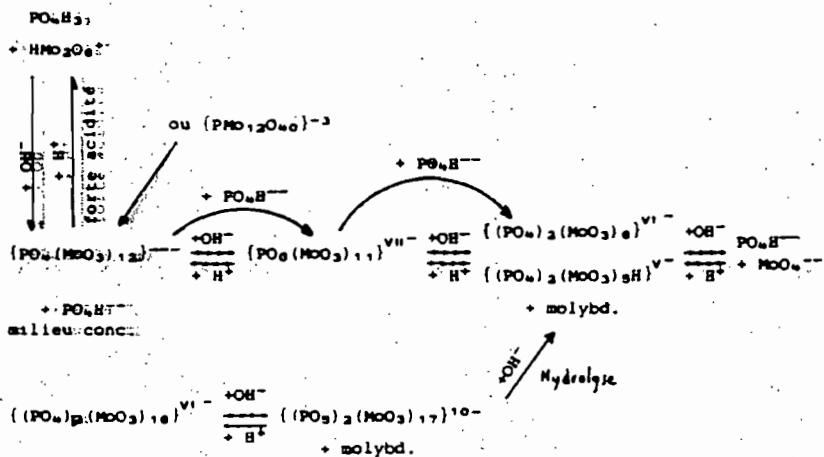
La plupart des dosages sont réalisés dans un milieu acide fort: HClO₄ ou H₂SO₄ ou HCl. Il est nécessaire, pour permettre la réduction P-Mo₁₂, d'avoir un milieu de pH proche de 0 et une normalité de l'ordre de 0.5 à 1.2N.

- Si le milieu est trop acide, l'intensité de la couleur est diminuée, ou même supprimée, le potentiel d'oxydo-réduction étant insuffisant et le produit détruit.

- Si le milieu est insuffisamment acide, on risque de voir apparaître des composés réduits bleus non phosphoriques.

Les composés hétéropolyacides P-Mo₁₂ sont des acides forts qui sont décomposés en milieu basique, mais sont stables en milieu acide moyennement concentré.

L'équilibre des solutions molybdate-phosphate, en fonction de la concentration en H⁺, peut être résumé par le schéma suivant:



correspondance:

$(PO_4(MoO_3)_{12})^{3-}$	$= (PMo_{12}O_{40})^{3-}$	formation: pH < 0.8 P.R. = 1826.28 avec 3H ⁺ P.R. = 2118.28 avec 29H ⁺
$((PO_3)_2(MoO_3)_{11})^{7-}$	$= (PMo_{11}O_{39})^{7-}$	formation pH > 1.4
$((PO_3)_2(MoO_3)_9)^{9-}$	$= (P_2Mo_9O_{27})^{9-}$	
$((PO_3)_2(MoO_3)_8)^{11-}$	$= (P_2Mo_8O_{24})^{11-}$	
$((PO_3)_2(MoO_3)_6)^{13-}$	$= (P_2Mo_6O_{18})^{13-}$	
$((PO_3)_2(MoO_3)_4)^{15-}$	$= (P_2Mo_4O_{12})^{15-}$	

/ Relations entre les divers composés P-Mo /
/ en fonction de l'acidité (et de la concen- /
/ tration en P. /

La proportion d'ion 12 est d'autant plus élevée que le pH et la concentration en acide est proche de l'optimum d'acidité.

La proportion d'ion P-Mo₁₁ croît si l'acidité diminue, particulièrement si le taux de P est élevé (et si le rapport Mo/P diminue).

Au-delà de pH2, le P-Mo₁₁ fait progressivement place au P-Mo 2.5.

DUVAL a recherché, en utilisant la réduction à l'acide ascorbique, la zone à l'intérieur de laquelle la densité optique reste constante. Dans cette zone déterminée par la teneur en acidité et la concentration en molybdate (et aussi du rapport Mo/P).

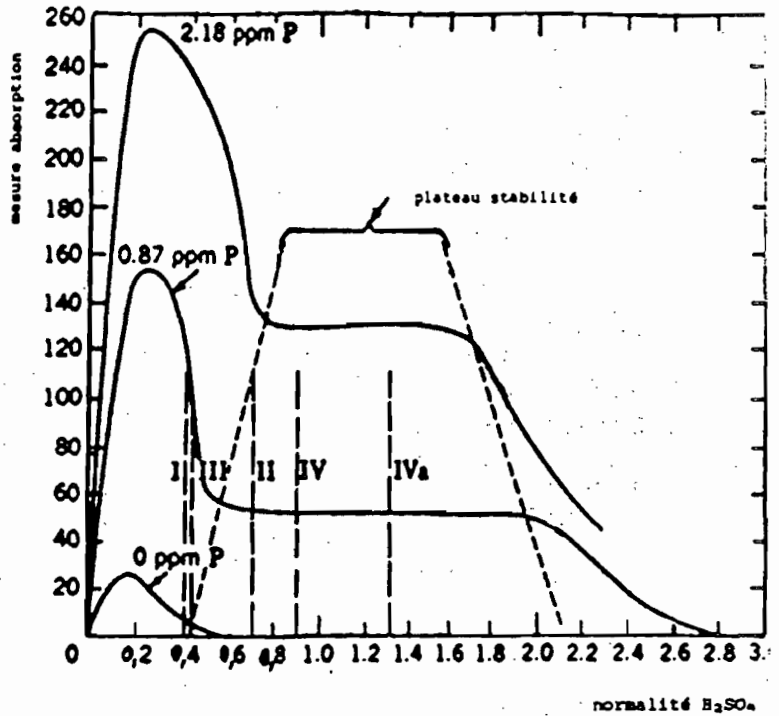
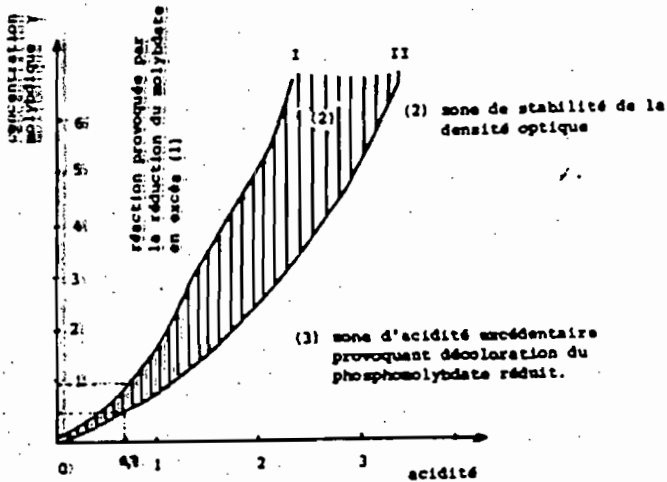
La zone de stabilité est variable suivant la nature de l'acide et celle du réducteur.

Avec HCl, la zone est réduite.

Avec H₂SO₄ ou HClO₄, on obtient une zone du type ci-dessous.

Dans les réducteurs, l'acide ascorbique confère la zone de stabilité la plus large, associé à H₂SO₄.

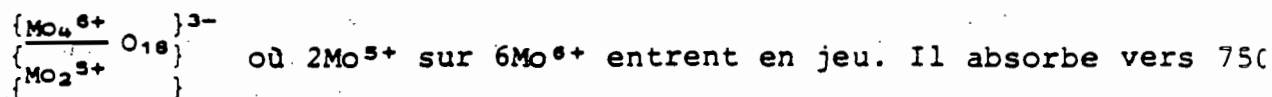
Les courbes suivantes montrent les plateaux de stabilité pour 5 méthodes mettant en œuvre différents réducteurs organiques, ou inorganiques, en fonction de la concentration en acide.



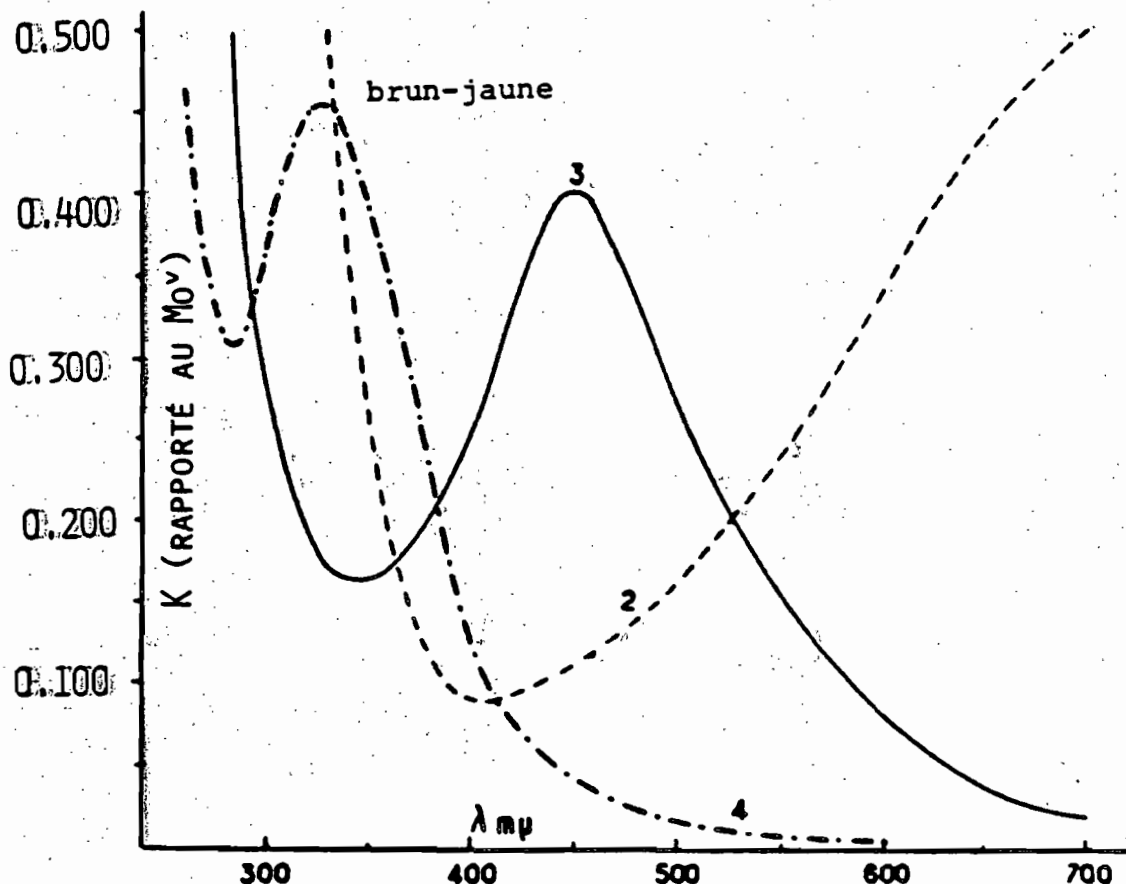
Effet de la concentration en acide sur l'intensité de la coloration de l'hétéropoly bleu P-Mo dans 5 milieux différents. (COTTON Ind. Eng. Chem. A.E., 1945, 17, 736).

/ Méthode I /	/ Méthode II /	/ Méthode III /
milieu H ₂ SO ₄ 0.4N	milieu HCl 0.7N	milieu H ₂ SO ₄ 0.44N
réduction SnCl ₂	SnCl ₂	bisulfite Na
λ = 660nm	660nm	660nm
zone dosage P 0 à 1.0ppm	0 à 2.5ppm	0 à 4ppm
temps développement = 5mn	5mn	30mn
température = 25°C	25°C	100°C
stabilité = 15mn	20mn	24 heures
concentration molybdate = 0.1%	0.3%	0.05%
(la plus grande sensibilité)	(pour échantillons riches en Cl ⁻)	(si présence As)
/ Méthode IV /	/ Méthode IVa /	
milieu HClO ₄ 0.9N	milieu H ₂ SO ₄ 1.3N	
ac. 1,2,4 aminonaphtol sulfonique	
660nm	660nm	
0 à 10ppm	0-10ppm	
15mn	25mn	
25°C	25°C	
x	x	
0.4%	0.4%	
(si présence Fe)	(si présence Fe)	

- Aux faibles acidités (0.06N), on peut observer une auto-réduction du réactif molybdique. On obtient un composé bleu du type:

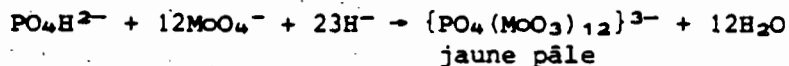


Ce composé pourrait augmenter le bruit de fond, mais en milieu plus acide, il ne peut se former (en acidifiant, on passe d'abord par une suspension colloïdale qui se redissout à partir de la concentration de 0.5N. Le bleu est alors détruit en cations Mo^{6+} et Mo^{5+} libres, pratiquement incolores et peu absorbants dans la zone de mesure).



Spectres d'adsorption du molybdène réduit à pH 4.0 4Mo^V sur 6 réduits - - - - -
à pH 3.0 3Mo^V sur 6 " _____
concentration 0.06N 2Mo^V sur 6 " - - - - -

- Aux acidités comprises entre 0.5N et 1.2N, on forme spécifiquement le composé stochiométrique P-Mo₁₂ le plus stable de la série.



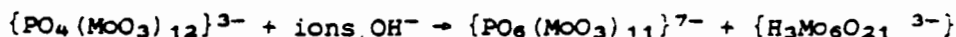
Par réduction, ce composé donne le complexe bleu.

(Si on acidifie trop, le composé peut donner $\text{PO}_4\text{H}_3 + \{\text{HMo}_2\text{O}_6\}^{4-}$, non coloré. Le dosage de P est alors impossible).

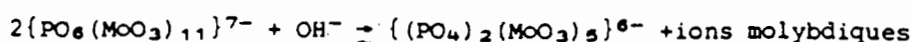
Le comportement des complexes P-Mo₁₂ dans HClO_4 , HCl et H_2SO_4 est voisin, avec quelques dérives de la longueur d'onde.

Toutefois, avec HClO_4 , en raison de la force ionique plus élevée, on obtient une plus grande stabilité vers les hautes valeurs d'acidité.

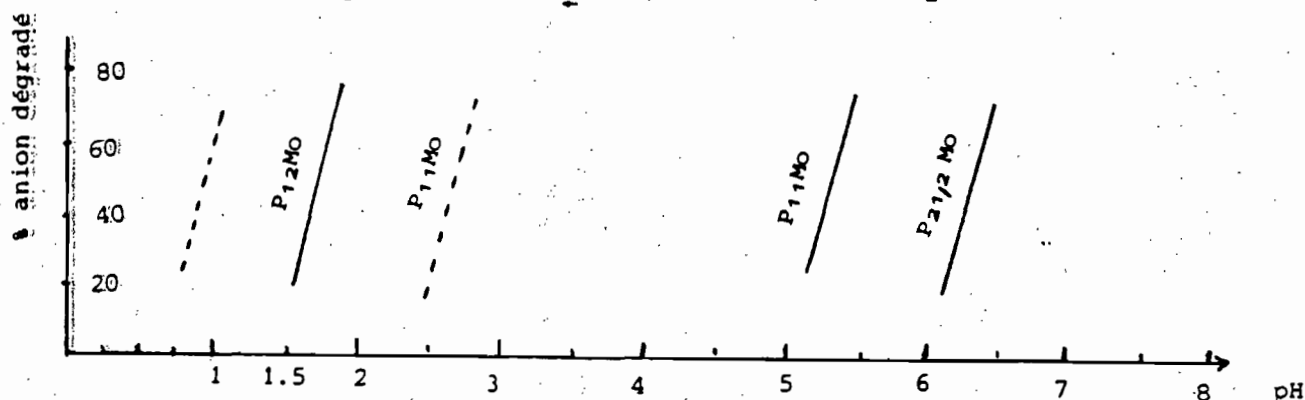
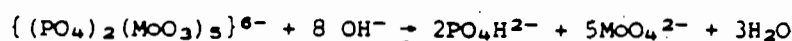
- Les composés P-Mo₁₂ se dégradent, si l'acidité diminue, en composé Mo₁₁:



- Si le pH dépasse 4.5-6.0, le composé Mo_{11} donne le composé 2.5:



Au-dessus de pH 6.0, il y a décomposition:



INTERFERENCES -

A côté des problèmes inhérents au système de dosage de P ortho, de nombreux éléments vont interférer. Dans la structure d'un poly-anion, on peut substituer soit des atomes d'oxygène, soit l'atome caractéristique central, par un élément ayant le même rayon ionique et possédant des propriétés très voisines.

Les interférences sont de plusieurs types:

- 1)- les éléments susceptibles d'occuper la place de P dans le tétraèdre central de l'hétéropolyanion.
- 2)- les éléments susceptibles de se substituer au molybdène pour donner des hétéropolyanions.
- 3)- les éléments catalysant la réaction du bleu de phospho molybdène (ou des éléments interférant substitués dans le tétraèdre central).
- 4)- les éléments possédant des sels colorés, présentant éventuellement une absorption dans la zone de mesure de l'hétéropolyanion.
- 5)- les éléments pouvant précipiter dans le milieu réactionnel.
- 6)- les éléments oxydants pouvant retarder, ou même empêcher la réaction.
- 7)- les éléments pouvant complexer le molybdène (ou le catalyseur, ...).

1)- Les éléments susceptibles d'occuper la place de P dans le tétraèdre central de l'hétéropolyanion Mo_{12}

actuellement connus sont, d'une part un élément du 5ème groupe proche de P: As^{5+} et d'autre part des éléments du 4ème groupe: Si^{4+} , Ti^{4+} , Ge^{4+} , Zr^{4+} . D'autres éléments peuvent aussi se substituer (Ce^{4+} , Th^{4+} , Sn^{4+} , atome central métallique), mais leurs composés n'ont pas été isolés actuellement.

Formule type	groupe central	hétéro poly anions
$X^n n M_{12} O_{40}^{(8-n)-}$	XO_4	$\{SiMo_{12}O_{40}\}^{4-}$ (isomère 12 seulement)
	! composés!	$\{GeMo_{12}O_{40}\}^{4-}$
	! couleur!	$\{P Mo_{12}O_{40}\}^{3-}$ (isomères 12 et 11, 9, 8 1/2, 2 1/2 à partir de pH 1.5 à 2.0).
M = Mo	! jaune !	
	! As^{5+} !	$\{AsMo_{12}O_{40}\}^{3-}$
	! Ti^{4+} !	$\{TiMo_{12}O_{40}\}^{4-}$
	! Zr^{4+} !	$\{ZrMo_{12}O_{40}\}^{4-}$
$\frac{Mo}{\text{atome central}} = \frac{12}{1}$		

Les conditions optimales de formation des composés de P, As et Si ne sont pas identiques:

- pour P et As, le composé 12 stable se forme spécifiquement à un pH de 0.8 à 1.4 environ.

- le dérivé Si (et Ge) le plus stable ne se forme que vers pH 1.8 à 2.5. Au-dessous de pH 1.8, la vitesse de polymérisation de Si est trop grande et la silice réagit mal. Les composés P dans ces conditions donnent des composés de la série 11 absorbant à une longueur d'onde différente du composé 12.

Toutefois, la résistance des composés à l'acidité est variable et le composé Si-Mo₁₂ résiste bien, une fois formé, au milieu acide et dans une large zone de pH.

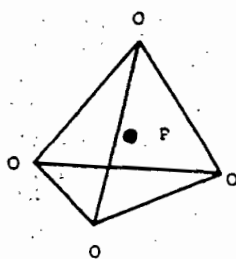
Il est donc essentiel d'éviter de commencer la réduction en milieu insuffisamment acide, ce qui entraînerait une interférence de Si beaucoup plus marquée.

La nature de l'acide utilisé intervient:

- en milieu HClO₄, la stabilité des composés aux fortes acidités est meilleure. En milieu HCl, ou H₂SO₄, on observe la formation progressive de complexes chlorhydriques et sulfuriques avec HMo₂O₆⁺ qui déplace l'équilibre.

CLASSES de HETEROPOLYANIONS (ou HETEROPOLYACIDES) de structures connues

FORMULE TYPE	groupe central	M = Mo	M = W
X ⁿ⁺ M ₁₂ O ₄₀ ⁽⁸⁻ⁿ⁾⁻	XO ₄	Si ^{IV} , Co ^{IV} , P ^V , As ^V , Th ^{IV} , Zr ^{IV}	B ^{III} , Si ^{IV} , Ge ^{IV} , P ^V , As ^V , Al ^{III} , Fe ^{III} , Co ^{II} , Co ^{III} , Cu ^I , Cu ^{II} , Zn ^{II} , (Cr ^{III} , Mn ^{IV} , Te ^{IV}) [Ga ^{III}]
X ³⁺ M ₁₈ O ₆₂ ⁽¹⁶⁻²ⁿ⁾⁻	XO ₄	P ^V , As ^V	P ^V , As ^V
X ³⁺ Z ⁴⁺ M ₁₈ O ₇₀ H ₄ ^{(26-2n-4m)-}	XO ₄	—	X = P ^V , As ^V Z = Mn ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II} , Zn ^{II}
X ²⁺ M ₅ O ₂₃ ⁽¹⁶⁻²ⁿ⁾⁻	XO ₄	P ^V	—
X ⁿ⁺ M ₆ O ₃₂ ⁽¹⁰⁻ⁿ⁾⁻	XO ₆	Mn ^{IV} , Ni ^{IV}	—
X ⁿ⁺ M ₆ O ₂₃ ⁽¹²⁻ⁿ⁾⁻	XO ₆	Te ^{VI} , IV ^{II}	Ni ^{IV} , Te ^{VI} , IV ^{II}
X ⁿ⁺ M ₆ O ₂₄ H ₆ ⁽¹²⁻ⁿ⁾⁻	XO ₄	Al ^{III} , Cr ^{III} , Co ^{II} , Fe ^{III} , Ga ^{III} , Rh ^{III} , Mn ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II} , Zn ^{II}	Ni ^{II}
X ²⁺ M ₁₀ O ₇₈ H ₁₄ ⁽¹²⁻²ⁿ⁾⁻	XO ₆	Co ^{III}	—
X ⁿ⁺ M ₁₂ O ₁₂ ⁽¹²⁻ⁿ⁾⁻	XO ₁₂	Co ^{IV} , Th ^{IV} , U ^{IV}	—



XO₄ central

ABONDANCE MOYENNE DES ELEMENTS DANS L'ENVIRONNEMENT en ppm

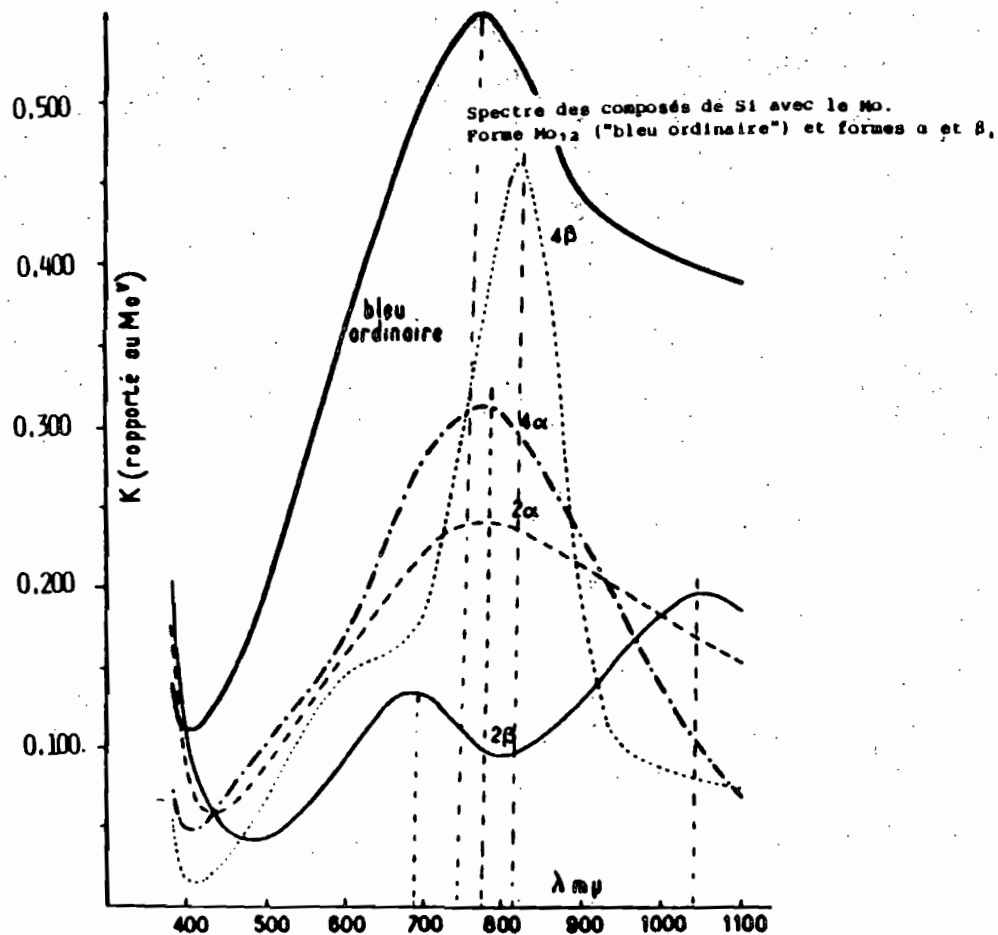
LANTHANIDES													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

ACTINIDES													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ABONDANCE MOYENNE DES ELEMENTS DANS L'ENVIRONNEMENT

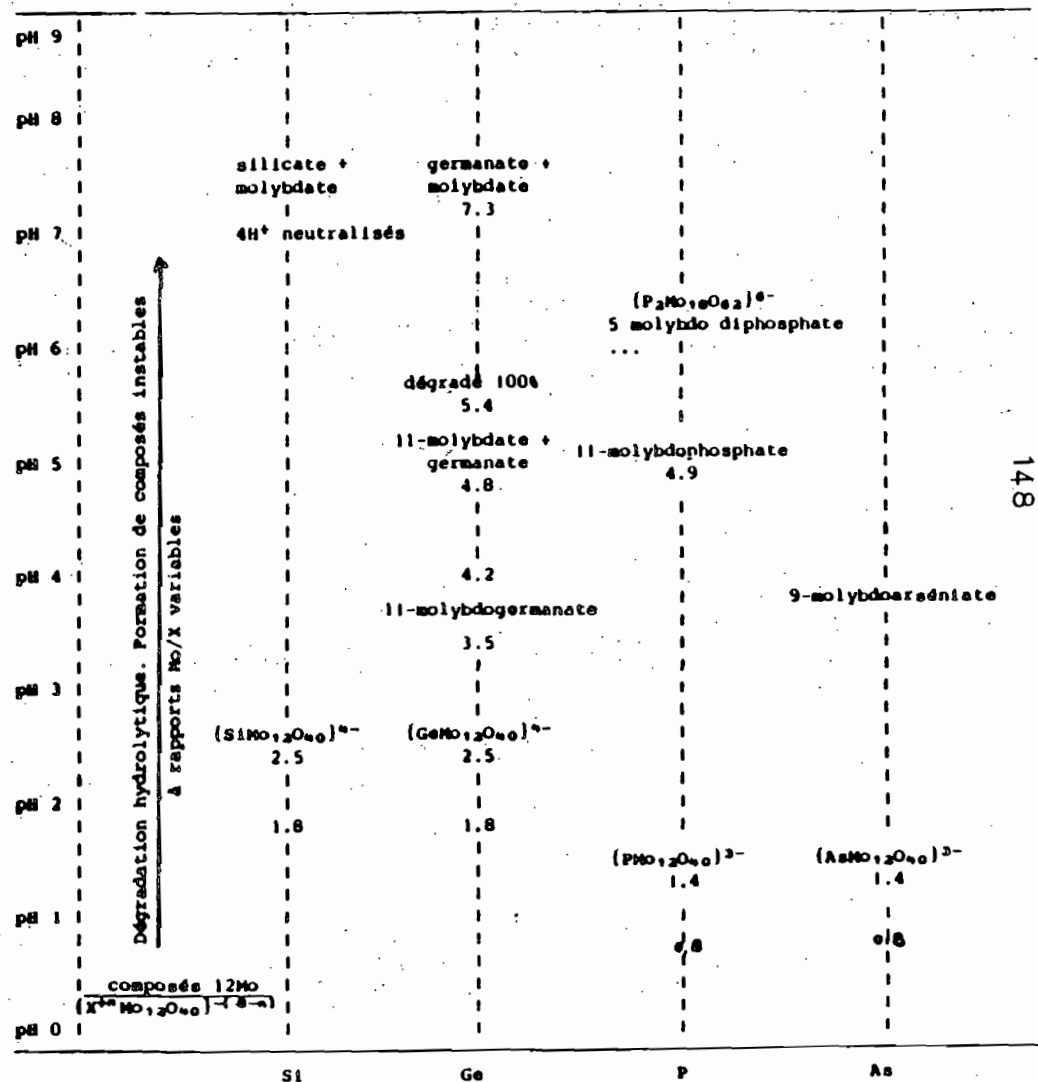
en ppm (par ordre décroissant) avec les types d'interférence

1	! oxygène	455.000 ppm	!!	39	! thorium	8.1
2	! silice	257.000	!!	40	! samarium	7.0
3	! aluminium	83.000	!!	41	! gadolinium (Gd)	6.1
4	! fer	62.000	!!	42	! dysprosium (Dy)	4.5
5	! calcium	46.000	!!	43	! erbium (Er)	3.5
6	! magnésium	27.640	!!	44	! yttrium (Y)	3.1
7	! sodium	22.700	!!	45	! hafnium (Hf)	2.8
8	! potassium	18.400	!!	46	! césium (Cs)	2.6
9	! titane	6.320	!!	47	! brome	2.5
10	! hydrogène	1.520	!!	48	! uranium	2.3
11	! PHOSPHORE	1.120	!!	49	! étain	2.1
12	! manganèse	1.060	!!	50	! béryllium	2.0
13	! fluor	544	!!	51	! arsenic	1.8
14	! baryum	390	!!	52	! tantale	1.7
15	! strontium	384	!!	53	! germanium	1.5
16	! soufre	340	!!	54	! holmium (Ho)	1.4
17	! carbone	180	!!	55	! tungstène	1.2
18	! zirconium	162	!!	56	! terbium (Tb)	1.2
19	! vanadium	136	!!	57	! molybdène	1.2
20	! chlore	126	!!	58	! lutetium	0.8
21	! chrome	122	!!	59	! thullium (Tm)	0.5
22	! nickel	99	!!	60	! iode	0.46
23	! rubidium	78	!!	61	! indium	0.24
24	! zinc	76	!!	62	! antimoine	0.20
25	! cuivre	68	!!	63	! cadmium	0.16
26	! cerium	66	!!	64	! argent	0.08
27	! neodymium (Nd)	40	!!	65	! mercure	0.08
28	! lanthane	35	!!	66	! sélénium	0.05
29	! cobalt	29	!!	67	! palladium	0.015
30	! scandium	25	!!	68	! platine	0.01
31	! niobium (Nb)	20	!!	69	! bismuth	0.008
32	! gallium	19	!!	70	! osmium	0.005
33	! azote	19	!!	71	! or	0.004
34	! lithium	18	!!	72	! tellure	0.002
35	! plomb	13	!!	73	! iridium	0.001
36	! praséodyme	9.1	!!	74	! rhénium	0.0007
37	! bore	9.0	!!	75	! ruthénium (Ru)	0.0001
38	! thallium	8.1	!!	76	! rhodium	0.0001
	autres éléments					< 0.0001



- les composés de Ge et Zr, en raison des teneurs faibles habituellement trouvées dans les sols, sont sans action sur la précision de la réaction. Pour Ge, en milieu H_2SO_4 , les composés sont peu solubles.
- le titane peut donner des complexes phospho-titano-molybdiques dans un rapport 1:1:12 qui peuvent interférer en déplaçant légèrement le spectre d'absorption. Ces composés sont en général stables à pH 1.4

- interférences des produits ne répondant pas au rapport Mo/atome central = 12 en fonction de l'acidité: (comparaison de la stabilité des composés de Si, Ge, P, As (groupe central XO_4))



En milieu très acide peu de composés hétéromolybdiques existent et il y a affaiblissement de la couleur bleue.

2) - Les éléments susceptibles de se substituer au molybdène pour donner des hétéropolyanions -

- Le principal élément pouvant se substituer à Mo est le tungstène (W) dont le rayon ionique 0.59 Å est identique à celui de Mo, malgré la grande différence de nombre atomique et grâce à la contraction lanthanidique.

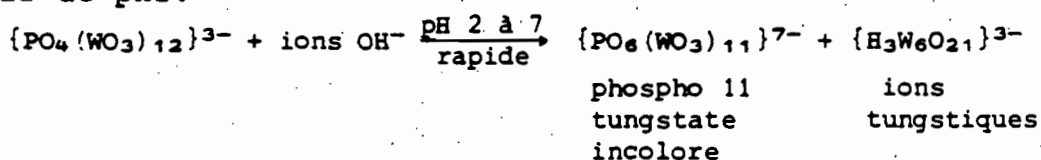
Le groupe central XO₄ peut, avec W, être occupé par de nombreux éléments de valences diverses qui confèrent une stabilité souvent précaire aux hétéropolyanions fournis avec des éléments possédant une valence <4+.

La réduction de tels composés conduit à des zones d'absorption différenciées, absorbant peu dans le domaine "spécifique" du composé P-Mo.

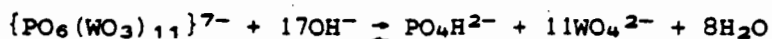
Formule type	groupe central	hétéropolyanions
M = W	XO ₄	B ³⁺ ! isomère 12 (et 11)
PO ₄ H ²⁻ + 12WO ₄ ²⁻ + 23H ⁺	composés incolores	Si ⁴⁺ ! isomères 12 et 11
→ {PO ₄ (WO ₃) ₁₂ } ³⁻ + 12H ₂ O		Ge ⁴⁺ !
		P ⁵⁺ ! isomères 12, 11, 10 ^{1/2} , 9, 8 ^{1/2}
		As ⁵⁺ !
		Al ³⁺ !
		Fe ³⁺ !
		[Co ²⁺ !
		Co ³⁺ !
		[Cu ¹⁺ !
		Cu ²⁺ !
		Zn ²⁺ !
		(Cr ³⁺) ! non isolés actuellement
		(Mn ⁴⁺) ! " "
(Te ⁴⁺) ! " "		
(Ga ³⁺) ! " "		
$\frac{W}{\text{atome central}} = 12$		

Ces composés du tungstène de la série 12 sont très résistants aux milieux acides forts, mais la présence de W dans le sol est trop faible pour permettre de le substituer au molybdate et de réaliser les conditions de constitution de l'hétéropolyanion dans la proportion 1P:12W.

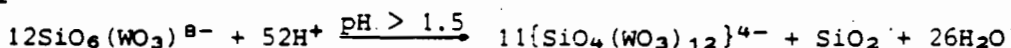
Comme pour les composés de Mo, les composés de W sont hydrolysés à partir de pH2:



Ces composés 11 s'hydrolysent encore si le pH évolue vers le domaine basique:



Avec la silice, on peut obtenir des composés W₁₂. La réaction suivante est possible:



- Le vanadium peut donner un composé phosphovanadomolybdique jaune, très utilisé pour le dosage de P lorsqu'une très grande sensibilité n'est pas requise. Ce composé peut être réduit dans la forme bleue, après sa formation.

Dans la structure Mo₁₂, on peut substituer 2 atomes de V au maximum. Les quantités trouvées dans la nature sont suffisamment basses pour ne

pas permettre de façon significative des composés susceptibles d'interférer après réduction à l'état de bleu de molybdène.

- Enfin le niobium, le tantale, l'osmium, le zirconium peuvent conduire théoriquement, à de tels composés, mais ceux-ci n'ont pu actuellement être identifiés avec précision. Là aussi, les faibles teneurs dans le sol ne permettent pas la formation de quantité significative d'hétéropolyanions.

3)- Les éléments catalysant la réaction du bleu de phosphomolybdène (Sn, Sb, Bi):

Leur action est synergique lors de la réduction avec ces 3 composés pouvant s'hydrolyser en provoquant un trouble en milieu aqueux diminuant la sensibilité.

Si le milieu est $>0.1N$, on n'observe pas de trouble d'hydrolyse.

Leur présence dans le sol est très faible, ce qui rend aléatoire leur action. En effet, pour atteindre les quantités stochiométriques requises, il faut atteindre un rapport défini qui semble impossible avec les teneurs habituelles des sols.

4)- Les éléments possédant des sels colorés:

En général, les couleurs propres aux sels de ces éléments n'absorbent que faiblement dans le domaine du spectre P-Mo₁₂ (sauf le cuivre), mais les quantités admissibles sont telles que ce n'est que très exceptionnellement qu'on peut observer, dans le milieu naturel, de telles interférences. La couleur de ces éléments peut être quelquefois associée à des réactions chimiques avec le molybdate:

- Cr³⁺ + de 1000ppm (+possibilité formation chromimolybdate à pH (5.5: CrO₃(MoO₃)₆M₃)
- Ni²⁺ et Ni⁴⁺ + de 1000ppm (la valence Ni⁴⁺ est inhabituelle dans le milieu naturel. On peut avoir la formation de composés nickeli-molybdates: NiO₃(MoO₃)₆M₆ si les conditions de pH sont voisines de la neutralité).
- Cu + de 1000ppm
- Mn⁴⁺ (et Mn²⁺) + de 1000ppm (peuvent donner des mangani-molybdates: MnO₃(MoO₃)₆M₆ en milieu sensiblement neutre)
- Co²⁺ + de 1000ppm (colbati-molybdate, vert bleuâtre).
- Cd + de 1000ppm
- Re (rhéni-molybdate ambré à pH > 5.5).
- Fe³⁺ + de 1000ppm
- Zn²⁺ + de 1000ppm

5)- Les éléments pouvant précipiter dans le milieu H₂SO₄ -

Ce sont généralement les éléments susceptibles de former des sulfates insolubles lorsqu'on utilise H₂SO₄ comme acide. Les quantités requises pour interférer sont relativement élevées et ne seront vraiment gênantes dans le milieu qu'avec le calcium:

- Ca²⁺ + de 1000ppm
- Sr²⁺ + de 1000ppm
- Ba²⁺ + de 1000ppm
- Pb²⁺

- Les éléments pouvant précipiter avec P en donnant des phosphates insolubles: Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺.

- Les éléments pouvant donner des composés insolubles avec les complexes phosphomolybdiques. Les sels de potassium sont insolubles, de même que ceux du rubidium (et parfois de l'ammonium).

6) - Eléments oxydants pouvant empêcher la réduction -

Les teneurs doivent être élevées pour compenser le potentiel Redox des réactifs réducteurs. NO_3^- peut empêcher, ou ralentir, la réduction et donc influencer sur l'intensité de la coloration bleue.

7) - Eléments, ou groupes fonctionnels, pouvant complexer le molybdène, le catalyseur (Sb) (ou le P central) et empêcher la formation de dérivés de P -

- Certains acides organiques (mono, di et triacides) peuvent empêcher la réaction au-dessus de 1000ppm en complexant le Mo, en totalité ou en partie, bloquant ainsi la réaction P-Mo₁₂ :

a) - acide oxalique (et oxalates): ($\text{HCOOH-COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) donnent des composés de condensation à rapport simple MoO₃/ac.oxalique = 1

b) - acide tartrique (et tartrates):

$$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{COOH} - \text{C} - \text{C} - \text{COOH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$$

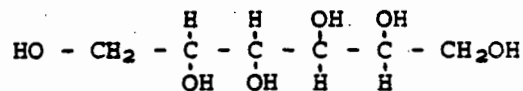
c) - acide citrique (et citrates):

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \\ \text{OH} - \text{C} - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$$

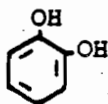
Les solutions d'extraction des formes de P du sol posent donc un problème de dosage. Il est nécessaire de diluer l'échantillon, si cela est possible, ou éventuellement de détruire la matrice d'extraction.

- Les alcools: - l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) au 1/20 permet d'éviter le dépôt d'un complexe bleuâtre dû à l'hydrolyse du catalyseur (l'acide ascorbique doit être ajouté avant le molybdate. S'il y a trop d'éthanol, il y a décroissance de l'absorption et précipitation de K antimonyle tartrate.

- les polyalcools présentent des réactions similaires à celle des acides organiques. Par exemple le mannitol: peut donner des composés de condensation du type MoO₃/mannitol = 2



- Les polyphénols (pyrocatechine, ...) donnent des composés MoO₃/polyphénol

8) - Divers -

- Les protéines doivent être éliminées par l'acide trichloracétique. Elles provoquent un trouble.

- Les esters phosphoriques, dans les milieux biologiques, peuvent être hydrolysés et dosés de façon aléatoire si le temps de dosage de P ortho est trop long. La réduction par l'acide ascorbique seul s'avère à froid beaucoup trop longue; l'accélération de la réaction par chauffage à 75°C est dangereuse en raison des risques accrus d'hydrolyse des composés organiques de P ou des formes pyro. Seule la réaction catalysée par Sb apparaît suffisamment sélective en raison du faible délai possible par cette méthode.

LE CONTRÔLE DES INTERFÉRENCES -

1/- L'EXTRACTION PAR SOLVANTS DES COMPOSÉS P-Mo₁₂ -

Le complexe hétéropoly du phosphore P-Mo₁₂ peut être séparé de la phase aqueuse par des solvants "non miscibles", particulièrement si ces solvants contiennent de l'oxygène: éthers, alcools, cétones sont les meilleurs solvants, mais ont des comportements réactionnels différents qui modifient leur sélectivité. L'extraction permettra en effet de séparer les composés de P de ceux de Si et As, par exemple.

Ces extractions sont délicates: la moindre variation d'acidité du milieu la présence de cations étrangers (Fe, Al, Zn, Cu, ...), en quantité importante par rapport au P présent, peuvent modifier les coefficients de partage des hétéropolyacides.

Le solvant le plus spécifique de P-Mo₁₂ est l'acétate de butyle, puis l'éther, ou l'acétate d'éthyle.

Le mélange alcool butylique 25% + chloroforme 75% permet de séparer les composés de Si et As de ceux de P.

En solution nitrique, à pH 1.15, le mélange alcool isobutylique + chloroforme permet aussi d'extraire P.

(On peut éventuellement recourir à une partition sur résine échangeuse d'anions).

2/- La rapidité du développement de la couleur en milieu catalysé par Sb permet de réduire très fortement l'influence de la présence éventuelle de V, le développement de la couleur en présence de vanadium étant lent.

- Le fer (III) intervient par la couleur jaune de ses composés (particulièrement en milieu HCl), par la consommation du réducteur et par la précipitation de phosphates de fer. La séparation peut se faire par double précipitation si les quantités sont importantes, par dilution si celle-ci est possible.

- L'arsenic est l'élément le plus proche de P et présente des conditions de dosage identiques à celles de P.

Dans l'environnement, les teneurs en As sont très faibles comparées à celles de P et ne posent pas de problèmes particuliers, le niveau de l'interférence étant inférieur au seuil de détection.

Dans quelques cas, l'anthropisation (traitements des cultures par des arsénates) peut amener une concentration en As incompatible avec la précision recherchée des dosages.

La réduction de l'arsénate présent en arsénite est alors effectué par la thiourée, préalablement au traitement avec le réducteur choisi pour le développement du bleu du P-Mo (OHLE W. "Détermination of phosphorus". *Angew. Chem.*, 1938, 51, 906-11).

- La réaction de la silice est contrôlée par l'acidité, comme on a pu le voir ci-dessus.

- Le germanium dans les sols étant très faible, l'interférence qu'il est en mesure de provoquer est tout à fait négligeable.

C'est aussi le cas de nombreux éléments interférants, comme on peut le voir sur les tableaux "abondance moyenne des éléments".

CONCLUSION - La complexité des réactions mises en jeu pour cette analyse, ajoutée aux difficultés de l'extraction sélective des composés de P, démontre clairement la nécessité de fixer de façon rigoureuse les conditions opératoires si l'on veut avoir un reflet réaliste des quantités de P dans le sol sous une forme directement disponible pour les végétaux.

Les délais entre extractions et dosage doivent être les plus courts possibles afin de limiter les effets d'hydrolyse et les recombinaisons qui provoquent des précipitations, ou des néoformations, risquant de rendre les résultats aléatoires.

Seuls des contrôles par d'autres techniques instrumentales permettront de valider les résultats des analyses répétitives nécessitées par les programmes de recherche.

- 1/-Éléments susceptibles d'occuper la place de P dans le tableau périodique.
- 2/-Éléments susceptibles de se substituer au Mo pour donner des hétéropolyanions.
- 3/-Éléments catalysant la réaction du bleu de phosphomolybdène.
- 4/-Éléments pouvant interférer en raison de leur couleur (influence spectrale).
- 5/-Éléments pouvant précipiter en milieu acide sulfurique.
- 6/-Éléments oxydants pouvant empêcher la réduction.
- 7/-Éléments, ou groupes fonctionnels, pouvant complexer le Mo, le catalyseur et empêcher la formation de dérivés de P (acides organiques).
- 8/-Protéines, hydrolyses, ...

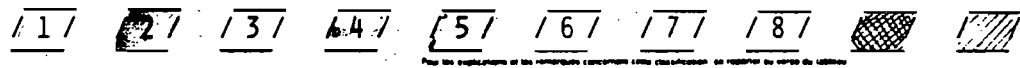
Groupe	
IA	1
IIB	2
IIIA	3
IIIV	4
V	5
VI	6
VII	7
VIII	8
IX	9
X	10
XI	11
XII	12

Numéro atomique — 28 — 58.69 — Masse atomique
 — 2.3 — Degrés d'oxydation
Ni — Symbole
 (Ar)3d⁸4s² — Configuration électronique
 Nom — Nickel

Groupe																	
0	18																
2	2																
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He												
13	14	15	16	17													
5	6	7	8	9	10												
B	C	N	O	F	Ne												
13	14	15	16	17	18												
Al	Si	P	S	Cl	Ar												
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

LANTHANIDES													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

ACTINIDES													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



acidité composés avec W

Groupe	
IA	1
IIB	2
IIIA	3
IIIV	4
V	5
VI	6
VII	7
VIII	8
IX	9
X	10
XI	11
XII	12

Numéro atomique — 28 — 0.69 — RAYON IONIQUE Å
 — 2+ — VALENCE
Ni — Symbole
 Nom — Nickel

Rayon ionique éléments (à la valence réactionnelle) dans le dosage au bleu céruléomolybdique

Groupe																	
0	18																
2	2																
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He												
13	14	15	16	17													
5	6	7	8	9	10												
B	C	N	O	F	Ne												
13	14	15	16	17	18												
Al	Si	P	S	Cl	Ar												
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

LANTHANIDES													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

ACTINIDES													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

CHRONOLOGIE SUCCINCTE DE L'EVOLUTION DE LA REACTION CERULEOMOLYBDIQUE

REDUCTEURS	chrono	AUTEURS	Observations
- SnCl ₂			
- acide 1-2-4 amino naphthol sulfonique	1920	- DENIGES M.G. - WU H.	
- sulfate d'hydrazine	1927	- PARKER-JUDGE	
- etc.	1934	- KEGGIN	étude structure composés hétéropoly
<hr/>			
/ acide ascorbique /	1936	- AMMON R., HINSBERG K.	introduction réduction par acide ascorbique
<hr/>			
// acide ascorbique / + Bi tartrate	1956	- JEAN M.	introduction Bi pour catalyser la réaction par acide ascorbique
<hr/>			
// acide ascorbique / + K antimonyl tartrate	1962	- MURPHY J., RILEY J.P.	introduction Sb pour catalyser la réduction par acide ascorbique
	1965	- BERNHARD M., MACCHI G.	id. avec automatisations TECHNICON
		- BREWER P.G., CHAN K.M., RILEY J.P.	
		- MOLOF A.H., EDWARDS G.P., SCHNEEMANN R.W.	
	1968	- SALT T.P.D.	- méthode automatique - introduction éthanol pour limiter dépôts dans le circuit. - élimination de chauffage pour limiter l'hydrolyse.
	1969	HARWOOD J.E., VAN STEENDEREN R.A., KUHN A.L.	augmentation teneur en Sb. Nécessité rapport P/Sb pour linéarité spectrale de la réponse en fonction de la concentration (limite erreurs observées lors des dilutions).
	1973	JAOAC Pergamon Press, 1973, 56, 295	méthode provisoire proposée pour l'eau et les eaux usées
	1975	- GRIGG J.L.	La consécration. Extension du dosage de P aux extraits aqueux, TRUOG, BRAY-BRAY-KURTZ, OLSEN, CHANG-JACKSON dithionite, etc ...
	1977	- FOLSOM B.L., SUNDERMANN H.D., HOSSNER L.R.	influence sels NH ₄ sur turbidité
	1982	- OLSEN S.R., SOMMERS L.E.	<u>officialisation des méthodes</u> dosage P dans extraits sols: OLSEN, DTPA, résine anionique, eaux, CaCl ₂
	1984	- AOAC	dilution isotopique (P organique), HCl, NaOH, après calcination ...
	1987	- ISRIC "Méthodes LABEX".	