

Lesla

PERSPECTIVES NOUVELLES EN ABSORPTION ATOMIQUE. LES MÉTHODES INDIRECTES.

par M. PINTA

Directeur de Recherche, Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer,
93-Bondy.

Les diverses méthodes de dosage indirect sont passées en revue et des exemples d'application donnés. Ces méthodes sont classées comme suit: utilisation d'un effet dépressif ou exaltateur sur l'absorption (dosage de Al, PO₄³⁻, SO₄²⁻, SiO₃²⁻, F⁻, protéine, glucose, azote...) précipitation de l'ion ou de la substance à doser par un cation dont l'absorption atomique est ensuite mesurée (SO₄²⁻, SO₃²⁻, Cl⁻, sucres...), formation de composés hétéropolaires tel que l'acide silico-molybdique et mesure du molybdène associé (dosage de P, Si, Ti, V, Ge, Nb, As...), absorption moléculaire dans les flammes (dosage de SO₂), formation de chélates métalliques extractibles par solvant (dosage de l'oxine, des carbamates, de l'EDTA...), formation de chélates avec des acides minéraux (dosage de NO₃⁻, ClO₄⁻, SCN⁻, I⁻...), action des agents réducteurs dans l'extraction des complexes en milieu organique (dosage de I⁻, IO₃⁻...).

New prospects in atomic absorption, indirect methods.

The different methods of indirect titration are surveyed and examples of application are given. Those methods are classed as follows: utilization of a depressing or exalting effect on absorption (titration of Al, PO₄³⁻, SO₄²⁻, SiO₃²⁻, F⁻, protein, glucose, nitrogen...) precipitation of the ion or substance to be titrated by a cation of which the atomic absorption is then measured (SO₄²⁻, SO₃²⁻, Cl⁻, sugars...), formation of heteropolar compounds such as the silico-molybdic acid and measurement of the associated molybden (titration of P, Si, Ti, V, Ge, Nb, As...), molecular absorption in flames (titration of SO₂), formation of extractable metallic chelates by solvent (titration of oxine, carbamates, EDTA...), formation of chelates with mineral acids (titration of NO₃⁻, ClO₄⁻, SCN⁻, I⁻...), action of reducing agents in complexes extraction in organic media (titration of I⁻, IO₃⁻...).

Un développement récent de la spectrométrie d'absorption atomique est l'exploitation de procédés indirects pour déterminer des éléments dont l'absorption atomique est peu sensible ou inaccessible dans les conditions expérimentales actuelles; c'est le cas par exemple des halogènes, de nombreux anions. Mais l'absorption atomique permet également par des voies indirectes le dosage de composés minéraux et organiques. De très nombreuses méthodes sont à l'étude mais les applications sont encore rares. Dans les paragraphes qui suivent nous nous proposons de donner quelques exemples de ces possibilités nouvelles.

1. Principes des méthodes indirectes.

1° Utilisation des effets dépressifs et exaltateurs de certains éléments, ions ou composés à déterminer, sur l'absorption d'un élément particulier.

2° Précipitation de l'élément ou de l'ion à déterminer, par un élément dont on mesure ensuite l'absorption.

3° Formation à partir de l'élément à déterminer d'un composé hétéropolaire, l'absorption atomique étant mesurée sur un autre élément (plus sensible).

4° Détermination d'un élément donnant un composé présentant dans la flamme une absorption: absorption moléculaire.

5° Dosage des substances organiques (chélates) susceptibles de se combiner à un métal choisi pour former un composé extractible par un solvant organique dans lequel on mesure l'absorption atomique du métal.

6° Dosage d'acides minéraux ou organiques donnant avec un agent chélatant et un métal un composé extractible dont on mesure l'absorption atomique du métal.

7° Dosage d'agents réducteurs ou oxydants intervenant dans la formation des chélates de métaux (réductibles ou oxydables).

2. Effet dépressif ou exaltateur sur l'absorption.

2.1. Aluminium, phosphates, sulfates, silicates...

L'aluminium, les ions phosphates, sulfates, silicates présentent un effet dépressif très intense sur l'absorption atomique du calcium et du strontium. Des méthodes ont d'ailleurs été proposées sur ce principe en spectrométrie d'émission de flamme appliquée à l'analyse des sols (aluminium) et des plantes (phosphates): PINTA (1970). En absorption atomique on peut déterminer de la même façon les orthophosphates, les sulfates, les silicates s'ils sont en solution en présence d'une quantité déterminée de calcium dont on mesure l'absorption atomique dans les conditions classiques en flamme air-acétylène. Ainsi pratiquement, en présence de 20 µg Ca/ml on détermine les phosphates si le phosphore est entre 4 et 20 µg/ml, les sulfates si le soufre est entre 10 et 30 µg/ml, les silicates si le silicium est entre 4 et 10 µg/ml (fig. 1). Une méthode pratique de dosage des phosphates dans les roches, les eaux,

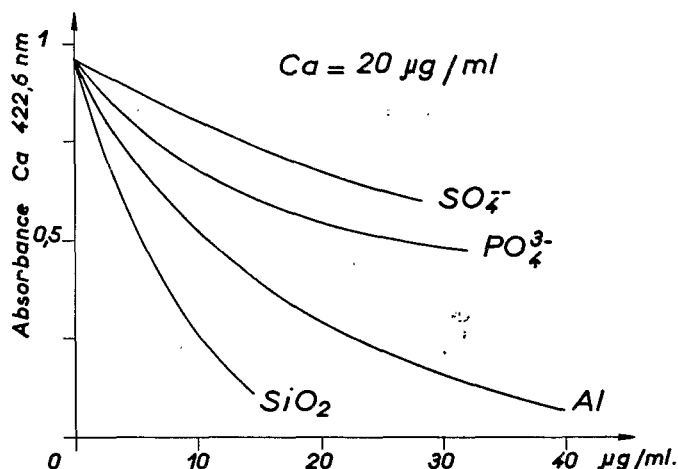


Fig. 1. — Dosage indirect de SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Al, SiO_2 : dépression de l'absorption atomique du calcium ($\text{Ca} = 20 \mu\text{g/ml}$).

les aciers... est proposée par SINGHAL *et al.* (1968) qui utilise l'effet dépressif sur le strontium.

Le dosage de l'aluminium est également possible s'il est entre 4 et 40 μg Al/ml en présence de 20 μg Ca/ml.

Ces méthodes ne sont spécifiques que si le milieu analysé ne contient qu'un seul élément « dépressif » sur l'absorption atomique du métal mesuré.

2.2. Fluorures.

Les fluorures dépriment l'absorption atomique du magnésium en flamme air-gaz de ville ou air-propane: l'absorbance de la radiation Mg 285,2 nm pour une concentration de magnésium de 10 $\mu\text{g/ml}$ est en raison inverse de la concentration de fluorures présents entre 2 et 15 μg F/ml: (fig. 2). Le dosage est perturbé par les ions PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Al, La... les métaux Na, K, Co, Ni, Hg, Cd, Pb, les anions NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- ne gênent pas (BOND et O'DONNELL, 1968).

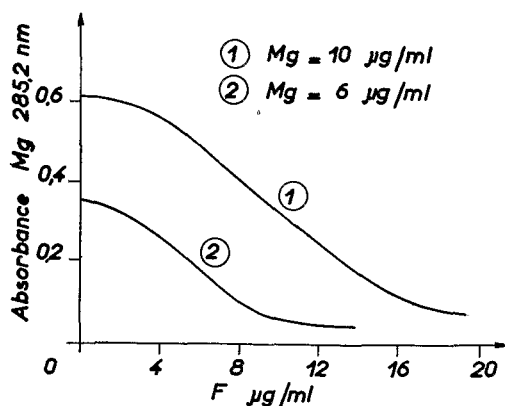


Fig. 2. — Dosage indirect du fluor: dépression de l'absorption atomique du magnésium.

Une autre méthode de dosage des fluorures proposée par les mêmes auteurs, utilise l'exaltation de l'absorption atomique du zirconium par les fluorures en flamme protoxyde d'azote-acétylène (fig. 3). Il faut dans la solution 500 μg Zr/ml et F entre 5 et 200 $\mu\text{g/ml}$.

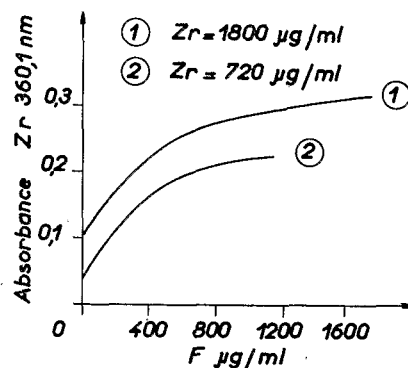


Fig. 3. — Dosage indirect du fluor: exaltation de l'absorption atomique du zirconium.

2.3. Protéines et glucose.

Certaines substances organiques en particulier les sucres, les protéines: glucose oxydase, ribonucléase (CHRISTIAN et FELDMAN, 1968) présentent également un effet dépressif sur l'absorption atomique du calcium en flamme air-propane et air-acétylène. On détermine ainsi des concentrations de glucose inférieures à 10^{-6}M en présence de 25 μg Ca/ml (fig. 4). Pour des concentrations de glucose supérieures à 10^{-6}M on observe un effet inverse sur l'absorption du calcium. Les protéines sont dosées entre 0 et 3 $\mu\text{g/ml}$ (ribonucléase) en présence de 14 μg Ca/ml: figure 5.

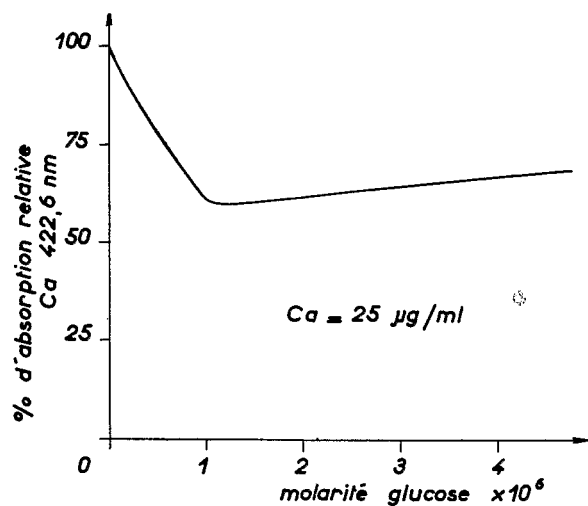


Fig. 4. — Effet du glucose sur l'absorption atomique du calcium.

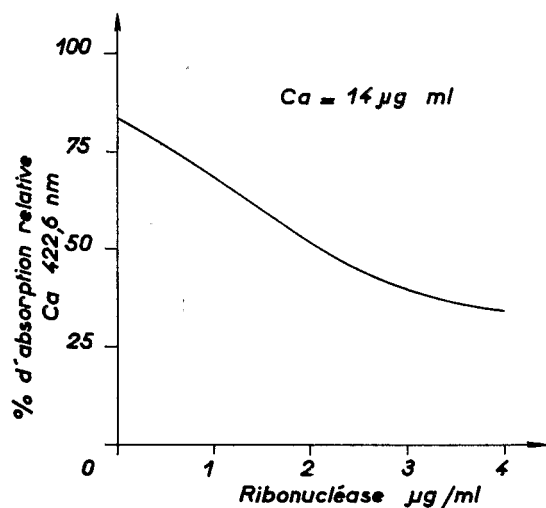


Fig. 5. — Effet des protéines sur l'absorption atomique du calcium.

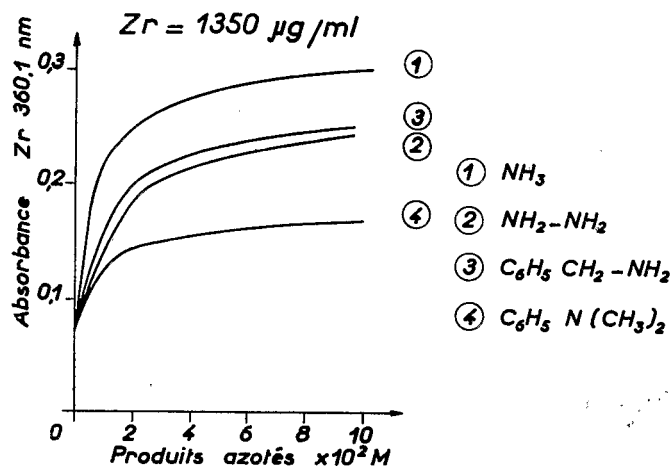


Fig. 6. — Dosage indirect de l'azote: effet de quelques composés de l'azote sur l'absorption atomique du zirconium.

2.4. Azote.

L'azote de nombreux composés: ammoniacque, amines aliphatiques, amines aromatiques, amino-acides... a un effet exaltateur sur l'absorption atomique du zirconium en flamme protoxyde d'azote-acétylène (BOND et WILLIS, 1968): l'exaltation de l'absorption du zirconium à 360,1 nm (1 350 μg Zr/ml) est proportionnelle à l'ammoniac présent entre 1,7 et 85 μg NH_3 /ml, en milieu chlorhydrique 0,8 N contenant du chlorure de potassium (KCl 0,006 M) comme tampon d'ionisation (fig. 6).

Le dosage est perturbé par les phosphates; il ne l'est pratiquement pas par les nitrates et les sulfates.

L'absorbance est fonction de la hauteur du rayonnement dans la flamme au-dessus du brûleur.

La méthode est applicable à de nombreux composés organiques, en particulier au dosage de l'ammoniac dans les milieux biologiques.

3. Précipitation de l'élément ou de l'ion à doser.

3.1. Sulfates et sulfites.

Les sulfates sont précipités par une quantité déterminée de chlorure de baryum, et le baryum en excès, mesuré par absorption atomique. La détermination des sulfates dans les plantes par émission de flamme est décrite par PINTA, (1970). Des méthodes de dosage par absorption atomique sont proposées pour les eaux et pour les plantes; ÉCREMENT (1970) recommande de mesurer l'absorption sur la raie d'ion 455,4 nm en flamme protoxyde d'azote-acétylène, du moins pour le dosage dans les eaux.

L'absorption atomique permet le dosage des sulfates en solution entre 5 et 60 μg SO_4^{--} /ml,

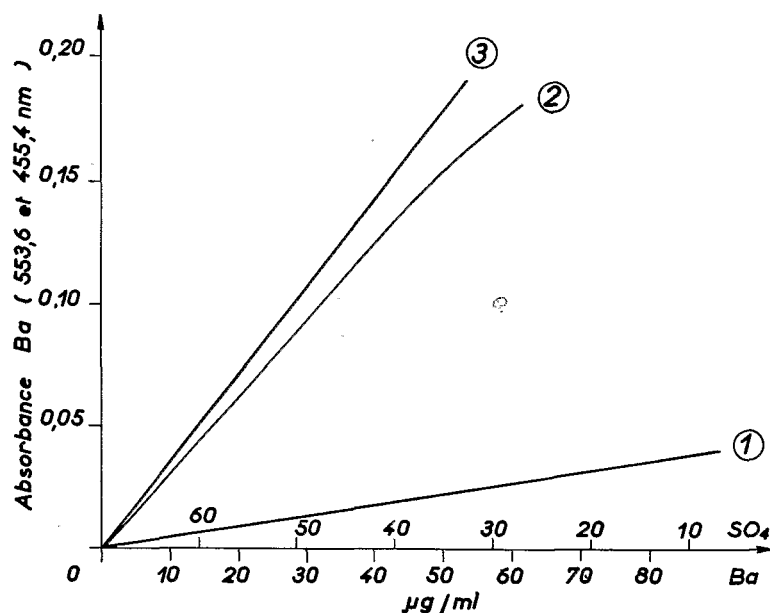


Fig. 7. — Dosage de sulfates, conditions d'absorption du baryum.

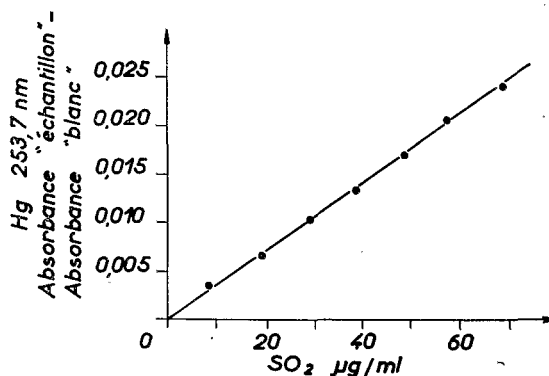
- 1 : raie 553,6 nm, solution HCl 1 %.
 2 : raie 553,6 nm, solution HCl 1 % + 5 000 µgK/ml(KCl).
 3 : raie 455,4 nm, solution HCl 1 %.

avec une teneur en baryum entre 0 et 100 µg/ml. La figure 7 résume les conditions d'étalonnage.

On peut également déterminer le baryum précipité après redissolution dans l'éthylène diamine tétracétate d'ammonium (E.D.T.A. NH_4).

ROSE et BOLTZ, (1969) proposent un dosage des sulfites et de l'anhydride sulfureux comportant une oxydation en sulfates, à l'eau oxygénée, une précipitation du sulfate de plomb à l'aide de perchlorate de plomb et un dosage du plomb en excès, par absorption de la raie Pb 283,3 nm en flamme air-acétylène. Il faut, pour une prise d'essai de 25 ml, entre 10 et 1 000 µg d'anhydride sulfureux et 6 mg de plomb (quantités totales).

JUNGREIS et ANAVI, (1969) donnent une méthode fondée sur la très haute stabilité du complexe $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$: l'addition d'ions SO_3^{2-} à une suspension d'oxyde mercurique provoque la solubilisation du mercure selon le complexe ci-dessus; la mesure de l'absorption atomique du mercure constitue un dosage des sulfites, entre 10 et 100 µg SO_2 /ml de solution analysée: dans une fiole jaugée de 10 ml on introduit 120 mg, d'oxyde de mercure HgO , la solution de sulfite (100 à 1 000 µg SO_2), le pH est amené à 11 avec un tampon pH 11; la solution est jaugée à 10 ml, agitée 1 heure, centrifugée et photométrée. On doit déduire l'absorption de l'essai à blanc (HgO + pH 11): (fig. 8). Les mesures sont faites sur la raie de mercure, 253,7 nm, en flamme air-acétylène.

Fig. 8. — Dosage de l'anhydride sulfureux sous forme $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$.

3.2. Chlorures.

Les chlorures sont précipités par une solution titrée de nitrate d'argent et l'excès d'argent est dosé. Il faut dans la solution à analyser entre 5 et 100 µg Cl/ml, soit une quantité d'argent initiale de 300 µg/ml. On peut encore solubiliser à l'ammoniaque le précipité de chlorure d'argent et doser l'argent.

3.3. Dosage des sucres.

L'ion cuivrique $\text{Cu} \text{ II}$ en solution alcaline est réduit par les sucres et précipité sous forme d'oxyde

cuvieux Cu_2O , on détermine après centrifugation le cuivre dans la solution (POTTER *et al.*, 1968). La gamme de dosage est entre 0,1 et 5 mg de dextrose par ml pour une teneur initiale de cuivre de 10 μg Cu/ml (fig. 9). L'atomisation est faite en flamme air-acétylène.

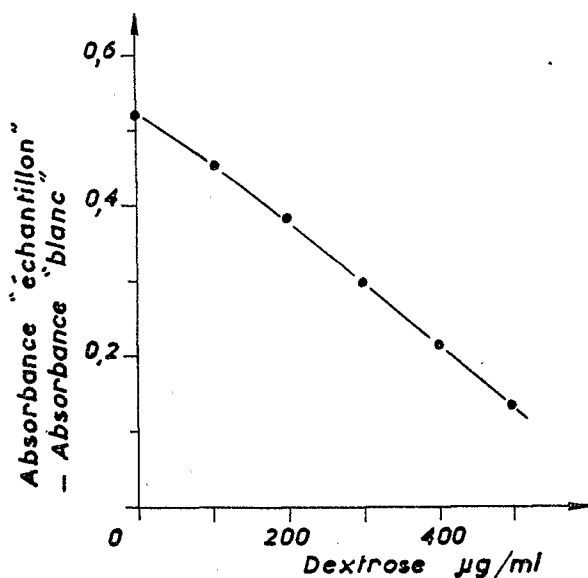


Fig. 9. — Dosage des sucres.

4. Formation de composés hétéropolaires: dosages des éléments phosphore, silicium, titane, vanadium, germanium, nobium, arsenic.

4.1. Principe général.

De nombreux ions se combinent avec le molybdate d'ammonium en solution en formant des composés hétéropolaires de composition chimique déterminée et extractibles dans certains solvants organiques. Après l'extraction sélective de l'élément dosé sous forme de molybdate, le molybdène est déterminé par absorption atomique.

Ainsi par exemple le silicium conduit au complexe $\text{NH}_4\text{SiO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$ qui renferme 12 atomes de molybdène pour un silicium: le rapport Mo/Si est de 41, ce qui permet donc le dosage d'un élément en quantité très supérieure: on peut attendre de ces méthodes un important gain de sensibilité; celle-ci est encore accrue lorsque l'on alimente la flamme directement avec l'extrait organique, elles permettent donc de doser à l'état de traces des éléments dont l'absorption directe est peu sensible ou inaccessible. La spécificité de ces méthodes dépend pour une grande part du solvant utilisé et des conditions d'extraction.

4.2. Phosphore et silicium.

Le dosage simultané de ces éléments est étudié par ZAUGG et KNOX, (1966), KIRBRIGHT *et al.*, (1967), HURFORD et BOLTZ, (1968)...

Le protocole de la méthode est le suivant (RAMAKRISHNA *et al.*, 1969): la solution de l'échantillon (10 ml) contenant jusqu'à 10 μg Si et 10 μg P sous forme de phosphate et de silicate est additionnée de 2 ml d'acide nitrique dilué, et 1 ml de molybdate d'ammonium à 10 %, le pH est amené à 0,7. De cette solution, l'acide phosphomolybdique est sélectivement extrait par agitation avec 10 ml d'acétate d'isobutyle; la phase aqueuse contient le silicium, la phase organique, l'acide phosphomolybdique. Le molybdène directement dosé dans cette solution constitue le dosage du phosphore; on utilise une flamme protoxyde d'azote-acétylène (Mo 313,2 nm). Un essai à blanc est effectué parallèlement. On détermine ainsi le phosphore à l'état de phosphate en solution contenant entre 0,2 et 10 $\mu\text{g/ml}$. La phase aqueuse est additionnée de 2 ml de citrate de sodium à 10 % (pH 3,2), et extraite par 10 ml de méthylisobutylcétone. La phase organique renferme la totalité du silicium sous forme d'acide silicomolybdique; le molybdène est déterminé comme ci-dessus et donne le dosage du silicium. Les concen-

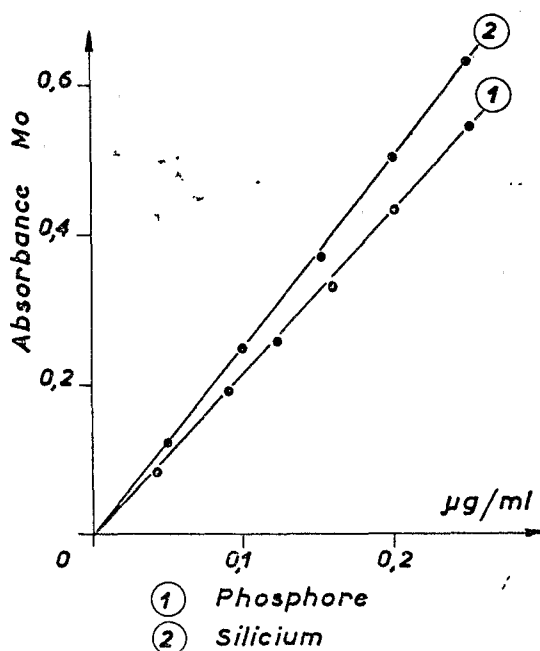


Fig. 10. — Dosage indirect du phosphore et du silicium (radiation Mo 313,2 nm).

1° Courbe d'étalonnage du phosphore: prise d'essai P, 0 à 25 μg . Si, 200 μg , volume final de solution: 10 ml.

2° Courbe d'étalonnage du silicium: prise d'essai Si, 0 à 25 $\mu\text{g/ml}$. P, 200 $\mu\text{g/ml}$, volume final: 10 ml (d'après KIRK-BRIGHT *et al.* 1968).

trations de silicium utiles sont entre 0,2 et 10 μg Si/ml. La figure 10 montre les courbes d'étalonnage obtenue à partir de solutions initiales contenant phosphore et silicium en présence. La méthode permet aussi le dosage de l'arsenic (voir paragraphe 47).

Dans une méthode proposée par HURFORD et BOLTZ (1968) l'acide phosphomolybdique est extrait au diéthyléther, puis remis en solution aqueuse alcaline; l'acide silicomolybdique est ensuite extrait par un mélange 5/1 diéthyléther-pentanol.

4.3. Titane.

Le titane donne avec l'acide molybdophosphorique un composé ternaire hétéropolaire molybdotitanophosphorique stable en solution acide et alcaline. Il contient les éléments Ti/P/Mo dans les rapports 1/1/12 (rapport pondéral Mo/Ti = 24) et est extractible dans l'acétate d'isobutyle à pH 1.

Le composé binaire molybdophosphorique qui se forme en même temps est sélectivement extrait par un mélange chloroforme-butanol (4/1 en volume). Les conditions de la méthode étudiée par KIRKBRIGHT *et al.*, (1969) sont les suivantes: la solution de l'échantillon contenant entre 10 et 50 μg de titane est additionnée de 10 ml d'une solution à 5 % d'alun potassique, 1 % de molybdate d'ammonium et 0,1098 p. mille de phosphate monopotassique (25 μg P/ml en milieu HCl 0,15 N (cette solution a été lavée préalablement au butanol), et extraite par trois fois 25 ml d'un mélange chloroforme-butanol; les phases organiques qui contiennent l'excès d'acide phosphomolybdique sont éliminées. La solution aqueuse est agitée avec 10 ml de butanol qui extraient le complexe au titane. Cette solution organique est lavée trois fois avec 10 ml d'acide chlorhydrique 0,1 N saturée de butanol puis analysée par absorption atomique pour mesurer le molybdène en flamme protoxyde d'azote-acétylène.

La méthode est sensible à 0,013 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de titane dans la solution analysée.

En dosage direct la sensibilité du titane est de 3 $\mu\text{g}/\text{ml}$, concentration donnant 1 % d'absorption.

Le niobium et le tantale perturbent le dosage.

4.4. Vanadium.

Le vanadium à déterminer doit être à la valence V, il est transformé en acide vanadomolybdophosphorique (11 Mo pour 1 V, rapport pondéral Mo/V = 20,6). Le complexe est extrait sélectivement en milieu ammoniacal par un mélange pentanol-diéthyléther (1/4), le molybdène est mesuré à 313 nm dans l'extrait organique en flamme air-acétylène réductrice (JAKUBIEC et BOLTZ, 1968).

4.5. Germanium.

Le germanium (IV) donne également un composé hétéropolaire germanomolybdique stable, extractible sélectivement par le mélange pentanol-diéthyléther (1/4); la phase organique séparée est traitée par un tampon ammoniacal de manière à détruire le complexe et amener en milieu aqueux les ions molybdiques correspondants. C'est finalement le molybdène dans cette dernière solution qui est mesuré par absorption atomique en flamme air-acétylène réductrice.

Le dosage direct du germanium est sensible à 15 μg Ge/ml, concentration donnant 1 % d'absorption; en flamme protoxyde d'azote-acétylène la présente méthode est sensible à 0,05 μg Ge/ml.

4.6. Niobium.

Le niobium donne un composé hétéropolaire ternaire molybdoniobiophosphorique (11 Mo pour 1 Nb, rapport pondéral Mo/Nb = 11,3) extractible en milieu acide (HCl 0,5 N) par le butanol: on doit au préalable extraire par l'acétate d'isoamyle, l'acide phosphomolybdique qui se forme en même temps.

La quantité utile de niobium est entre 5 et 50 μg . Le tantale ne perturbe pas le dosage (KIRKBRIGHT et SMITH et WEST, 1968).

4.7. Arsenic.

Le dosage de l'arsenic est possible dans des conditions semblables à celles décrites paragraphes 41-42 pour le dosage du phosphore et du silicium (RAMAKRISHNA *et al.*, 1969): l'échantillon contenant 5 μg As est préparé comme décrit dans cette méthode; après extraction de l'acide phosphomolybdique, la phase aqueuse résultante (contenant l'arsenic et le silicium) est extraite par 5 ml du mélange acétate d'éthyl-butanol (1/1) puis par 5 ml d'acétate d'isoamyle. Les phases organiques séparées sont lavées à l'acide nitrique à 1 % pour éliminer les traces de molybdate. Dans ces conditions 50 μg de Ge et Si ne gênent pas, le phosphore doit être séparé au départ.

5. Absorption moléculaire: dosage du soufre.

De nombreuses molécules se forment dans les flammes (oxydes, hydrures...) où elles présentent souvent des spectres d'émission intenses. Il est naturel de penser que ces molécules, si elles sont dans un état neutre (comparable à l'état atomique fondamental ou neutre) pourraient absorber les radiations qu'elles sont susceptibles d'émettre.

Actuellement la spectrométrie d'absorption moléculaire dans la flamme ne paraît pas avoir été étudiée de façon systématique. On a signalé maintes fois (ANGINO et BILLINGS, 1967) des perturbations causées sur l'absorption atomique de certaines raies de résonances (Cd, Co, Fe, Mn, Ni...) par des molécules absorbantes (alcalins, alcalino-terreux notamment, sous forme d'oxydes, hydroxydes, phosphates...) Il est donc naturel d'envisager une méthode de dosage basée sur l'absorption de molécules dans les flammes.

FUWA et VALLÉE (1969) ont montré que les bandes d'absorption du dioxyde de soufre dans la flamme, entre 200 et 300 nm sont exploitables au dosage du soufre dans les produits organiques si l'on utilise une flamme en « long tube » : (fig. 11). En particulier lorsque le panache de la flamme d'un brûleur à

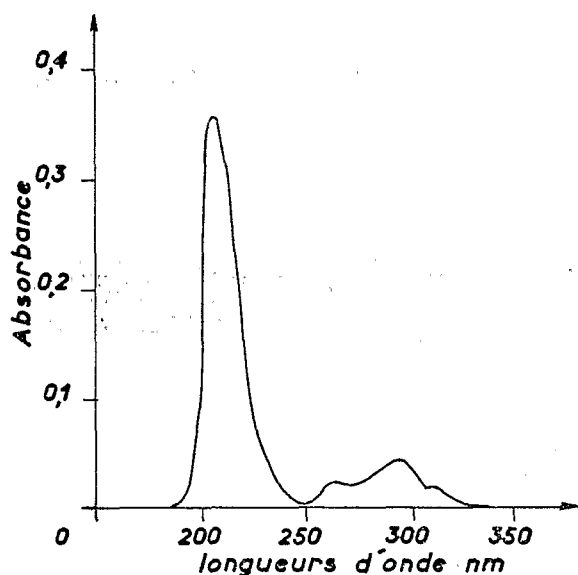


Fig. 11. — Spectre d'absorption moléculaire du dioxyde de soufre (SO_2) dans la flamme air-hydrogène (dans un tube Vycor de 273 cm de longueur).

injection totale air-hydrogène est dirigé dans un tube de 273 cm de longueur (parcours d'absorption) et alimenté avec une solution contenant 1 mg S/ml, on observe une intense bande d'absorption entre 200 et 210 nm, avec un maximum à 207 nm et présentant une absorbance relative de 0,37. Cette absorbance est étalonnée à partir de solution d'acide sulfurique contenant 10 à 1 000 μg S/ml. La source de rayonnement incident est une lampe à hydrogène classique. La méthode permet de déterminer avec suffisamment de précision le soufre dans les composés organiques en solution aqueuse: amino-acides, protéines, cystéine, méthionine, glutathione, ribonucléase... Un essai à blanc est nécessaire: on utilise

à cet effet, par exemple une solution de protéine exempte de soufre (serine).

Le sensibilité est 10 μg S/ml pour 1 % d'absorption.

6. Chélates.

De nombreuses substances organiques (chélates) solubles dans l'eau ou dans un solvant organique non miscible à l'eau forment avec les métaux des complexes non ioniques extractibles dans les solvants organiques; la quantité de métal extrait à partir du milieu aqueux est fonction de la quantité de chélate. La solution organique est nébulisée dans une flamme, et la mesure de l'absorption atomique du métal chélaté constitue un dosage du chélate. Il est également possible d'ajouter à la solution aqueuse de l'agent chélatant un excès de métal, d'extraire le chélate dans un solvant organique, et de doser par absorption atomique l'excès du métal dans la solution aqueuse initiale (CHRISTIAN et FELDMAN, 1968).

6.1. Les dithiocarbamates.

En particulier le dithiocarbamate de pyrrolidine et d'ammonium (APDC) est extractible sous forme de complexe cuivre ou cobalt à pH 3 dans la méthylisobutylcétone; la méthode est sensible puisqu'elle permet de déterminer des teneurs en APDC inférieures à 10^{-5} M dans la phase organique.

6.2. L'oxine (8-hydroxyquinoléine).

L'oxine est déterminée de la même façon par extraction du complexe oxine-cuivre en milieu acétate d'ammonium à pH 6,5 dans la méthylisobutylcétone ou l'acétate d'éthyle; la solution organique doit contenir 0 à $2 \cdot 10^{-5}$ M d'oxine: (fig. 12, courbe 1).

6.3. Certains agents chimiques tels que l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) réduisent l'extraction des chélates métalliques dans les solvants organiques; ceci résulte de la grande stabilité du de complexe (EDTA-métal). L'absorption atomique métal extrait est une mesure de l'agent masquant l'extraction. On détermine l'EDTA par extraction de l'oxinate de cuivre à pH 6,5; 4 ml de solution Cu 10^{-5} M et 1 ml d'oxine 10^{-4} M sont additionnés de quantités croissantes (0 à 2 ml) d'EDTA $2 \cdot 10^{-5}$ M puis extraits à la méthylisobutylcétone; la teneur en cuivre de la phase organique est inversement proportionnelle à la quantité d'EDTA: (fig. 12, courbe 2).

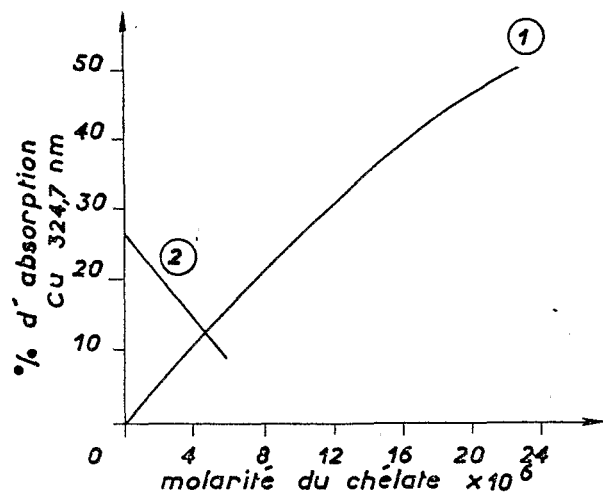


Fig. 12. — Dosage des chélates.

1 Oxine par extraction de l'oxinate de cuivre (II): $\text{Cu} = 2 \cdot 10^{-6} \text{M}$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} = 0,1 \text{M}$, oxine 0 à $20 \text{M} \cdot 10^{-6}$.

2 EDTA, comme agent masquant l'extraction de l'oxinate de cuivre: $\text{Cu} = 4 \cdot 10^{-6} \text{M}$, oxine $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} 0,1 \text{M}$, EDTA 0 à $4 \text{M} \cdot 10^{-6}$.

Les sulfures agissent de la même façon que l'EDTA.

7. Acides et anions minéraux ou organiques donnant des complexes métalliques avec certains chélates.

7.1. L'acide nitrique (KUMAMARU *et al.*; 1966), l'acide phtalique (KUMAMARU *et al.*, 1968) donnent des complexes avec le chélate néocuproïne-cuivre (I) extractibles quantitativement dans la méthyliso butylcétone: il y a proportionnalité entre l'absorbance du cuivre et l'acide phtalique qui peut ainsi être dosé à partir de solution aqueuse $4 \cdot 10^{-6}$ à $4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ en acide phtalique.

Les perchlorates ($0,2$ à $6 \mu\text{g ClO}_4^-/\text{ml}$) sont déterminés indirectement par absorption atomique du cuivre, après formation d'un complexe stable avec la néocuproïne et le cuivre (I), extractible à l'acétate d'éthyle (COLLISON et BOLTZ, 1968): (fig. 13.)

7.2. Les thiocyanates forment avec la pyridine et le cuivre (II) un complexe: $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{SCN})_2$ extractible par le chloroforme; il convient pour mesurer convenablement l'absorption atomique du cuivre d'évaporer le chloroforme et de reprendre le résidu par l'acétate d'éthyle (DANCHIK et BOLTZ, 1968).

7.3. Les iodures forment avec la 1,10-phénanthroline en présence d'ions cadmium un complexe stable extractible sélectivement par le nitrobenzène; l'absorption atomique du cadmium est mesurée à $228,8 \text{nm}$ (YAMAMOTO *et al.*, 1968).

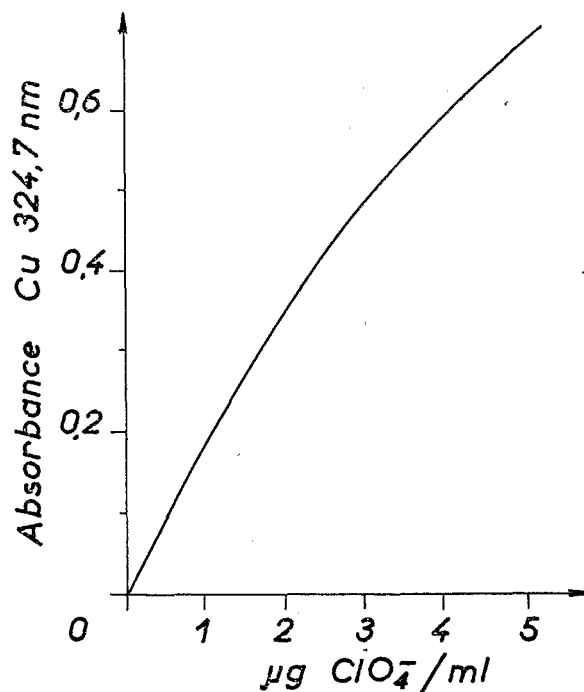


Fig. 13. — Dosage de l'acide perchlorique sous forme de complexe perchlorato-néocuproïne cuivre (I) dans l'acétate d'éthyle.

8. Agents réducteurs ou oxydants: iodures, iodates.

L'ion chrome en solution acide est extractible par la méthylisobutylcétone à l'état hexavalent: on prépare une série de solutions (5 ml) dans un milieu $\text{HCl } 3 \text{N}$ de manière à avoir $\text{Cr (VI)} 2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ($6 \cdot 10^{-4} \text{N}$), et des quantités croissantes d'iodures (réducteur): 0 à 10^{-3}M . Ces solutions sont extraites par agitation avec 5 ml de méthylisobutylcétone: l'absorption atomique du chrome extrait, mesurée en pour cent d'absorption, est linéaire et inversement proportionnelle aux iodures (CHRISTIAN et FELDMAN, 1968): (fig. 14, courbe 1). Sur un principe inverse on détermine les iodates par oxydation du fer (Fe II) suivie d'une extraction en milieu chlorhydrique 9N par l'éther: on prépare une série de solutions de 10 ml de manière à avoir dans un milieu $\text{H } 9 \text{ClN}$, le fer Fe (II), $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$, les iodates à des concentrations croissantes de 0 à 10^{-4}M . Ces solutions sont extraites à l'éther qui solubilise le fer Fe (III) et laisse le fer (II) dans la phase aqueuse. L'absorption atomique de la solution étherée, exprimée en pour cent d'absorption, augmente logarithmiquement avec la quantité d'iodates (fig. 14 et courbe 2). Il est important d'utiliser une eau débarrassée de toute trace d'air pour barbotage d'azote.

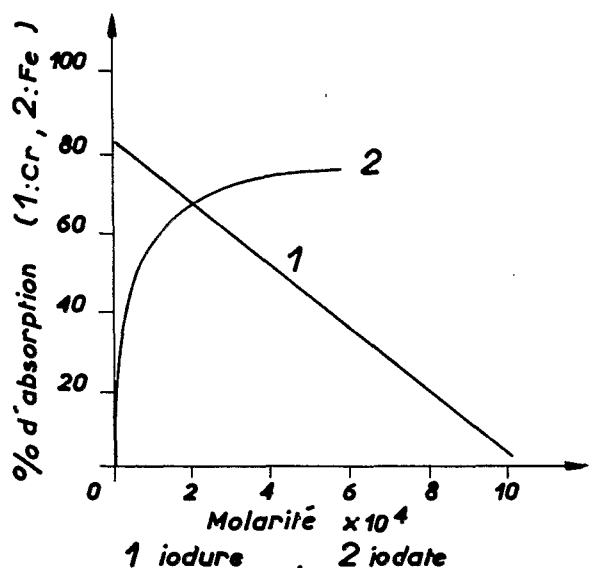


Fig. 14. — Dosage des iodures et iodates.

1° Action des iodures sur l'extraction de Cr(VI) dans la MIBC.

2° Action des iodates sur l'oxydation de Fe II et extraction de Fe III dans le diéthyléther.

Ces méthodes permettent le dosage des iodures et des iodates aux concentrations suivantes :

Iodures : 10 à 100 μg I/ml;

Iodates : 1 à 4 μg I/ml.

Les dosages sont perturbés par la présence de réducteurs ou d'oxydants.

BIBLIOGRAPHIE

- E. E. ANGINO et G. K. BILLINGS, (1967), *Atomic absorption in geology*, Ed. Elsevier, New York.
- A. M. BOND, T. A. O'DONNELL, (1968), Determination of fluoride by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* (40) n° 3, pp. 560-563.
- A. M. BOND, J. B. WILLIS, (1968), Enhancement of zirconium atomic absorption by nitrogen containing compounds and its use in the determination of ammonia, *Anal. Chem.*, (40) pp. 2087-2090.
- G. D. CHRISTIAN et F. J. FELDMAN, (1968), Determination of Nonmetals by atomic Absorption Spectrophotometry, *Anal. Chim. Acta* (40), n° 2, pp. 173-179.
- W. J. COLLINSON et D. F. BOLTZ, (1968), Indirect spectrophotometry and atomic absorption spectrometric methods for determination of perchlorate, *Anal. Chem.*, (40), n° 12, pp. 1896-1899.
- R. S. DANCIK et B. F. BOLZ, (1968), Indirect spectrophotometric and atomic absorption spectrometric methods for determination of thiocyanate, *Anal. Chem.*, (40), n° 14, pp. 2215-2216.
- R. S. DANCIK et D. F. BOLTZ, (1968), Indirect atomic absorption spectrometric method for the determination of arsenic, *Anal. Letters U.S.A.* (1), n° 14, pp. 901-906.
- R. S. DANCIK, D. F. BOLTZ et L. G. HARGIS, (1968), Indirect atomic absorption spectrometric methods for the determination of thallium and ammonia, *Anal. Letters U.S.A.* (1), n° 4, pp. 891-900.
- F. ECREMENT, (1970), Communication personnelle.
- K. FUWA et B. L. VALLÉE, (1969), Molecular flame absorption spectrometry for sulfur, *Anal. Chem.*, (41), n° 1, pp. 188-190.
- T. R. HURFORD et D. F. BOLTZ, (1968), Indirect atomic absorption spectrometric method for determination of phosphorus and silicon by heteropoly chemistry of molybdate, *Anal. Chem.* (40), n° 2 pp. 379-382.
- R. J. JAKUBIEC et D. F. BOLTZ, (1968), Indirect determination of vanadium by atomic absorption spectrometry, *Anal. Letters U.S.A.*, (1), n° 6, pp. 347-354.
- R. JAKUBIEC et D. F. BOLTZ, (1969), An absorption spectrometric study of molybdeno germanic acid. Methods for the determination of germanium, *Anal. Chem.* (41), n° 1, pp. 78-81.
- F. JUNGREIS et Z. ANAVI, (1969), Determination of sulphite ion or sulphur dioxide by atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* (45), n° 1, pp. 190-192.
- G. F. KIRKBRIGHT, A. M. SMITH et T. S. WEST, (1967), An indirect sequential determination of phosphorus and silicon by atomic absorption spectrophotometry, *Analyst* (92), n° 1096, pp. 411-416.
- G. F. KIRKBRIGHT, A. M. SMITH et T. S. WEST, (1968), An indirect amplification procedure for the determination of niobium by atomic absorption spectroscopy. *Analyst* (93), n° 1106, pp. 292-297.
- G. F. KIRKBRIGHT, A. M. SMITH, T. S. WEST et R. WOOD, 1969, An indirect amplification procedure for the determination of titanium by atomic absorption spectroscopy, *Analyst* (94), n° 1122, pp. 755-759.
- T. KUMAMARU, (1968), A new application of atomic absorption spectrophotometry. Determination of phthalic acid by solvent extraction with neocuproine-copper (I) chelate, *Anal. Chim. Acta* (43), pp. 19-25.
- T. KUMAMARU, E. TOA, N. OKAMOTO and Y. YAMAMOTO, (1965), A new method for the determination of nitrate ions by atomic absorption spectrophotometry, *Bull. Chem. Soc. Japan*, (38) n° 12, p. 2204.
- M. PINTA, (1970), Agricultural applications of flame photometry. Dans le livre *Analytical Flame Spectroscopy*, par MAVRODINEAU. Pays-Bas, Ed. Centrex.
- A. L. POTTER, E. D. DUCAY et R. M. MCCREARY, (1968), Determination of sugar in plant materials: measurement of unreduced copper by atomic absorption spectrometry, *Jour. A.O.A.C.*, (51), pp. 748-750.
- J. V. RAMAKRISHNA, J. W. ROBINSON et P. W. WEST, (1969), Determination of phosphorus, arsenic, silicon by atomic absorption spectrometry of molybdenum heteropoly acids, *Anal. Chim. Acta* (45), pp. 43-49.
- S. A. ROSE et D. F. BOLTZ, (1969), The indirect determination of sulfur dioxide by atomic absorption spectrometry after precipitation of lead sulfate, *Anal. Chim. Acta* (44), pp. 239-241.
- K. C. SINGHAL, A. C. BANERJI et B. K. BANERJEE, (1968), Indirect method of estimation of phosphorus by atomic absorption spectrophotometry, *Technology, India* (5), n° 2, pp. 117-119.
- Y. YAMAMOTO, T. KUMAMARU, Y. MAYASHI et T. OTANI, (1968), Dosage de très petites quantités d'I⁻ par spectrophotométrie d'absorption atomique avec Cd comme source lumineuse (en japonais), *Japan Analyst* (17), n° 1, pp. 92-93.
- W. S. ZAUGG et R. J. KNOX, (1966), Indirect determination of inorganic phosphate by atomic absorption spectrophotometric determination of molybdenum, *Anal. Chem.* (38), n° 12 pp. 1759-1760.